

Methoden- und Basissatzabhängigkeit von Dichtefunktional- und Post-Hartree-Fock *ab initio* Methoden zur Berechnung und Vorhersage genauer Gleichgewichtsabstände in organischen Molekülen sowie die Einführung eines energetischen Klassifizierungsschemas für organische Verbindungsklassen homologer Funktionalitäten auf quantenchemischer Grundlage.

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2002

vorgelegt von

Alexander Neugebauer

Tag der mündlichen Prüfung: 05.12.2002

Dekan: Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Häfelinger

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Ch. Ochsenfeld

3. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Springborg, Universität des Saarlandes

Für Heidi

In conclusion, I would like to emphasize my belief that the era of computing chemists, when hundreds if not thousands of chemists will go to the computing machine instead of the laboratory, for increasingly many facets of chemical information, is already at hand.

Robert S. Mulliken, at the end of his Nobel address in 1966

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Häfelinger angefertigt.

Mein Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Günter Häfelinger für die interessante Aufgabenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und das große Interesse am Fortgang der Arbeit.

Ebenfalls sei ihm gedankt für die ausgezeichnete Betreuung und die Motivation zu mancher Publikation.

Herrn Prof. Dr. Ch. Ochsenfeld danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Meinen Kollegen im Arbeitskreis Häfelinger und allen anderen, die mir unterstützend zur Seite standen, ein herzliches Dankeschön. Insbesondere sei Herrn Dr. T. Handel und Herrn Dipl.-Chem. F. Dietrich für die vielen fruchtbaren Diskussionen gedankt.

Meinen Eltern, Geschwistern und meiner Oma danke ich ganz herzlich für die fortwährende Unterstützung und Hilfe.

H. Brand danke ich für das sorgfältige Korrekturlesen der Arbeit. Ebenfalls sei ihr gedankt, daß sie mir immer zur Seite gestanden hat.

Ergebnisse der Dissertation wurden in folgenden vier Publikationen veröffentlicht:

1. Alexander Neugebauer und Günter Häfelinger; *How accurately can we calculate molecular CH and CC r_e distances by DFT methods? Dependence on basis sets and functionals, estimations of experimentally inaccessible r_e distances and distance-dependent scaling factors for approximations of triple-zeta quality* J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **578**, 229 (2002).
2. Alexander Neugebauer und Günter Häfelinger; *Reliability of ab initio (HF, post HF and DFT) methods and basis set dependencies for accurate prediction of equilibrium r_e distances of CO bond lengths* J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **585**, 35 (2002).
3. Alexander Neugebauer und Günter Häfelinger; *Classifications of families of homologous organic compounds based on energy by means of ab initio HF, MP2 and DFT optimizations* J. Phys. Org. Chem. **15(10)**, 677 (2002).
4. Alexander Neugebauer und Günter Häfelinger; *Application of Dunning basis set extrapolations derived by post Hartree-Fock ab initio methods for evaluations of highly reliable CC, CH, CO and CN distances from one reference equation. Prediction of unknown r_e distances of methanol, methylamine and methylenimine* J. Phys. Org. Chem. (2002) zur Publikation eingereicht.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Zielsetzung	1
1 Theoretischer Teil	2
1.1 Die Schrödinger-Gleichung	2
1.2 Die Born–Oppenheimer Näherung	3
1.3 Die SCF–Prozedur und das Hartree–Fock Verfahren	4
1.4 Dichtefunktionaltheorie	7
1.4.1 Grundlegende Idee der Dichtefunktionaltheorie	7
1.4.2 Elektronendichte	7
1.4.3 Hohenberg–Kohn–Theoreme	8
1.4.4 Kohn–Sham–Ansatz	9
1.4.5 Local Density Approximation (LDA)	10
1.4.6 Generalized Gradient Approximation (GGA)	11
1.4.7 Hybridfunktionale	11
1.5 Störungstheorie	12
1.6 Coupled–Cluster Theorie	13
1.7 Basissätze	14
1.8 Gradientenmethoden und Geometrieoptimierung	16
1.8.1 Newton–Raphson Methoden	17
1.9 Statistische Methoden	18
2 Verwendete Rechenmethoden und Basissätze	20
2.1 Geometrie- und Energiestudien	20
2.1.1 Verwendete Methoden	20
2.1.2 Verwendete Basissätze	20
2.2 Klassifizierungsstudien	21
2.2.1 Verwendete Methoden	21
2.2.2 Verwendete Basissätze	22
3 Berechnungsergebnisse und Diskussion	23
3.1 Genaue Berechnung und Vorhersage von Gleichgewichtsabständen or- ganischer Moleküle	23
3.1.1 Einführung	23

3.1.2	Genauigkeit der Berechnung mit Dichtefunktionalmethoden	27
3.1.2.1	CC-Bindungsabstände	32
3.1.2.1.1	Fehlerstatistik	32
3.1.2.1.2	Korrelationsstatistik	35
3.1.2.1.3	Bestimmung der besten Methode/Basissatz- Kombination	39
3.1.2.2	CH-Bindungsabstände	42
3.1.2.2.1	Fehlerstatistik	42
3.1.2.2.2	Korrelationsstatistik	45
3.1.2.2.3	Bestimmung der besten Methode/Basissatz- Kombination	48
3.1.2.3	CO-Bindungsabstände	51
3.1.2.3.1	Fehlerstatistik	51
3.1.2.3.2	Korrelationsstatistik	52
3.1.2.3.3	Bestimmung der besten Methode/Basissatz- Kombination	55
3.1.3	Vorhersage von Gleichgewichtsabständen aus der Regressions- statistik	59
3.1.4	Abstandsabhängige Skalierungsfaktoren zur Approximation von Abständen höherer Basissätze	64
3.1.4.1	Herleitung der abstandsabhängigen Skalierungsfak- toren	65
3.1.4.2	Anwendung auf kleine organische Moleküle	66
3.1.4.3	Anwendung auf größere Moleküle	70
3.1.4.4	Anwendung auf anspruchsvolle Testfälle	76
3.1.4.5	Energieapproximation	79
3.1.5	Referenzmodell zur Vorhersage von Gleichgewichtsabständen	81
3.1.5.1	Einführung	81
3.1.5.2	Bestimmung des Referenzmodells	81
3.1.5.3	Einfluß der <i>Core</i> -Elektronenkorrelation	91
3.1.5.4	Vorhersage der Gleichgewichtsabstände für Metha- nol (32), Methylamin (48) und Methylenimin (49)	93

3.1.5.5	Kopplung des Referenzmodells an kostengünstige Dichtefunktionalberechnungen	97
3.2	Klassifizierung organischer Verbindungen mit quantenmechanischen und statistischen Methoden	99
3.2.1	Einführung und energetische Klassifizierung	99
3.2.1.1	Klassifizierung organischer Verbindungen homologer Reihen auf Grundlage der Gesamtenergie	103
3.2.1.2	Ionische Systeme	115
3.2.1.3	Verhalten der Gesamtenergie pro Elektron	120
3.2.1.4	Aufteilung der Gesamtenergie in Teilenergien	122
3.2.1.5	Vorhersage von Gesamtenergien	129
3.2.1.6	Isomerie organischer Moleküle	131
3.2.1.7	Vorhersage von Atomisierungsenergien	132
3.2.1.8	Bestimmung experimenteller Klassifizierungsparameter	135
3.2.2	Theoretische Betrachtungen des energiebasierten Klassifizierungsschemas	138
3.2.2.1	Einführung	138
3.2.2.2	Das Modell der unabhängigen Teilchen	140
3.2.3	Klassifizierung organischer Verbindungen homologer Reihen auf Grundlage der Elektronendichte	142
3.2.3.1	Einleitung	142
3.2.3.2	Klassifizierungsmodell	143
4	Zusammenfassung	147
4.1	Berechnung und Vorhersage von Gleichgewichtsabständen organischer Moleküle	147
4.2	Klassifizierung organischer Verbindungen	148
5	Anhänge (numerische Detailangaben)	150
5.1	Anhang A: Genaue Berechnung und Vorhersage von Gleichgewichtsabständen	150
5.1.1	A.1: Trainingsatz-Moleküle 1 bis 13	150

5.1.2	A.2: Gesamtenergien und Basissatzlimits	157
5.2	Anhang B: Klassifizierung organischer Verbindungen	159
5.2.1	B.1: Gesamtenergien für das energiebasierte Klassifizierungs- schema	159
5.2.2	B.2: Statistischer Parameter <i>esd</i> für das energiebasierte Klas- sifizierungsschema	166
5.3	Anhang C: Index der Verbindungszuordnungen und Strukturformeln .	168
	Literatur	169

Einleitung und Zielsetzungen

Diese Arbeit behandelt zwei Schwerpunkte:

1. Es wird untersucht, wie genau Gleichgewichtsabstände organischer Moleküle mit modernen *ab initio* Methoden bestimmt werden können. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf Dichtefunktionalberechnungen aber auch auf post Hartree–Fock Berechnungen. Es werden mehrere Verfahren entwickelt und es wird getestet, mit welchen genauen Vorhersagen von Gleichgewichtsabständen organischer Moleküle erhalten werden können. Die genaue Vorhersage von Gleichgewichtsabständen mit theoretischen Verfahren ist von großer Wichtigkeit, da experimentell nur sehr kleine organische Systeme zugänglich sind. Deshalb setzt sich diese Arbeit das Ziel, auch für größere organische Moleküle (wie z. B. Vitamin A), zuverlässige Näherungen für Gleichgewichtsabstände bestimmen zu können.
2. Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit den Grundprinzipien der Organischen Chemie. Es werden zwei Klassifizierungsmöglichkeiten organischer Verbindungen, die homologen Reihen angehören, auf quantenchemischer Grundlage vorgestellt und so der intuitiven Einteilung der organischen Verbindungen in homologe Reihen, Stoffklassen und funktionelle Gruppen eine theoretische Grundlage gegeben. Als quantenmechanische Ausgangsgrößen wurden hierzu die Gesamtenergie und die Dichtematrizen einzelner, isolierter Moleküle verwendet.

1 Theoretischer Teil

1.1 Die Schrödingergleichung

Jedes beliebige chemische System wird durch eine Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t)$ beschrieben, die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung¹ (Gl. 1) ist. \mathbf{x}_i sind die Koordinaten des Teilchens i (Elektronen und Kerne inklusive Spin) und t bedeutet die Zeit.

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

\hat{H} wird als Hamiltonoperator bezeichnet, der sich aus den Operatoren für kinetische und potentielle Energie zusammensetzt:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2)$$

Setzt man voraus, daß das Potential \hat{V} zeitunabhängig ist, so läßt sich Gl. 1 in einen zeitabhängigen und einen zeitunabhängigen Teil separieren. Den zeitunabhängigen Teil (Gl. 3) nennt man zeitunabhängige Schrödingergleichung, welche die zentrale Gleichung der Quantenchemie darstellt.

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{R}) \cdot \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (3)$$

\mathbf{R} bezeichnet den Kernpositionsvektor während \mathbf{r} für den Elektronenpositionsvektor steht. Der Hamiltonoperator \hat{H} ist in atomaren Einheiten gegeben zu:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4)$$

Hierbei bedeutet

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ r_{iA} &= |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A| \\ r_{ij} &= |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \\ R_{AB} &= |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B| \end{aligned}$$

sowie M die Zahl der Kerne (Atome), N die Zahl der Elektronen, Z die Kernladung, E der Eigenwert von \hat{H} und Ψ die Wellenfunktion, die die Eigenfunktion von \hat{H} darstellt.

1.2 Die Born–Oppenheimer Näherung

Das grundlegende Problem bei der Lösung der Schrödinger–Gleichung ist, daß selbst das einfachste Molekül, H_2^+ , aus drei Teilchen besteht und damit eine analytische Lösung nicht möglich ist. Um diesem Problem zu begegnen, wird die Born–Oppenheimer Näherung² eingeführt. Hierbei wird die Elektronenbewegung aufgrund der viel kleineren Masse des Elektrons gegenüber der Masse der Kernteilchen (Protonen, Neutronen) von der Kernbewegung separiert. Die Kerne werden als fix betrachtet und die Schrödingergleichung wird für die Elektronen im statischen Feld des Kerns im Rahmen einer bestimmten Kernanordnung gelöst. Löst man die Schrödingergleichung für alle möglichen Kernanordnungen, so resultiert die molekulare Energiepotentialhyperfläche eines polyatomaren Moleküls. Die Gleichgewichtskonformation dieses Moleküls entspricht dem energieniedrigsten Punkt (globales Minimum, stationärer Punkt) auf der Hyperfläche. Minima stellen stabile Strukturen des betrachteten Moleküls dar.

Die Vernachlässigung der Kernbewegung gegenüber der Elektronenbewegung führt ausgehend von Gl. 4 zum elektronischen Hamiltonoperator:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

Mit \hat{H}_{el} ergibt sich die elektronische Schrödingergleichung zu

$$\hat{H}_{el} \cdot \Psi_{el} = E_{el} \cdot \Psi_{el} \quad (6)$$

E_{el} ist der Eigenwert von \hat{H}_{el} und beschreibt die elektronische Gesamtenergie für die Bewegung der Elektronen für eine fixierte Kernanordnung. Die Gesamtenergie geht aus der Addition der elektronischen Gesamtenergie mit der Kern–Kern Abstoßungsenergie (letzter Term in Gl. 4) hervor:

$$E_{Gesamt} = E_{el} + E_{Kern-Kern} \quad (7)$$

Löst man das Eigenwertproblem der elektronischen Schrödingergleichung, so erhält man einen Satz von Eigenfunktionen Ψ_n mit den zugehörigen Eigenwerten E_n :

$$\begin{array}{cccc} \Psi_0 & \Psi_1 & \Psi_2 & \dots \\ E_0 \leq & E_1 \leq & E_2 \leq & \dots \end{array}$$

Der niedrigste Eigenwert E_0 mit der zugehörigen Eigenfunktion Ψ_0 (Grundzustandswellenfunktion) korrespondiert mit der Grundzustandsenergie des Moleküls.

Das Eigenwertproblem der elektronischen Schrödingergleichung ist jedoch extrem schwer zu lösen und in der Praxis ist man auf Näherungslösungen angewiesen.

1.3 Die SCF–Prozedur und das Hartree–Fock Verfahren

Als Näherung zur Lösung des Eigenwertproblems der elektronischen Schrödingergleichung wird zunächst angenommen, daß sich die Elektronen unabhängig voneinander (ohne Wechselwirkung) bewegen. Jedes Elektron bewege sich innerhalb eines mittleren Feldes aller anderen Elektronen. Wird sicher gestellt, daß die Wellenfunktion antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der ununterscheidbaren Elektronen ist (Pauli–Prinzip), so erhält man die Wellenfunktion in Form einer Slaterdeterminanten:^{3,4}

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_3(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_3(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \chi_3(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

Hierbei bedeuten χ_i die Spinorbitale

$$\chi_i = \psi_i \cdot s \quad (9)$$

wobei ψ_i für die Molekülorbitale und s für die Spinfunktion (α oder β) steht.

Man erhält einen optimalen Satz von Molekülorbitalen durch variationelle Minimierung der Energie (Variationsprinzip). Dieser Ansatz wird als „self-consistent field“ oder SCF Approximation des Vielteilchenproblems bezeichnet. Der Archetyp der SCF–Methoden ist die Hartree–Fock (HF) Näherung. Die SCF Methode wird aber auch in der Kohn–Sham Dichtefunktionaltheorie⁵ (KS DFT) verwendet. Alle SCF Methoden führen zu Gleichungen der Form

$$\hat{f}(i) \cdot \chi(\mathbf{x}_i) = \epsilon \cdot \chi(\mathbf{x}_i) \quad (10)$$

welche wieder ein Eigenwertproblem darstellen. $\hat{f}(i)$ bedeutet den Fock–Operator des i . Elektrons und ist gegeben zu

$$\hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \hat{g}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \hat{g}(i). \quad (11)$$

\mathbf{x}_i bedeuten die Spin- und Ortskoordinaten des i . Elektrons, χ die Spinorbitale und $\hat{g}(i)$ das mittlere Potential, das die Wechselwirkung des Elektrons i mit den übrigen $N-1$ Elektronen beschreibt.

$$\hat{g}(i) = \sum_l^{bes} [\hat{j}_l(i) - \hat{k}_l(i)] \quad (12)$$

Die Summe l läuft über alle in der Slaterdeterminanten besetzten Spinorbitale. $\hat{j}_l(i)$ und $\hat{k}_l(i)$ sind der Coulomb- bzw. Austauschoperator. Die entsprechenden Erwartungswerte sind die Coulombintegrale bzw. die Austauschintegrale.

Zur approximativen Lösung der elektronischen Schrödingergleichung führt man nun eine 2. Näherung, die Einführung einer endlichen Atomorbitalbasis, ein. Bei diesem Ansatz werden Atomorbitale ϕ_μ linear zu Molekülorbitalen ψ_i kombiniert (*linear combination of atomic orbitals*, LCAO-Ansatz). Ein allgemeiner LCAO-Ansatz ist gegeben durch

$$\psi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \phi_\mu. \quad (13)$$

ψ_i sind die Molekülorbitale inklusive der Spinkomponenten, $c_{\mu i}$ die MO-Expansionskoeffizienten und ϕ_μ die Atomorbitale. Damit wird Gl. 10 unter Spineliminierung zu

$$\mathbf{FC} = \epsilon \mathbf{SC} \quad (14)$$

Gl. 14 wird als Roothaan-Hall Gleichung^{7,8} bezeichnet, wobei \mathbf{F} die Fock-Matrix in AO-Basis mit den Matrixelementen

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\rho\nu) \right] \quad (15)$$

bedeuten, \mathbf{C} die quadratische Molekülorbitalkoeffizientenmatrix, \mathbf{S} die Überlappungsmatrix mit den Elementen

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (16)$$

und ϵ die Diagonalmatrix der Orbitalenergien ϵ_n . $D_{\rho\sigma}$ in Gl. 15 sind die Matrixelemente der Dichtematrix erster Ordnung \mathbf{D} . $h_{\mu\nu}$ und $(\mu\nu|\rho\sigma)$ bzw. $(\mu\sigma|\rho\nu)$ in Gl. 15 sind die Ein- und Zweielektronenintegrale in AO-Basis. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß für Zweielektronenintegrale zwei verschiedene

Schreibweisen existieren:

$$(ij|kl) = (\psi_i\psi_j|\psi_k\psi_l) = \int \psi_i(1)^*\psi_j(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_k(2)^*\psi_l(2)d\tau \quad (17)$$

$$\langle ik|jl \rangle = \langle \psi_i\psi_k|\psi_j\psi_l \rangle = \int \psi_i(1)^*\psi_k(2)^*\frac{1}{r_{12}}\psi_j(1)\psi_l(2)d\tau \quad (18)$$

$$(ij|kl) = \langle ik|jl \rangle \quad (19)$$

Führt man in der Slaterdeterminanten separate Ortsorbitale für α - und β -Spin ein (*unrestricted* Fall), so führt dies zu den Pople–Nesbet Gleichungen⁹ anstelle der Roothaan–Hall Gleichung:

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \epsilon^\alpha \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \quad (20)$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \epsilon^\beta \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \quad (21)$$

Löst man die Matrix–Eigenwertgleichung (Gl. 14), so erhält man die *restricted*, finite Basis Hartree–Fock Approximation. Diese Approximation vernachlässigt von Natur aus die unmittelbaren Elektron–Elektron Korrelationen, welche durch die SCF Prozedur herausgemittelt werden.

Zu Beginn der SCF Prozedur wird ein „*guess*“ für die MO–Koeffizienten ermittelt (meist unter Verwendung semiempirischer– oder Kraftfeldmethoden). Davon ausgehend kann ein mittleres Feld, welches von jedem Elektron gesehen wird, berechnet werden. Einen neuen Satz von MO–Koeffizienten erhält man durch Lösen der Roothaan–Hall^{7,8} oder Pople–Nesbet⁹ Eigenwertgleichungen. Da die Koeffizientenmatrix selbst von der Fock–Matrix abhängt, muß ein iteratives Lösungsverfahren verwendet werden. Ändert sich die Koeffizientenmatrix von Iteration zu Iteration nicht mehr, so ist Selbstkonsistenz erreicht und das Rechenverfahren ist damit beendet.

Die HF–Approximation liefert im wesentlichen Ergebnisse qualitativer Genauigkeit. Sie ist im allgemeinen den Dichtefunktionalmethoden unterlegen was die Genauigkeit betrifft, ist aber trotzdem ein wertvolles Werkzeug für den Quantenchemiker. Für die Organische Chemie sind HF–Strukturberechnungen durchaus brauchbar.

1.4 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) hat gegenüber der HF und den post HF Methoden, die später behandelt werden, einige Vorteile aber auch Nachteile. Einige wichtige Merkmale der DFT–Theorie sind:

- Genauer *first-principle* Ansatz
- Nahezu 90 % aller quantenchemischen Berechnungen sind heute DFT–Berechnungen
- Indirekte Berücksichtigung der Elektronenkorrelation
- DFT Berechnungen liefern bewährte chemische Genauigkeit
- Relativ billig (im Vergleich zu post HF Berechnungen)
- Nutzbar für Moleküle mit 100 oder mehr Atomen.
- DFT ist eine Grundzustandstheorie basierend auf der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$
- Die DFT Theorie ist nicht vollständig, weil das exakte Austausch–Korrelationsfunktional bislang fehlt.

Eine ausführliche Einführung in die Dichtefunktionaltheorie kann Ref. 10 entnommen werden.

1.4.1 Grundlegende Idee der Dichtefunktionaltheorie

Die grundlegende Idee der DFT–Theorie ist, daß die Energie eines elektronischen Systems in Termen der Elektronenwahrscheinlichkeitsdichte ρ geschrieben werden kann. Die elektronische Energie E ist ein Funktional der Elektronendichte, bezeichnet als $E[\rho]$.

1.4.2 Elektronendichte

Die fundamentale Größe der Dichtefunktionaltheorie ist die Elektronendichte, welche zu

$$\rho(\mathbf{r}) = N \cdot \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{s}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (22)$$

gegeben ist. Die Elektronendichte bestimmt die Wahrscheinlichkeit eines der N Elektronen im Volumenelement $d\mathbf{r}_1$ mit willkürlichem Spin zu finden. Das Integral selbst repräsentiert die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Elektron im Volumenelement $d\mathbf{r}_1$ zu finden. Da die Elektronen ununterscheidbar sind, ist die Wahrscheinlichkeit irgendein Elektron in diesem Volumenelement zu finden, N mal die Wahrscheinlichkeit eines einzelnen bestimmten Elektrons. Eine wichtige Eigenschaft der Elektronendichte ist, daß sie im Unendlichen verschwinden muß. Integriert man über alle Raumkoordinaten, so erhält man die Gesamtzahl der Elektronen N :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (23)$$

1.4.3 Hohenberg–Kohn–Theoreme

1. Hohenberg–Kohn Theorem

Das erste Hohenberg–Kohn Theorem¹¹ beinhaltet den Beweis für den fundamentalen Zusammenhang zwischen der Elektronendichte und der Grundzustandsenergie eines chemischen Systems. Der Beweis wurde 1964 von Hohenberg und Kohn¹¹ geführt. Es besagt, daß das externe Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ bis auf eine additive Konstante ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ist. Da wiederum $V_{ext}(\mathbf{r})$ \hat{H} fixiert, ist die Vielteilchen–Grundzustandsenergie ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte.

2. Hohenberg–Kohn Theorem

Das zweite Hohenberg–Kohn Theorem¹¹ besagt, daß das Funktional, welches die Grundzustandsenergie eines Systems liefert, nur dann die niedrigste Energie liefert, wenn als Inputdichte die wahre Grundzustandsdichte eingesetzt wird. Dies ist nichts anderes als das Variationsprinzip:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (24)$$

Hierbei bedeuten E_0 die wahre Grundzustandsenergie, $E[\tilde{\rho}]$ die Energie hervorgerufen durch die Testdichte $\tilde{\rho}$, $T[\tilde{\rho}]$ die kinetische Energie, $E_{Ne}[\tilde{\rho}]$ die Kern–Elektron–Wechselwirkung und $E_{ee}[\tilde{\rho}]$ die Elektron–Elektron–Wechselwirkung bei Anwendung der Testdichte $\tilde{\rho}$. Die Energie, die aus dem Funktional resultiert, ist eine obere Schranke zur exakten Grundzustandsenergie.

1.4.4 Kohn–Sham–Ansatz

1965, ein Jahr nach der Veröffentlichung der Hohenberg–Kohn Theoreme schlugen Kohn und Sham⁵ eine Möglichkeit vor, die durch die Hohenberg–Kohn Theoreme definierte Dichtefunktionaltheorie praktisch zugänglich zu machen. Die Kohn–Sham Dichtefunktionaltheorie definiert ein nicht–wechselwirkendes Referenzsystem von N –Teilchen. Der exakte Grundzustand wird dabei durch eine Slaterdeterminante Θ_s beschrieben. Diese Slaterdeterminante Θ_s ist durch die gleiche Dichte ρ_s charakterisiert (durch Konstruktion) wie die Dichte des realen (wechselwirkenden) Systems ρ_0 . Die Orbitale ϕ_i , welche die Slaterdeterminante Θ_s aufbauen, sind Lösungen von N –Einteilchen–Gleichungen:

$$\hat{f}^{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (25)$$

Damit kann die kinetische Energie des nicht–wechselwirkenden Systems T_s berechnet werden:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (26)$$

Der Index s bezeichnet das nicht–wechselwirkende Referenzsystem. Nun muß das effektive Potential V_s im Einelektronen–Hamiltonoperator so gewählt werden, daß gilt:

$$\rho_s = \rho_0 \quad (27)$$

ρ_s bedeutet die Dichte des nicht–wechselwirkenden Referenzsystems und ρ_0 die Dichte des wahren Systems. Insgesamt ergibt sich das Problem, wie V_s gewählt werden muß, so daß eine Slaterdeterminante resultiert, welche durch dieselbe Dichte charakterisiert ist wie das reale wechselwirkende System. Hierzu wird die Energie des wechselwirkenden Systems $E[\rho(\mathbf{r})]$ separiert

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (28)$$

wobei $T_s[\rho]$ die kinetische Energie des nicht–wechselwirkenden Systems, $J[\rho]$ die Coulombenergie, $E_{Ne}[\rho]$ die Kern–Elektron–Wechselwirkungsenergie und $E_{xc}[\rho]$ die Austausch–Korrelationsenergie darstellt. In der Austausch–Korrelationsenergie $E_{xc}[\rho]$ sind alle unbekanntenen Terme zusammengefaßt:

- Die Differenz der kinetischen Energie des wechselwirkenden Systems und der kinetischen Energie des nicht–wechselwirkenden Referenzsystems: $T_c = T - T_s$

- self–interaction correction
- Austausch
- Korrelation

Im nächsten Schritt wird das Variationsprinzip angewendet. Damit wird der Frage begegnet, welche Bedingungen die Orbitale $\{\phi_i\}$ erfüllen müssen damit der Energieausdruck (Gl. 28) minimal wird. Es gilt die Nebenbedingung $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. Daraus folgen die Kohn–Sham–Einelektronengleichungen:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}_1) \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (29)$$

und

$$V_s \equiv V_{eff} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_{12} + V_{xc}(\mathbf{r}_1) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\mathbf{r}_{1A}} \quad (30)$$

Die Lösung der Kohn–Sham Gleichungen liefern die Kohn–Sham Orbitale (KS Orbitale). Die KS Orbitale definieren das nichtwechselwirkende System, welches dieselbe Dichte besitzt wie das reale wechselwirkende System. V_{xc} ist jedoch unbekannt, so daß eine Approximation erforderlich ist. Ist V_{xc} exakt bekannt, so ergibt sich daraus die Möglichkeit der exakten Lösung der Schrödingergleichung. Aus den Orbitalen resultiert die Gesamtdichte gemäß

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\mathbf{r}, s)|^2 = \rho_0(\mathbf{r}). \quad (31)$$

Setzt man die Dichte $\rho_0(\mathbf{r})$ in Gl. 28 ein, so erhält man die Grundzustandsenergie des betrachteten Systems.

1.4.5 Local Density Approximation (LDA)

Die Anwendung des Kohn–Sham–Schemas macht nur Sinn, wenn explizite Näherungen für das Austausch–Korrelationsfunktionals E_{xc} vorhanden sind. Ein einfacher Ansatz zur Auffindung von Approximationen für das Austausch–Korrelationsfunktional bietet die *Local Density Approximation* (LDA). Die Grundlage der LDA ist das einheitliche Elektronengas (Elektronengastheorie). Hierbei bewegen sich die Elektronen im positiven Potential der Kerne. Die Elektronendichte $\rho = \frac{N}{V}$ (N: Anzahl der Elektronen; V: Volumen) erreicht überall einen konstanten Wert. Die Elektronengastheorie ist ein gutes Modell für einfache Metalle (z. B. Kalium) aber schlecht

für Moleküle. Dennoch spielt die einheitliche Elektronengasttheorie in der DFT eine Rolle, da die Form der Funktionale für Austausch und Korrelation mit großer Genauigkeit bekannt ist. Der Austauschanteil ist beispielsweise gegeben durch

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}} \quad (32)$$

Dieses Austauschfunktional wird auch als Slater–Austauschfunktional⁶ bezeichnet. Für den Korrelationspart ϵ_c ist kein expliziter Ausdruck bekannt. Ausdrücke für ϵ_c wurden beispielsweise von Vosko, Wilk und Nusair¹² (VWN–Korrelationsfunktional) entwickelt.

1.4.6 Generalized Gradient Approximation (GGA)

Die LDA–Näherung bietet aufgrund ihrer sehr vereinfachten Modellannahmen nur eine begrenzte Genauigkeit, insbesondere in der Vorhersage von Energien, wie Bindungsenergien. Um die Genauigkeit der Vorhersagen zu steigern, wurde die *Generalized Gradient Approximation* (GGA) entwickelt. Es wird dabei nicht nur die Information über die Dichte $\rho(\mathbf{r})$ an einem bestimmten Punkt \mathbf{r} verwendet, sondern zusätzlich die Information über den Gradienten der Ladungsdichte $\nabla\rho(\mathbf{r})$, um der Inhomogenität der wahren Elektronendichte Rechnung zu tragen. Beispiele für gradientenkorierte Austauschfunktionale sind Becke86,¹³ Becke88,¹⁴ PW91,¹⁵ PBE96.¹⁶ Zu den wichtigsten gradientenkorierten Korrelationsfunktionalen gehören das P86¹⁷ Funktional, welches einen empirischen Parameter enthält, der aus der Korrelationsenergie des Neonatoms bestimmt wurde, sowie das PW91¹⁸ Funktional, welches parameterfrei ist. Weiterhin ist das LYP¹⁹ Funktional wichtig, welches einen empirischen Parameter enthält.

Im Prinzip kann jedes Austauschfunktional mit jedem Korrelationsfunktional kombiniert werden. Häufig verwendete Kombinationen sind Becke88 und LYP (BLYP^{14,19}), Becke88 und P86 (BP86^{14,17}) sowie Becke88 und PW91 (BPW91^{14,18}).

1.4.7 Hybridfunktionale

Die Austauschenergie einer Slaterdeterminante kann exakt bestimmt werden. Es hat sich von Vorteil erwiesen, einen gewissen Anteil an exaktem Austausch dem Austausch–Korrelationsfunktional beizumischen. Dadurch entstehen die Hybridfunk-

tionale. Ein früher Vertreter dieser Kategorie ist Becke *half and half*²⁰ (BHandH) mit 50 % exaktem Austausch. Das derzeit populärste Hybridfunktional ist Becke 3 Parameter LYP²¹ (B3LYP), welches den exakten und den approximierten Austausch unterschiedlich gewichtet. Das Austausch–Korrelationsfunktional hat folgende Form:

$$E_{xc}^{B3} = a \cdot E_x^{Slater} + (1 - a)E_x^{exakt} + b \cdot E_x^{Becke88} + E_c^{VWN} + c \cdot E_c^{LYP} \quad (33)$$

Die Parameter a, b und c wurden an Ionisierungsenergien, Atomisierungsenergien und Protonenaffinitäten verschiedener Moleküle optimiert. Es ergab sich $a = 0.2$, $b = 0.72$ und $c = 0.81$.

Weitere gängige Hybridfunktionale sind Becke 3 Parameter PW91²¹ (B3PW91), Becke 1 Parameter B95²² (B1B95) (1 Parameterhybridfunktional), sowie PBE1PBE,^{23,24} ein parameterfreies Hybridfunktional mit 25 % exaktem Austausch.

1.5 Störungstheorie

Um Elektronenkorrelationseffekte in systematischer Weise zu erfassen, ist es erforderlich direkte Korrelationsmethoden zu verwenden, bei welchen sich der Anteil der erfassten Elektronenkorrelationsbeiträge in systematischer Weise steigern läßt. Dies ist aufgrund der teilweise unphysikalischen Approximationsfunktionen der Dichtefunktionaltheorie nicht möglich. Eine einfache Methode zur Erfassung von Korrelationseffekten bildet die Møller–Plesset Störungstheorie²⁵ n-ter Ordnung (MPn). Hierbei betrachtet man ein Problem, welches sich nur wenig von einem bereits gelösten Problem unterscheidet und nimmt an, daß sich die Lösung des unbekanntes Problems von dem bekannten ebenfalls nur wenig unterscheidet. Störungstheoretische Methoden werden in der Quantenmechanik benutzt, um Korrekturen zur Lösung einer unabhängigen Teilchen–Approximation (ungestörtes Problem) hinzuzufügen. Hierzu wird der Hamiltonoperator \hat{H} in zwei Teile aufgeteilt, einen Hamiltonoperator $\hat{H}^{(0)}$, der das ungestörte System beschreibt und einen Hamiltonoperator $\hat{H}^{(1)}$, welcher die Störung gegenüber dem ungestörten System beschreibt.

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} \quad (34)$$

λ ist ein Parameter, der das Ausmaß der Störung festlegt. Der ungestörte Hamiltonoperator $\hat{H}^{(0)}$ ist in der Møller–Plesset Störungstheorie eine Summe über

Einelektronen–Fock–Operatoren:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i \quad (35)$$

Die verbesserte Wellenfunktion wird durch Linearkombination von Slaterdeterminanten erhalten:

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} = \Phi_n - \sum_m' \frac{\langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_n \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \Phi_m \quad (36)$$

wobei Φ_n die Hartree–Fock–Slaterdeterminante bedeutet. Die Prime (‘) der Summe besagt, daß der Fall $m=n$ ausgeschlossen ist. Die Energie ist gegeben zu:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} = \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H} | \Phi_n^{(0)} \rangle - \sum_m' \frac{|\langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_m \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (37)$$

Damit ist die Energiekorrektur 2. Ordnung (=Korrelationsenergie bei MP2) für den Grundzustand gegeben zu:

$$E^{(2)} = - \sum_{m>1} \frac{|\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_m \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_1^{(0)}} \quad (38)$$

Die erste Korrektur zur Hartree–Fock Grundzustandsenergie ist durch die Störungstheorie 2. Ordnung gegeben. Typischerweise erfaßt MP2 $\approx 80 - 90$ % der Elektronenkorrelation. Die Korrekturbeiträge zur Møller–Plesset Störungstheorie dritter Ordnung (MP3) sind etwas komplizierter als für MP2 und $\approx 90-95$ % der Elektronenkorrelation wird erfaßt. Der Übergang zu Møller–Plesset Störungstheorie 4. Ordnung (MP4) bringt schließlich eine Erfassung der Elektronenkorrelation von $\approx 95-98$ %.

1.6 Coupled–Cluster Theorie

Die Wellenfunktion wird in der Coupled–Cluster^{26,27} (CC) Theorie durch einen exponentiellen Anregungsoperator erzeugt.

$$\Psi^{CC} = e^{(\hat{T})} \Psi^{SCF} \quad (39)$$

$e^{(\hat{T})}$ wird in eine Taylorreihe entwickelt

$$e^{(\hat{T})} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T} \hat{T} + \frac{1}{3!} \hat{T} \hat{T} \hat{T} + \dots \quad (40)$$

Der Anregungsoperator \hat{T} kann in einfach, zweifach und höher angeregte Operatoren aufgeteilt werden:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots \quad (41)$$

mit

$$\hat{T}_1 = \sum_{ai} t_{ai} \hat{E}_{ai} \quad (42)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{2} \sum_{ai} \sum_{bj} T_{ab}^{ij} \hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj} \quad (43)$$

\hat{T}_1 erzeugt alle Einfachanregungen, \hat{T}_2 alle Doppelanregungen u.s.w. Damit ergibt sich die Coupled-Cluster Wellenfunktion zu

$$\Psi^{CC} = \Psi^{SCF} + \sum_{ai} t_{ai} \hat{E}_{ai} \Psi^{SCF} + \frac{1}{2} \sum_{ai} \sum_{bj} T_{ab}^{ij} \hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj} \Psi^{SCF} + \dots \quad (44)$$

Mit der Wellenfunktion Ψ^{CC} kann nun die Schrödingergleichung $(\hat{H} - E)\Psi^{CC} = 0$ gelöst werden.

Setzt sich der Anregungsoperator nur aus Einfach- und Zweifachanregungen zusammen, so nennt man die Methode CCSD.²⁸⁻³¹ Werden die Dreifachanregungen (triples) zusätzlich störungstheoretisch erfaßt, so bezeichnet man die Methode als CCSD(T).³²

1.7 Basissätze

Es werden zwei Typen von atomaren Basisfunktionen unterschieden: Slater Type Orbitals (STO) und Gaussian Type Orbitals (GTO). Slater Orbitale sind von der allgemeinen Form

$$\chi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = N r^{n_{eff}-1} e^{-Z_{eff}\rho/n_{eff}} Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (45)$$

wobei N eine Normierungskonstante, $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ die Kugelflächenfunktionen und $\rho = \frac{r}{a_0}$ ist. Die effektive Hauptquantenzahl n_{eff} steht mit der wahren Hauptquantenzahl n durch folgende Zuordnung in Beziehung: $n \rightarrow n_{eff}$: $1 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 2$, $3 \rightarrow 3$, $4 \rightarrow 3.7$, $5 \rightarrow 4$, $6 \rightarrow 4.2$. Die effektive Kernladungszahl $Z_{eff} = Z - \sigma$ (Z : Kernladungszahl, σ : Abschirmkonstante) kann bei Clementi und Raimondi³³ nachgeschlagen werden. Die exponentielle Abhängigkeit des Abstandes zwischen Kern und Elektron spiegelt die

exakten Orbitale des Wasserstoffatoms wieder. Problematisch ist jedoch, daß Drei- und Vierzentren Zweielektronenintegrale nicht analytisch berechnet werden können und somit schwer zugänglich sind.

Gauss Orbitale können in Polarkoordinaten dargestellt werden als

$$\chi_{\alpha,n,l,m}(r, \theta, \phi) = N r^{(2n-2-l)} e^{-\alpha r^2} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (46)$$

sowie in kartesischen Koordinaten als

$$\chi_{\alpha,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2} \quad (47)$$

Die r^2 -Abhängigkeit macht die GTO's gegenüber den STO's weniger vorteilhaft. An der Position des Kerns haben GTO's eine Steigung von Null, während STO's einen *cusp* (eine Spitze als Unstetigkeitsstelle) aufweisen. Ein weiteres Problem ist, daß GTO's in weiterer Entfernung vom Kern gegenüber den STO's zu schnell abfallen. Der zentrale Vorteil der GTO's ist also, daß das Produkt zweier, an zwei verschiedenen Zentren liegenden Gaußfunktionen, wieder eine Gaußfunktion, die zwischen den beiden Zentren liegt, ergibt. Dadurch können Mehrzentrenintegrale auf Integrale über zwei verschiedene Zentren reduziert werden, was wesentlich einfacher zu berechnen ist.

Um obige Probleme mit GTO's zu vermeiden, werden mehrere GTO's (primitive Gaußfunktionen) linear kombiniert, wobei kontrahierte Gaußfunktionen entstehen, die der Form der STO's nahekommen.

Um mit GTO's dieselbe Genauigkeit wie mit STO's zu erreichen, benötigt man mehr GTO's als STO's. Die größere Anzahl an Basisfunktionen bei Verwendung von GTO's wird aber dadurch überkompensiert, daß die benötigten Integrale wesentlich einfacher zu berechnen sind.

Der einfachste Typ eines Basissatzes ist der Minimalbasissatz bei welchem jedes Orbital (besetzt und unbesetzt) durch eine einzige Basisfunktion (Slater oder ein Satz von kontrahierten Gaußfunktionen z.B. STO-3G) repräsentiert wird. STO-3G bedeutet, daß eine Slaterfunktion, die ein bestimmtes Atomorbital beschreibt, durch eine kontrahierte Gaußfunktion dargestellt wird, die wiederum aus drei primitiven Gaußfunktionen zusammengesetzt ist. Eine deutliche Verbesserung demgegenüber sind double-zeta Basissätze. Bei double-zeta Basissätzen wird jedes Orbital

durch zwei Basisfunktionen dargestellt. Diese Vorgehensweise läßt sich fortsetzen und es werden triple-zeta Basissätze (3 Basisfunktionen pro Orbital), quadruple-zeta Basissätze (4 Basisfunktionen pro Orbital) u.s.w. erhalten. Ein *split-valence* Basissatz ist ein Kompromiß zwischen einer Minimalbasis und einer Basis bestehend aus mehreren Basisfunktionen pro Orbital. Die inneren Atomorbitale werden durch die Minimalbasis und die Valenzorbitale durch eine Basis mit mehreren Basisfunktionen pro Atomorbital (z.B. double-zeta) beschrieben. Diese Vereinfachung ist akzeptabel, da Valenzorbitale einen größeren Einfluß zur chemischen Bindung ausüben als innere Orbitale.

In Molekülen werden die Atomorbitale durch angrenzende Atome verzerrt (polarisiert). Diese Verzerrung kann berücksichtigt werden, indem Basisfunktionen mit hohem l -Wert (Polarisationsfunktionen) hinzugefügt werden. Polarisationsfunktionen sind von großer Wichtigkeit bei der Berechnung von molekularen Strukturen.

1.8 Gradientenmethoden und Geometrieoptimierung

Ziel der Geometrieoptimierungsmethoden ist es, stationäre Punkte auf der Energiepotentialhyperfläche (Hyperfläche) zu finden. Für stationäre Punkte (Extrempunkte) verschwindet die erste Ableitung der potentiellen Energie nach den Kernkoordinaten (Gradienten), d. h., die Kräfte *forces* f_i müssen verschwinden

$$f_i = -\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0 \quad (48)$$

wobei E die potentielle Energie und q_i die Kernkoordinaten bedeuten.

Handelt es sich bei einem stationären Punkt um ein Minimum (lokal oder global), so sind alle zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach den Kernkoordinaten positiv.

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} > 0 \quad (49)$$

Ist die zweite Ableitung in einer Richtung negativ, in allen anderen Richtungen positiv, handelt es sich um einen Sattelpunkt. Die Gleichgewichtsgeometrie eines molekularen Systems wird gefunden, indem die Geometrie so lange variiert wird, bis alle Kräfte f_i Null sind. Übersichtsartikel zum allg. Thema der Optimierung findet man in Lit. 34, 35, 37.

1.8.1 Newton–Raphson Methoden

Newton–Raphson Methoden sind Minimierungsmethoden zweiter Ordnung, d. h. es werden neben den ersten Ableitungen (Gradienten) auch die zweiten Ableitungen benutzt. Die Matrix, die alle zweiten Ableitungen beinhaltet, nennt man Hessian–Matrix oder auch Kraftkonstantenmatrix. Newton–Raphson Methoden expandieren die wahre Energiefunktion $f(\mathbf{x})$ in eine Taylorreihe zweiter Ordnung um den Punkt \mathbf{x}_0 .

$$f(\mathbf{x}) \approx f(\mathbf{x}_0) + \mathbf{g}^t(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^t \mathbf{H}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \quad (50)$$

Es bedeuten \mathbf{g} den Gradienten(vektor) und \mathbf{H} die Hessian–Matrix. Nimmt man die Gradienten zu Null an, so folgt für die Schrittweite

$$(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) = -\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{H}} = -\mathbf{H}^{-1}\mathbf{g} \quad (51)$$

\mathbf{H}^{-1} ist die inverse Hessian–Matrix. Wählt man nun ein Koordinatensystem (\mathbf{x}') , in welchem die Hessian–Matrix diagonal ist (dies erreicht man durch eine unitäre Transformation), so ergibt sich für den Newton–Raphson Schrittvektor $\Delta \mathbf{x}'$

$$\Delta \mathbf{x}' = \sum_i \Delta x'_i \quad ; \quad \Delta x'_i = -\frac{f_i}{\epsilon_i}. \quad (52)$$

f_i bedeutet die Projektion des Gradienten auf den Hessian–Eigenvektor mit dem Eigenwert ϵ_i . In Wirklichkeit wird die Energiefunktion jedoch Terme größer als zweiter Ordnung enthalten. Deshalb wird ein iteratives Verfahren eingesetzt, welches sich schrittweise einem Extrempunkt nähert, wobei die Newton–Raphson Methode immer zum nächstgelegenen Extrempunkt konvergieren wird, welcher ein lokaler oder ein globaler Extrempunkt sein kann. In Gaussian 98³⁸ wird eine *Rational Function Optimization*³⁹ (RFO) verwendet, welche die Energiefunktion nicht in eine Taylorreihe zweiter Ordnung expandiert, sondern in die folgende rationale Funktion:

$$f(\mathbf{x}) \approx \frac{f(\mathbf{x}_0) + \mathbf{g}^t(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^t \mathbf{H}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)}{1 + \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^t \mathbf{S}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)} \quad (53)$$

Eine weitere Aufgabe des Optimierungsalgorithmus ist die Bestimmung des Hessians. Dies kann analytisch oder numerisch erfolgen. Einige wichtige Methoden hierfür sind der *Davidon–Fletcher–Powell* (DFP),^{40,41} der *Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno* (BFGS)^{42–45} und der Powell Algorithmus.⁴⁶

1.9 Statistische Methoden

Für die Auswertung der berechneten Daten werden u. a. statistische Methoden, wie die lineare Regressionsanalyse verwandt. Bei einer linearen Regression werden Datenpaare (X- und Y-Werte) über das Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate an eine Funktion der Form

$$Y = m \cdot X + b \quad (54)$$

optimal angepaßt, wobei m die Steigung und b der Achsenabschnitt der linearen Gleichung darstellen. Zur Abschätzung der Linearität einer linearen Regression wird der lineare Korrelationskoeffizient R bzw. das Bestimmtheitsmaß R^2 sowie der geschätzte Standardfehler esd verwendet. Der lineare Korrelationskoeffizient R ist gegeben zu

$$R = \frac{\sum XY - \frac{1}{n} (\sum X) (\sum Y)}{\sqrt{\left[\sum X^2 - \frac{1}{n} (\sum X)^2 \right] \left[\sum Y^2 - \frac{1}{n} (\sum Y)^2 \right]}} \quad (55)$$

mit

$$-1 \leq R \leq 1. \quad (56)$$

$R = \pm 1$ bedeutet perfekte Linearität, wohingegen $R = 0$ keine Linearität der betrachteten Datenpunkte bedeutet. Die statistische Größe des geschätzten Standardfehlers eines prognostizierten Y-Wertes esd ist definiert zu

$$esd_{Y,X} = \sqrt{\left[\frac{1}{n(n-2)} \right] \left[n \sum Y^2 - (\sum Y)^2 - \frac{[n \sum XY - (\sum X) (\sum Y)]^2}{n \sum X^2 - (\sum X)^2} \right]}. \quad (57)$$

Der geschätzte Standardfehler einer linearen Regression ist ein Maß dafür, wie groß der Fehler bei der Vorhersage des zu einem x-Wert gehörenden y-Wertes ist.

Bei statistischen Vergleichen von experimentellen mit berechneten Größen muß zwischen den Begriffen Präzision und Genauigkeit unterschieden werden, die im folgenden kurz erläutert werden sollen. Die Präzision ist ein Maß für die Reproduzierbarkeit einer Bestimmung. Diese Größe wird gewöhnlicherweise durch die Standardabweichung bzw. Standardfehler (s.o.) beschrieben. Die Genauigkeit ist die Differenz zwischen dem experimentell bestimmten oder berechneten Wert und dem wahren (exakten) Wert, der oftmals unbekannt ist. Zur Verdeutlichung der Begriffe Präzision und Genauigkeit sei die folgende Abbildung betrachtet:

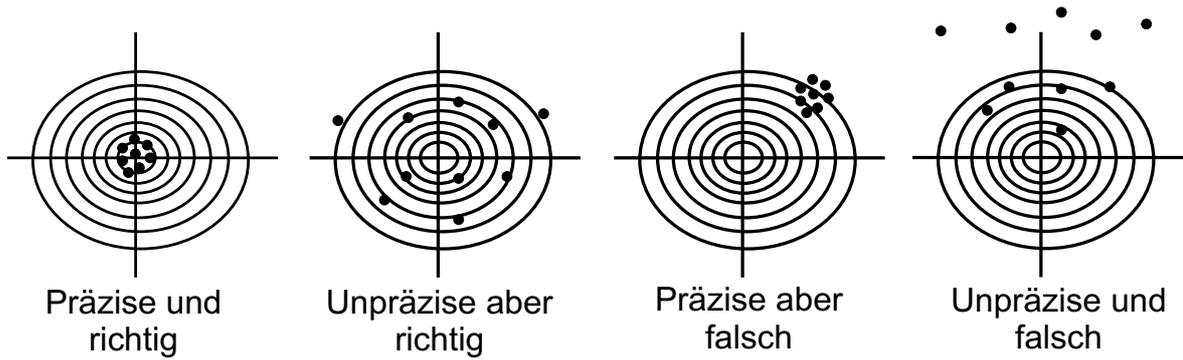


Abbildung 1: Verdeutlichung der Begriffe Präzision und Genauigkeit am Beispiel von Zielscheiben.

Sind alle Treffer auf engstem Raum in der Mitte der Zielscheibe lokalisiert (linke Zielscheibe), so spricht man von präzise und richtig. Sind die Treffer statistisch auf der Zielscheibe verteilt (zweite Zielscheibe von links), so ist das unpräzise aber im Mittel richtig. Befinden sich alle Treffer auf engstem Raum außerhalb der Mitte der Zielscheibe (dritte Zielscheibe von links), so ist das präzise aber falsch. Die rechte Zielscheibe veranschaulicht schließlich den Fall für unpräzise und falsch.

2 Verwendete Rechenmethoden und Basissätze

2.1 Geometrie- und Energiestudien

2.1.1 Verwendete Methoden

Geometriestudien (Bestimmung von Gleichgewichtsabständen mit Standardmethoden) wurden mit Dichtefunktionalmethoden, der Hartree–Fock Methode und post HF Methoden durchgeführt. Für die Dichtefunktionalstudien wurden die Dichtefunktionale SVWN,^{6,12} Becke88,¹⁴ BLYP,^{14,19} B3LYP,²¹ B3PW91²¹ und BHandH²⁰ verwendet. Die post HF Berechnungen MP2,²⁵ LMP2,⁴⁷ MP4(SDQ)⁴⁸ und CCSD(T)³² wurden für einen kleineren Satz von Molekülen verwendet.

Für die Berechnungen wurden die *ab initio* Programme Gaussian 98 (Rev. A. 7),³⁸ Jaguar 4.1⁴⁹ und Q-Chem 2.0⁵⁰ verwendet. Zur Berechnung standen die folgenden Computersysteme zur Verfügung:

- Silicon Graphics Octane Workstation: MIPS R10000 CPU, 175 MHz, 256 MB RAM
- Linux PC: AMD Athlon CPU, 1000 MHz, 768 MB RAM, SuSE LINUX 7.1
- Linux PC: 2x AMD Athlon MP CPU's, je 1200 MHz, 1 GB RAM, SuSE LINUX 7.1
- Linux PC: 2x AMD Athlon MP CPU's, je 1533 MHz, 1 GB RAM, SuSE LINUX 7.1
- Hewlett–Packard V–Class V2200: 16x 64-bit PA-RISC PA8200, je 200 MHz, HP-UX 11.0

2.1.2 Verwendete Basissätze

Für die Evaluierung der Genauigkeit von Dichtefunktionalabständen der Bindungstypen für CC, CH und CO Bindungen wurden zehn Standardbasissätze verwendet: Die Minimalbasis STO-3G,⁵¹ die Pople *split-valence* Basissätze mit und ohne Polarisationsfunktionen an schweren Atomen (*) und an H (**), von double-zeta und triple-zeta Qualität 6-31G, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G, 6-311G(3df,3pd)^{52–54} sowie vier flexibel polarisierte korrelationskonsistente *valence* Basissätze von Dun-

ning⁵⁵ cc-pVDZ (VDZ), AUG-cc-pVDZ (AVDZ), cc-pVTZ (VTZ) und AUG-cc-pVTZ (AVTZ). AUG bezeichnet die zusätzliche Berücksichtigung von diffusen Funktionen. Diese Auswahl repräsentiert einen Querschnitt von gewöhnlicherweise verwendeten Basissätzen. Bei der Auswahl wurde ein besonderes Augenmerk auf die allgemeine Verfügbarkeit in vielen *ab initio* Rechenprogrammen gelegt, um eine mögliche Anwendung und Reproduktion so einfach wie möglich zu gestalten. Die Minimalbasis STO-3G sowie die Basissätze 6-31G und 6-311G, welche über keinerlei Polarisationsfunktionen verfügen, wurden aus Gründen der Vollständigkeit und des Vergleichs berücksichtigt. Solche kleinen Basen sind, vom heutigen Standpunkt aus betrachtet, unzureichend für die Bestimmung von Gleichgewichtsabständen.

Zur theoretischen Bestimmung sehr genauer Gleichgewichtsabstände mit post HF Methoden wurden die korrelationskonsistenten flexibel polarisierten *valence* und *core/valence* Basissatzreihen von Dunning⁵⁵ cc-pVXZ (X=D,T,Q,5) und cc-pCVXZ⁵⁶ (X=D,T,Q) verwendet. Das Kontraktionsschema der Dunningbasissätze ist in Tabelle 1 zu finden.

Tabelle 1: Kontraktionsschema der Dunning Basissätze cc-pVXZ (X = 2 – 5) für Nicht-Wasserstoffatome.

Basissatz	Primitiver Satz	Kontrahierter Satz
cc-pVDZ	9s4p1d	3s2p1d
cc-pVTZ	10s5p2d1f	4s3p2d1f
cc-pVQZ	12s6p3d2f1g	5s4p3d2f1g
cc-pV5Z	14s8p4d3f2g1h	6s5p4d3f2g1h

2.2 Klassifizierungsstudien

2.2.1 Verwendete Methoden

Molekulare Grundzustandsenergien und Grundzustandsdichten wurden durch Geometrieoptimierungen mit den Dichtefunktionalmethoden BLYP^{14,19} (gradientenkorigiertes reines Austausch/Korrelations-Funktional) und B3LYP²¹ (3 Parameter Hybridfunktional mit Anteilen von exaktem und approximiertem Austausch sowie lokalen und nichtlokalen Korrelationstermen), der Hartree-Fock Methode und der Møller-Plesset Störungstheorie²⁵ 2. Ordnung erhalten. Die hierzu verwendete Soft-

ware und Hardware ist in Kapitel 2.1.1 beschrieben.

2.2.2 Verwendete Basissätze

Die Klassifizierungsstudie wurde mit Hilfe von vier Basissätzen durchgeführt: Pople's 6-31G** Basissatz⁵³ (*split-valence* Basissatz von double-zeta Qualität mit Polarisations-d-Funktionen an schweren Atomen und Polarisations-p-Funktionen bei H) sowie drei flexibel polarisierte korrelationskonsistente *valence* Basissätze von Dunning⁵⁵ (cc-pVDZ, AUG-cc-pVDZ und cc-pVTZ) von double-zeta bzw. triple-zeta Qualität.

3 Berechnungsergebnisse und Diskussion

3.1 Genaue Berechnung und Vorhersage von Gleichgewichtsabständen organischer Moleküle

3.1.1 Einführung

Ab initio Berechnungen molekularer Geometrien unter Verwendung von Gradientenmethoden liefern Abstandsparameter, die auf das Minimum der Energiepotentialhyperfläche bezogen sind (r_e^{calc}). Ebenfalls gelten diese Abstände nur für isolierte Moleküle im Vakuum am absoluten Nullpunkt (0 K). Eine Lösungsmittelsphäre kann bei Bedarf einbezogen werden. Die berechneten Abstände sind stark abhängig von der verwendeten Berechnungsmethode (HF, post HF und Dichtefunktionalmethoden) und dem verwendeten Basissatz. Experimentelle Bestimmungen molekularer Abstände hingegen führen zu Abstandsparametern, die je nach angewendetem physikalischen Experiment und der Behandlung der Daten unterschiedlich definiert sein können. Dies erschwert den direkten Vergleich mit berechneten Abstandswerten. Aus diesem Grund ist der Vergleich der berechneten, isolierten Moleküle bei 0 K mit experimentellen Gasphasenstrukturen, die zudem noch durch anharmonische Korrekturen berichtigt sind (siehe unten), notwendig.

Die am weitesten verbreiteten experimentellen Techniken zur Bestimmung von Gasphasenstrukturen sind die Elektronenbeugung^{57,58} (ED), die Mikrowellenspektroskopie⁵⁹ (MW), Infrarot-Schwingungsspektroskopie⁶⁰ (IR) oder Raman-Spektroskopie⁶⁰ (Ra). Im folgenden sollen die wichtigsten Parameter der jeweiligen Bestimmungsmethode kurz erläutert werden. Der wichtigste ED-Parameter ist r_g , welcher sich auf eine Mittelung über verschiedene thermisch besetzte Schwingungszustände bezieht. Dieser Parameter wird oft für Vergleiche mit berechneten Daten benutzt, obwohl er sich nicht auf das Minimum der Energiepotentialhyperfläche bezieht. Der ED-Parameter r_α^0 bezieht sich auf den Abstand im Schwingungsgrundzustand. Ebenfalls auf den Schwingungsgrundzustand bezogen ist der Mikrowellen-Parameter r_z (von *zero point average structure*). Beide Parameter haben somit die gleiche physikalische Definition. Andere spektroskopische Parameter werden von Trägheitsmomenten I abgeleitet: r_s wird aus Mikrowellen-Spektren durch Isotopen-

substitution mittels der Kraitchman-Gleichung^{57,61} gewonnen. r_0 (MW) wird durch Minimierung der Differenzen zwischen experimentellen und theoretischen Trägheitsmomenten des Schwingungsgrundzustandes erhalten. Werden für beide Techniken (ED, Spektroskopische Methoden) anharmonische Korrekturen angebracht, so gelangt man zu Gleichgewichtsabständen (r_e -Abstände), die auf das Minimum der Energiepotentialhyperfläche bezogen sind. Abbildung 2 zeigt die Wechselbeziehungen der verschiedenen Abstandparameter.

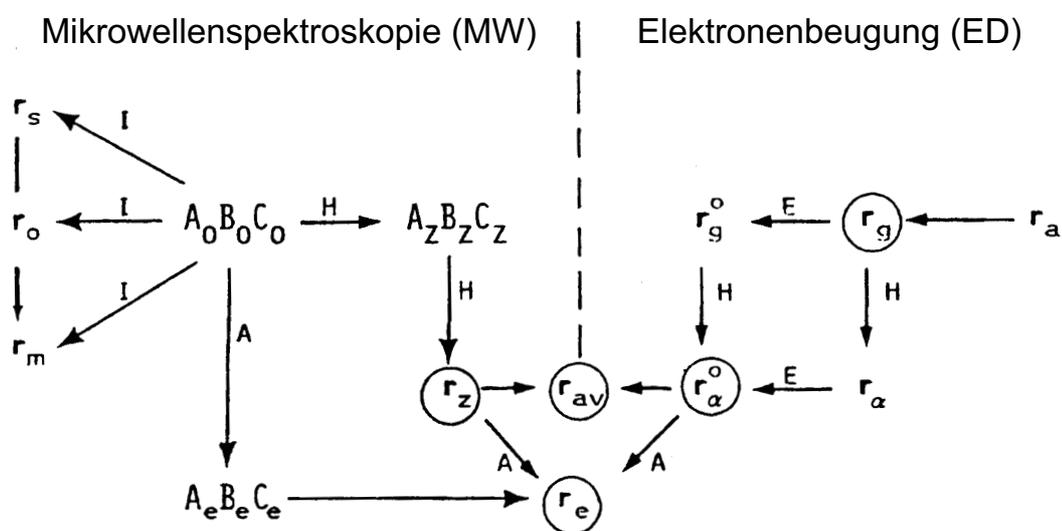


Abbildung 2: Wechselbeziehungen der experimentellen Mikrowellen- und Elektronenbeugungsabstandsparameter. H = Harmonische Korrekturen; A = Anharmonische Korrekturen; I = Isotopensubstitution; E = Temperaturabhängige Extrapolation.

Streng betrachtet dürfen nur die r_e -Abstände mit berechneten *ab initio* Abständen verglichen werden. Dieser Sachverhalt wird durch Abbildung 3⁵⁷ anhand der oben angesprochenen Abstände r_g , r_α^o , r_0 , r_z und r_e am Beispiel der C-H bzw. C-D Abstände der Moleküle Methan CH_4 (**1**) und Deuteromethan CD_4 (**1a**) verdeutlicht.

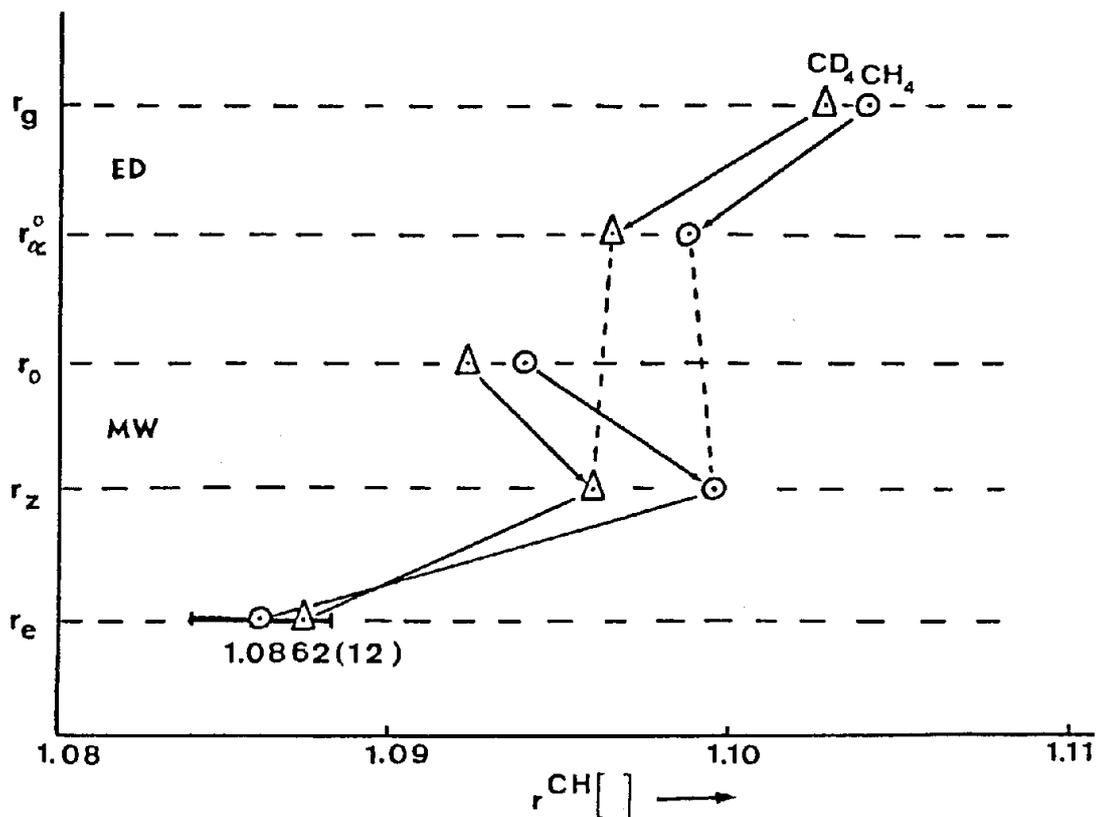


Abbildung 3: Experimentelle Elektronenbeugungs- (ED) und Mikrowellen- (MW) Abstände von CH bzw. CD Bindungsabständen in **1** und **1a**.

Aus der Abbildung ist leicht zu erkennen, daß die experimentellen Abstände r_g , r_α^0 , r_0 und r_z größere Differenzen zu den Gleichgewichtsabständen (r_e) aufweisen.

Die Berücksichtigung von anharmonischen Korrekturen ist oftmals sehr schwierig und nur für kleine Moleküle mit möglichst hoher Symmetrie durchführbar. Das Buch von Domenicano und Hargittai⁶² gibt einen Überblick über bekannte r_e -Geometrien organischer Moleküle bis 1991. Tabelle 2 stellt bekannte Gleichgewichtsstrukturen der organischen Moleküle **1** bis **22** zusammen, die die experimentelle Grundlage für die im folgenden durchgeführten Korrelationsstudien sind.

Tabelle 2: Experimentelle Gleichgewichtsabstände der Moleküle **1** bis **22**. Der publizierte Fehler ist in Klammern bezogen auf die letzte Stelle angegeben.

No.	Verbindung	Bindung	Gleichgewichtsabstand r_e [Å]	Lit.
1	Methan	C-H	1.0862(12)	63
1	Methan	C-H	1.0865(15)	63
1	Methan	C-H	1.0858	64
2	Ethan	C-H	1.0877(50)	65
2	Ethan	C-H	1.0895	66
2	Ethan	C-C	1.5280(30)	65
2	Ethan	C-C	1.522	66
3	Ethen	C-H	1.0809(3)	67
3	Ethen	C=C	1.3307(3)	67
4	Ethin	C-H	1.0622(2)	68
4	Ethin	C-H	1.0625(1)	69
4	Ethin	C-H	1.06208	70
4	Ethin	C≡C	1.20241(9)	69
4	Ethin	C≡C	1.20257(9)	68
4	Ethin	C≡C	1.20272	70
5	Keten	C-H	1.07576(7)	71
5	Keten	C=C	1.31212(30)	71
5	Keten	C=O	1.16030(29)	71
6	Allen	C-H	1.0763	72
6	Allen	C=C	1.3082(10)	72
7	Benzol	C-H	1.0802	73
7	Benzol	CC	1.3914	73
8	Cyanwasserstoff	C-H	1.0655(2)	74
8	Cyanwasserstoff	C-H	1.06501(8)	75
8	Cyanwasserstoff	C≡N	1.15324(2)	75
9	Formaldehyd	C=O	1.2031(5)	76
9	Formaldehyd	C-H	1.1003	76
10	Kohlenmonoxid	C≡O	1.1284	77
10	Kohlenmonoxid	C≡O	1.1282	78
11	Kohlendioxid	C=O	1.159959(3)	79
11	Kohlendioxid	C=O	1.1602(8)	80
11	Kohlendioxid	C=O	1.15979	81
12	Ameisensäure	H-C	1.091(5)	82
12	Ameisensäure	C-O	1.340(5)	82
12	Ameisensäure	C=O	1.201(5)	82
13	HCCF	H-C	1.0601	83
13	HCCF	C≡C	1.1964	83
14	HCCCl	H-C	1.0605(5)	84
14	HCCCl	C≡C	1.2030(2)	84
15	Methylfluorid	C-H	1.087(1)	85
16	Methylchlorid	C-H	1.084(0)	86
17	Methylbromid	C-H	1.082(3)	87
18	Bromcyan	C≡N	1.159523	88

Fortsetzung von Tabelle 1

No.	Verbindung	Bindung	Gleichgewichtsabstand r_e [Å]	Lit.
19	HCCCN	C-H	1.0624	89
20	NCCN	C-C	1.3839(5)	90
20	NCCN	N≡C	1.1578(5)	90
21	Oxadiazol	O-N	1.3677(30)	91
21	Oxadiazol	N=C	1.3044(20)	91
21	Oxadiazol	C-C	1.4183(30)	91
21	Oxadiazol	C-H	1.0729(10)	91
22	Triplett Methylencarben	C-H	1.0748	92

3.1.2 Genauigkeit der Berechnung mit Dichtefunktionalmethoden

Die allgemeine Performance von Dichtefunktionalen bezüglich der Berechnung von molekularen Geometrien war das Ziel vieler theoretischer Untersuchungen. Eine der ersten Studien auf diesem Gebiet stammt von Andzelm und Wimmer.⁹³ Sie verwendeten die LDA-Näherung mit den Funktionalen Slater–Austausch⁶ und VWN¹² (Korrelationsfunktional). Molekulare Abstände, die auf diesem Niveau erhalten wurden, sind weit von experimentellen Gleichgewichtsabständen entfernt. Johnson et al.⁹⁴ benutzten die Funktionale Slater,⁶ Becke88,¹⁴ SVWN,^{6,12} BVWN,^{12,14} SLYP^{6,19} und BLYP^{14,19} mit Pople’s 6-31G** Basissatz⁵³ und 32 kleinen organischen und anorganischen Molekülen. Scheiner et al.⁹⁵ verwendeten vier verschiedene Funktionale (VWN, BP91, BLYP, ACM) und sechs verschiedene Basissätze (DZP, 6-31G**, DZVP, TZVP, TZ2P und unkontrahierte AUG-cc-pVTZ) mit 108 kleinen bis mittleren organischen und anorganischen Molekülen (oftmals sind aber keine experimentelle r_e -Abstände für diese Moleküle vorhanden). Die Ergebnisse, welche in den oben genannten Publikationen dargelegt wurden, konnten durch eigene Arbeiten bestätigt werden.^{96,97}

In diesem Kapitel wird die Genauigkeit und die Präzision von Dichtefunktionalberechnungen organischer Moleküle, die CC, CH und CO Bindungen enthalten, untersucht (die unterschiedlichen Bindungstypen werden in den folgenden Unterkapiteln getrennt behandelt). Hierfür wurden die DFT-Methoden SVWN, Becke88, BLYP, B3LYP, B3PW91 und BHandH sowie die Basissätze STO-3G, 6-31G, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G, 6-311G(3df,3pd), cc-pVDZ, AUG-cc-pVDZ, cc-pVTZ und AUG-cc-pVTZ verwendet. Bei der Auswahl der Dichtefunktionale und der Basissätze

wurde auf deren allgemeine Verfügbarkeit in gängigen Quantenmechanikprogrammen geachtet.

Zunächst wurde für jeden Bindungstyp eine Fehlerstatistik erstellt, die sich auf die absoluten Abweichungen der berechneten von den experimentellen Werten bezieht. Damit ist ein allgemeiner Vergleich der Qualität der berechneten r_e -Abstände der Dichtefunktionale untereinander bezüglich experimenteller Bestimmungen möglich. Anschließend wurden die berechneten Abstände mit experimentellen r_e -Abständen linear korreliert (Methode der kleinsten Fehlerquadrate)

$$r_e^{exp} = m \cdot r_e^{calc} + b \quad (58)$$

und so die statistischen Größen R (Gl. 55), esd (Gl. 57), die Steigung der Regressionsgeraden m und der Achsenabschnitt der Regressionsgeraden b gewonnen. So wie die Fehlerstatistik erlaubt auch der Korrelationsansatz die Ermittlung der Qualität einer Methode/Basissatz-Kombination über die Kriterien R (linearer Regressionskoeffizient: hohe Linearität, wenn $R \approx \pm 1$), esd (geschätzter Standardfehler: möglichst gering), m : Steigung: möglichst nahe an 1, der Steigung der Einheitsgeraden und b : Achsenabschnitt: möglichst nahe an 0, dem Achsenabschnitt der Einheitsgeraden. R und esd sowie m und b sind unabhängige statistische Parameter. R und esd erlauben nur eine Aussage über die Linearität eines Zusammenhangs (bzw. erlauben eine Aussage über die Präzision), sagen jedoch nichts aus über die Nähe zur Einheitsgeraden. Steigung m und Achsenabschnitt b machen eine Aussage über die Nähe zur Einheitsgeraden, was ein Maß für die Genauigkeit darstellt. m und b beschreiben jedoch die Linearität des Zusammenhangs nicht zuverlässig. So kann eine Regressionsgerade sehr nah an der Einheitsgeraden liegen, die Datenpunkte können jedoch stark streuen (schlechte Linearität). Erschwerend kommt bei allen Bindungstypen hinzu, daß die Bindungsvariation (Korrelationsbereich) sehr klein ist (bei CH-Bindungen nur 0.040 Å), was eine Qualitätsbeurteilung der Methoden und Basissätze anhand der numerischen Parameter R , esd , m und b erschwert. Um alle diese Probleme zu erfassen und zu einer klaren Aussage über die Qualität einer Methode/Basissatz-Kombination zu gelangen, wurde ein zweistufiges Ranking-Schema⁹⁷ entwickelt. In der ersten Stufe wird der beste Basissatz einer theoretischen Methode durch ein abstandsabhängiges Ranking-Schema bestimmt. Das Prinzip der

Bestimmung des besten Basissatzes aus einem Satz von n Basissätzen, die auf die betrachtete Methode angewandt wurden, ergibt sich wie folgt: Für jeden Basissatz wird für einen Satz von m Molekülen eine Korrelationsgerade (Gl. 58) durch kleinste Fehlerquadrat-Anpassung der berechneten Daten an die experimentellen Daten erzeugt. Nun wird der Abstand jeder Korrelationsgeraden von der Funktion $r_e^{exp} = r_e^{calc}$ (Einheitsgerade) an jedem Punkt $r(d)$ innerhalb des durch das Vorhandensein von experimentellen Daten definierten Bereiches $r_{min}^{exp} \leq r(d) \leq r_{max}^{exp}$ bestimmt. Je kleiner der Abstand der betrachteten Regressionsgerade eines Basissatzes an einen Abstand $r(d)$ zur Einheitsgeraden ist, desto besser beschreibt dieser Basissatz die experimentelle Wirklichkeit an diesem Abstand $r(d)$. Abbildung 4 stellt die beschriebene Prozedur in einem Flußdiagramm dar. Da die beschriebene Datenanalyse bei vielen Basissätzen recht aufwendig ist, wurde ein Computerprogramm (Perl-Skript) geschrieben, welches in Abbildung 5 abgedruckt ist. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse kann die beste Methode/Basissatz-Kombination durch eine weitere Ranking-Prozedur (2. Stufe) bestimmt werden, bei welcher von jeder Methode nur der vorher ermittelte abstandsabhängig beste Basissatz verwendet wird. Hierbei wird innerhalb eines Satzes von p theoretischen Methoden der Abstand der jeweiligen Regressionsgeraden zur Einheitsgerade $r_e^{exp} = r_e^{calc}$ minimiert.

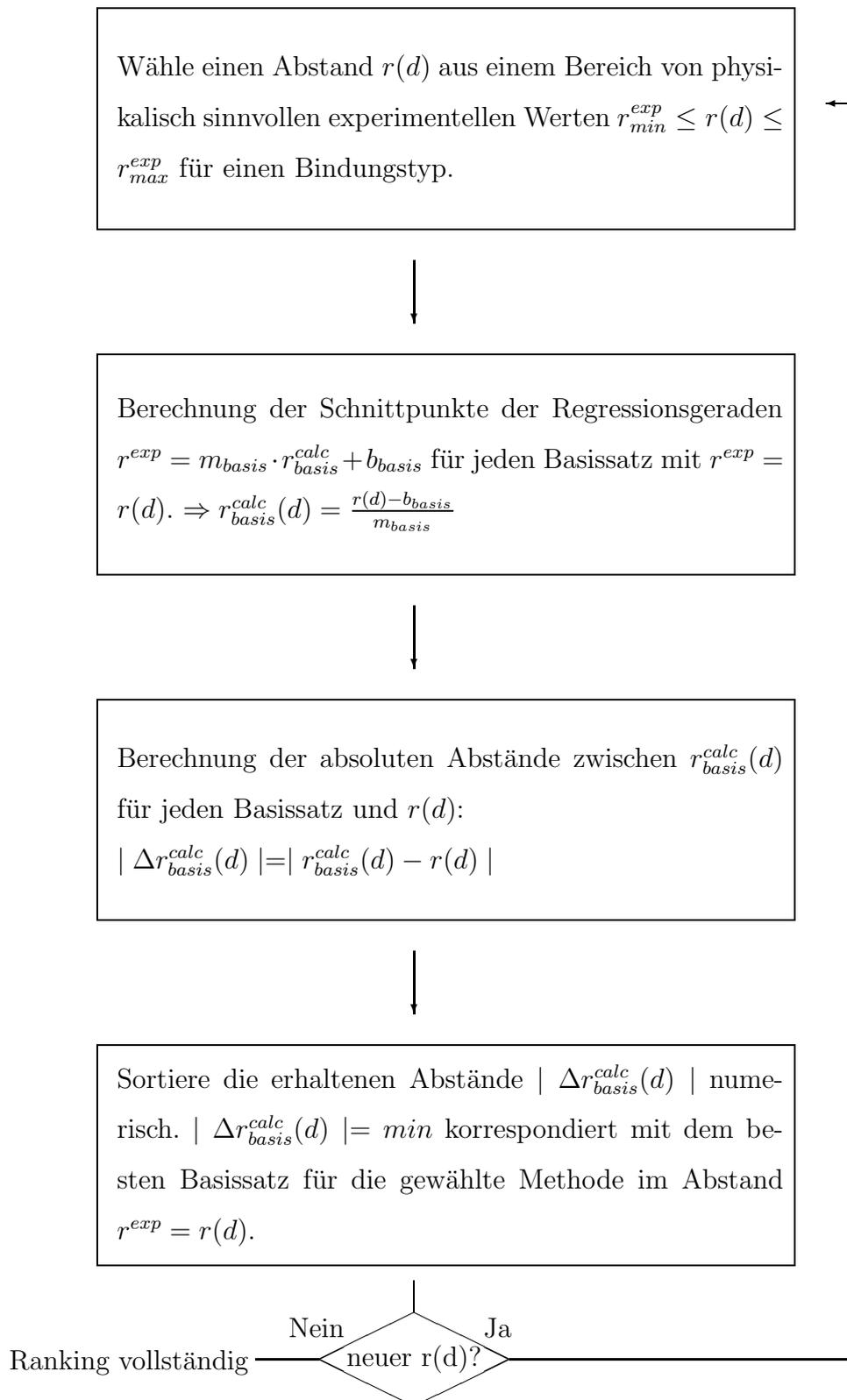


Abbildung 4: Ranking-Schema für die Bestimmung des besten Basissatzes einer theoretischen Methode, für welchen die berechneten Werte am besten mit experimentellen Werten übereinstimmen.

```

#!/usr/bin/perl -w
# Basissatz 1:
$mBasissatz1= ... ;
$bBasissatz1= ... ;
# Basissatz2:
$mBasissatz2= ... ;
$bBasissatz2= ... ;
# ... ;
# Basissatz n:
$mBasissatzn= ... ;
$bBasissatzn= ... ;
# Festlegung der Schrittweite mit der r(d) hochgezaehlt wird
$step =0.005 ;
# Tabellenkopf:
print "Abstand ", "Ranking\n";
print "----- \n";
$startwert= ... ;
$endwert= ... ;
# Hauptschleife:
for ($d=$startwert; $d <= $endwert; $d=$d+$step)
{
$xBasissatz1=($d - $bBasissatz1) / $mBasissatz1 ;
$xBasissatz2=($d - $bBasissatz2) / $mBasissatz2 ;
# ...
$xBasissatzn=($d - $bBasissatzn) / $mBasissatzm ;
#
$DxBasissatz1=abs ($xBasissatz1 - $d) ;
$DxBasissatz2=abs ($xBasissatz2 - $d) ;
# ...
$DxBasissatzn=abs ($xBasissatzn - $d) ;
# Sortieren der Abstaende:
@liste=($DxBasissatz1, $DxBasissatz2, ... , $DxBasissatzn);
@sortierteliste=sort by_number @liste;
# Zuordnung der sortierten Werte und Ausgabe:
printf "%1.3f %3s", $d,"";
$i=0;
for ($i = 0; $i<=n; $i++) {
$element=$sortierteliste[$i];
if ($element eq $DxBasissatz1) {
print $i+1, ".Basissatz 1 ";
} elsif ($element eq $DxBasissatz2) {
print $i+1, ".Basissatz2 ";
}
...
} elsif ($element eq $DxBasissatzn) {
print $i+1, ".Basissatz n ";
}
}
}

```

```

print "\n";
}
print "\n";
sub by_number {
    if ($a < $b) {
        return -1;
    } elsif ($a == $b) {
        return 0;
    } elsif ($a > $b) {
        return 1;
    }
}
}

```

Abbildung 5: Perl-Skript zur Bestimmung des besten Basissatzes.

3.1.2.1 CC-Bindungsabstände

Eine Korrelationsstatistik für CC-Bindungsabstände basierend auf experimentellen r_g -Abständen wurde von Häfeling et al.⁹⁸ für das HF-Limit untersucht. Post HF MP2 und CCSD(T) Berechnungen für CC-Abstände wurden von Boggs et al.⁹⁹ durchgeführt.

Die im folgenden beschriebene Untersuchung zu CC-Bindungslängen wurde teilweise in Lit. 96 publiziert. Zur Erzeugung der Fehlerstatistik und der Korrelationsstatistik wurden die sieben Moleküle **2** bis **7** und **13** (insgesamt 10 unabhängig bestimmte r_e -Abstände) verwendet (siehe Tabelle 1), für welche sehr genaue experimentelle r_e -Gleichgewichtsabstände vorliegen. Dieser Molekülsatz enthält alle wichtigen Bindungstypen mit sp^3 , sp^2 und sp hybridisierten Kohlenstoffatomen. Die mit den verschiedenen Methoden und Basissätzen erhaltenen Gleichgewichtsabstände sind im Anhang A.1 zusammengestellt.

3.1.2.1.1 Fehlerstatistik

Abbildung 4 zeigt die Fehlerstatistik bezüglich experimenteller r_e -Abstände der berechneten CC-Bindungslängen der Verbindungen **2** bis **7**, **13** für alle Funktionale und alle Basissätze.

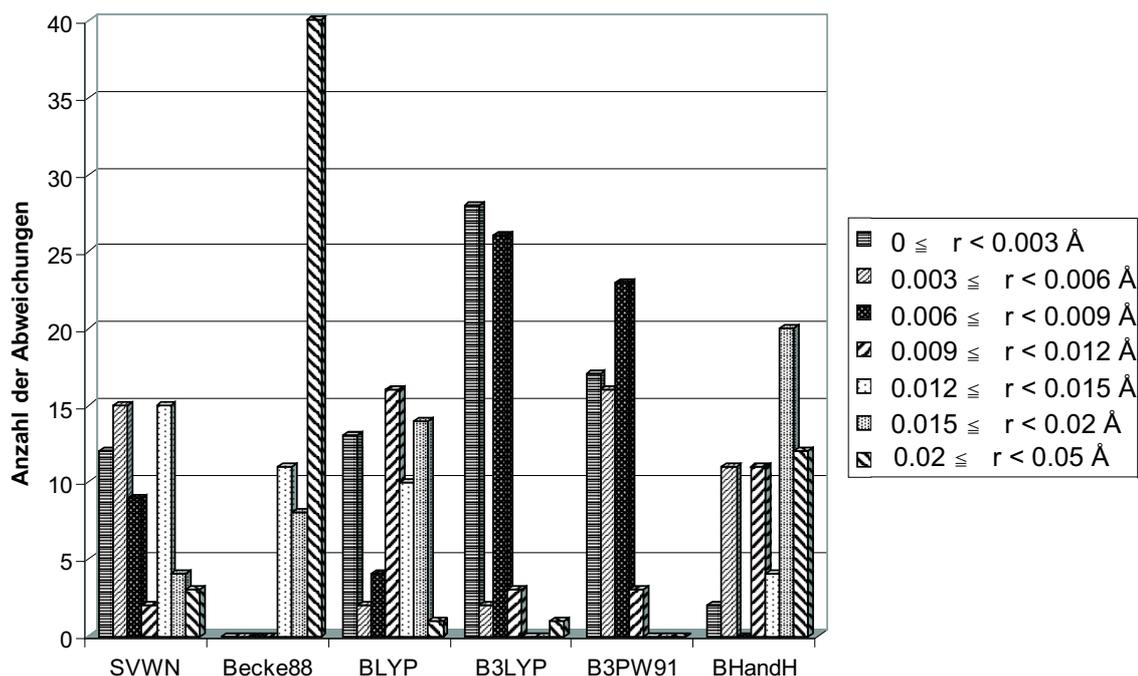


Abbildung 6: Fehlerstatistik der CC Bindungslängen berechnet für jedes Funktional und alle Basissätze. Alle Bindungsbereiche in Å. $\Delta r = |r_e^{calc} - r_e^{exp}|$. 60 Werte.

Im allgemeinen sind DFT-berechnete Abstände im Vergleich mit experimentellen r_e -Abständen zu lang. Die *local density* Näherung SVWN liefert CC-Abstände, die im Mittel 0.012 Å bis 0.015 Å zu lang sind (größte Anzahl Abweichungen in Abbildung 6). Somit ist das SVWN Funktional für die Vorhersage von genauen Gleichgewichtsabständen organischer Moleküle nicht sehr nützlich. Das Becke 88 Austauschfunktional liefert sehr viele Abweichungen im Bereich von 0.02 Å bis 0.05 Å und ist deshalb schlechter als das SVWN Funktional. Dieses Verhalten ist nicht erstaunlich, da das Funktional keine Korrelation berücksichtigt. Das gradientenkorrigierte BLYP Funktional, welches aus Becke Austausch und LYP Korrelation besteht, zeigt die meisten Abweichungen für CC-Bindungen im Bereich von 0.009 Å bis 0.012 Å aber auch nennenswerte Abweichungen im Bereich von 0.015 Å bis 0.02 Å und 0 Å bis 0.003 Å, was das Funktional wegen dieser breiten Streuung der Abweichungen für eine zuverlässige Vorhersage von Gleichgewichtsabständen zweifelhaft erscheinen läßt. Es zeigt sich jedoch deutlich, daß die Gradientenkorrektur des BLYP Funktio-

nals eine Verbesserung gegenüber dem nicht–gradientenkorrigierten SVWN Funktional bringt. Die Hybridmethoden B3LYP und B3PW91 zeigen deutliche Verbesserungen gegenüber allen untersuchten nicht–Hybridmethoden. Das B3LYP Funktional liefert die Mehrzahl der Abweichungen im Bereich bis zu 0.003 Å, aber Abweichungen von 0.006 Å bis 0.009 Å sind ebenfalls nicht selten. Das BHandH Funktional liefert bei CC–Bindungen nur eine mäßige Performance.

Abbildung 7 zeigt einen Fehlerstatistik–Ansatz, der nur den größten untersuchten Basissatz der Dichtefunktionalstudie (AUG-cc-pVTZ) berücksichtigt. Wie die Abbildung zeigt, ist der generelle Trend im Methodenvergleich ähnlich wie der in Abbildung 6. Alle Funktionale liefern bei Verwendung einer großen, flexiblen Basis CC–Abstände, die nicht wesentlich besser mit experimentellen r_e Abständen übereinstimmen, im Gegensatz zu den CH– und CO–Bindungen, bei denen eine größere, flexiblere Basis deutlich bessere Abstände liefert.

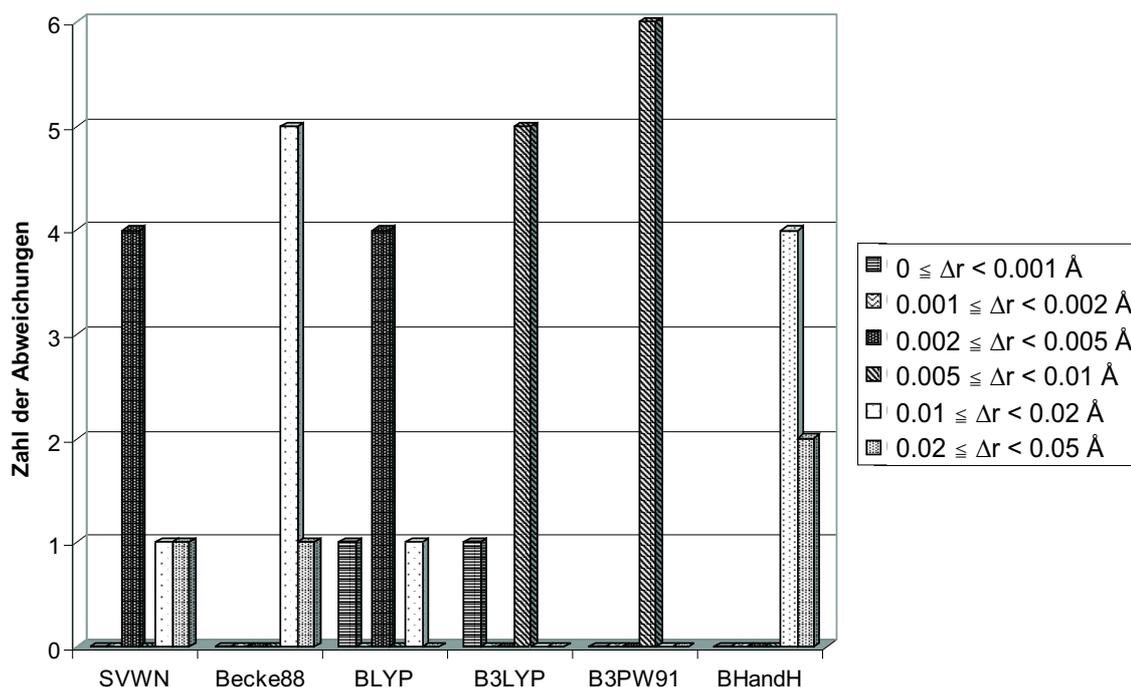


Abbildung 7: Fehlerstatistik der CC Bindungslängen berechnet für jedes Funktional und AUG-cc-pVTZ Basissatz. Alle Bindungsbereiche in Å. $\Delta r = |r_e^{calc} - r_e^{exp}|$. 6 Werte.

3.1.2.1.2 Korrelationsstatistik

Lineare Regressionsgleichungen der Form von Gl. 58 wurden für jede der sechs Funktionale mit jedem der 10 Basissätze für den Satz von sieben Molekülen **2** bis **7** und **13** ermittelt. Hierzu wurden die berechneten CC-Bindungslängen mit experimentellen Gleichgewichtsabständen (10 unabhängig bestimmte Abstände) durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate linear korreliert. Die Anzahl von 10 Datenpunkten ist für eine Korrelationsstatistik etwas gering, aber, wie später gezeigt wird, sind die Regressionsgeraden, die auf hochgenauen experimentellen Abständen basieren, nützlich, um CC r_e -Abstände von Molekülen mit unbekanntem Gleichgewichtsabständen vorherzusagen. Die Parameter m , b , R und esd sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Statistische Parameter für CC-Bindungslängen der Moleküle **2** bis **7** und **13** der Regressionsgleichung (Gl. 58) für alle untersuchten Funktionale und Basissätze. 10 Datenpunkte.

Funktional	Basissatz	R	esd [Å]	m	b [Å]
SVWN	STO-3G	0.99907	0.0058	0.9978	-0.0039
	6-31G	0.99956	0.0038	1.0720	-0.0988
	6-31G*	0.99971	0.0030	1.0741	-0.0976
	6-31G**	0.99967	0.0032	1.0776	-0.1020
	6-311G	0.99960	0.0037	1.0435	-0.0545
	6-311G(3df,3pd)	0.99967	0.0033	1.0509	-0.0573
	cc-pVDZ	0.99971	0.0030	1.0933	-0.1261
	AUG-cc-pVDZ	0.99977	0.0027	1.0858	-0.1164
	cc-pVTZ	0.99971	0.0031	1.0533	-0.0615
	AUG-cc-pVTZ	0.99972	0.0030	1.0529	-0.0611
Becke88	STO-3G	0.99878	0.0075	0.8840	0.1217
	6-31G	0.99936	0.0051	0.9402	0.0470
	6-31G*	0.99952	0.0044	0.9429	0.0478
	6-31G**	0.99946	0.0047	0.9445	0.0457
	6-311G	0.99949	0.0047	0.9178	0.0810
	6-311G(3df,3pd)	0.99945	0.0049	0.9203	0.0849
	cc-pVDZ	0.99952	0.0044	0.9589	0.0235
	AUG-cc-pVDZ	0.99942	0.0048	0.9543	0.0293
	cc-pVTZ	0.99949	0.0047	0.9216	0.0825
	AUG-cc-pVTZ	0.99939	0.0051	0.9193	0.0844

Fortsetzung von Tabelle 3

Funktional	Basissatz	R	esd [Å]	m	b [Å]
BLYP	STO-3G	0.99889	0.0069	0.9254	0.0782
	6-31G	0.99954	0.0042	0.9886	-0.0019
	6-31G*	0.99964	0.0036	0.9902	0.0003
	6-31G**	0.99959	0.0039	0.9931	-0.0034
	6-311G	0.99963	0.0038	0.9647	0.0348
	6-311G(3df,3pd)	0.99930	0.0039	0.9683	0.0373
	cc-pVDZ	0.99964	0.0036	1.0078	-0.0258
	AUG-cc-pVDZ	0.99974	0.0031	0.9992	-0.0151
	cc-pVTZ	0.99963	0.0038	0.9700	0.0344
	AUG-cc-pVTZ	0.99967	0.0036	0.9708	0.0331
B3LYP	STO-3G	0.99909	0.0062	0.9249	0.0905
	6-31G	0.99961	0.0038	0.9934	0.0018
	6-31G*	0.99973	0.0032	0.9912	0.0090
	6-31G**	0.99970	0.0033	0.9937	0.0059
	6-311G	0.99970	0.0034	0.9709	0.0365
	6-311G(3df,3pd)	0.99870	0.0034	0.9728	0.0408
	cc-pVDZ	0.99973	0.0031	1.0104	-0.0192
	AUG-cc-pVDZ	0.99981	0.0026	1.0033	-0.0104
	cc-pVTZ	0.99974	0.0032	0.9745	0.0379
	AUG-cc-pVTZ	0.99976	0.0030	0.9752	0.0367
B3PW91	STO-3G	0.99915	0.0059	0.9426	0.0698
	6-31G	0.99966	0.0035	1.0105	-0.0195
	6-31G*	0.99977	0.0029	1.0079	-0.0118
	6-31G**	0.99973	0.0031	1.0106	-0.0153
	6-311G	0.99972	0.0032	0.9896	0.0133
	6-311G(3df,3pd)	0.99975	0.0030	0.9921	0.0164
	cc-pVDZ	0.99977	0.0028	1.0290	-0.0422
	AUG-cc-pVDZ	0.99983	0.0024	1.0225	-0.0340
	cc-pVTZ	0.99977	0.0029	0.9931	0.0145
	AUG-cc-pVTZ	0.99979	0.0028	0.9931	0.0144
BHandH	STO-3G	0.99930	0.0053	0.9498	0.0775
	6-31G	0.99971	0.0031	1.0324	-0.0339
	6-31G*	0.99981	0.0026	1.0241	-0.0189
	6-31G**	0.99979	0.0027	1.0263	-0.0214
	6-311G	0.99975	0.0030	1.0093	0.0019
	6-311G(3df,3pd)	0.99979	0.0028	1.0090	0.0081
	cc-pVDZ	0.99980	0.0026	1.0459	-0.0509
	AUG-cc-pVDZ	0.99985	0.0023	1.0409	-0.0449
	cc-pVTZ	0.99981	0.0026	1.0117	0.0037
	AUG-cc-pVTZ	0.99982	0.0025	1.0120	0.0032

Korrelationsdiagramme ausgewählter Basissätze sind für das Becke 88 Funktional, welches weniger genaue r_e -Abstände verglichen mit dem Experiment liefert

und für das zuverlässigere B3LYP Funktional in den Abbildungen 8 und 9 gezeigt.

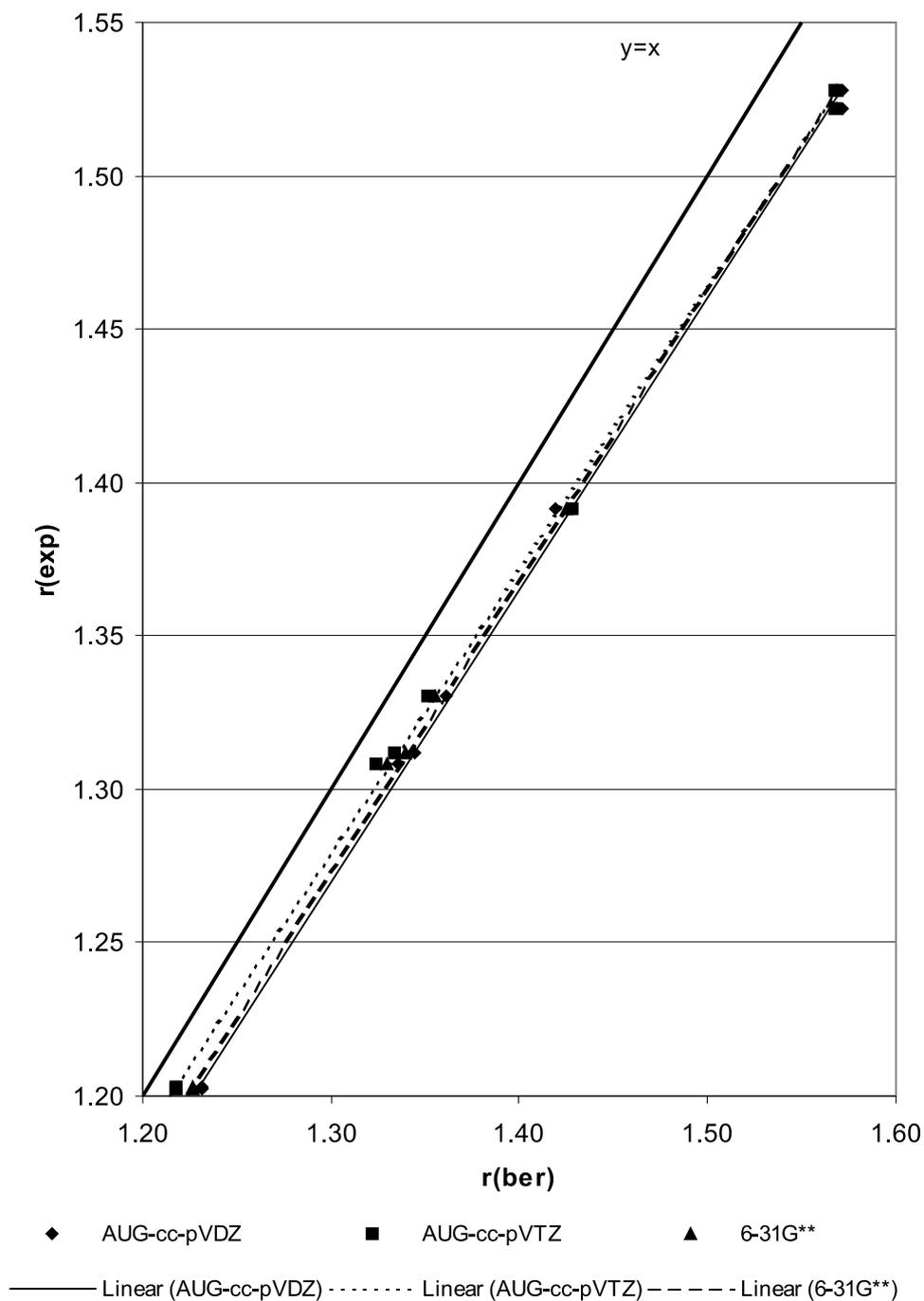


Abbildung 8: Korrelationsdiagramm für r_e CC-Bindungslängen in drei Basissätzen bezüglich des Becke 88 Funktionals.

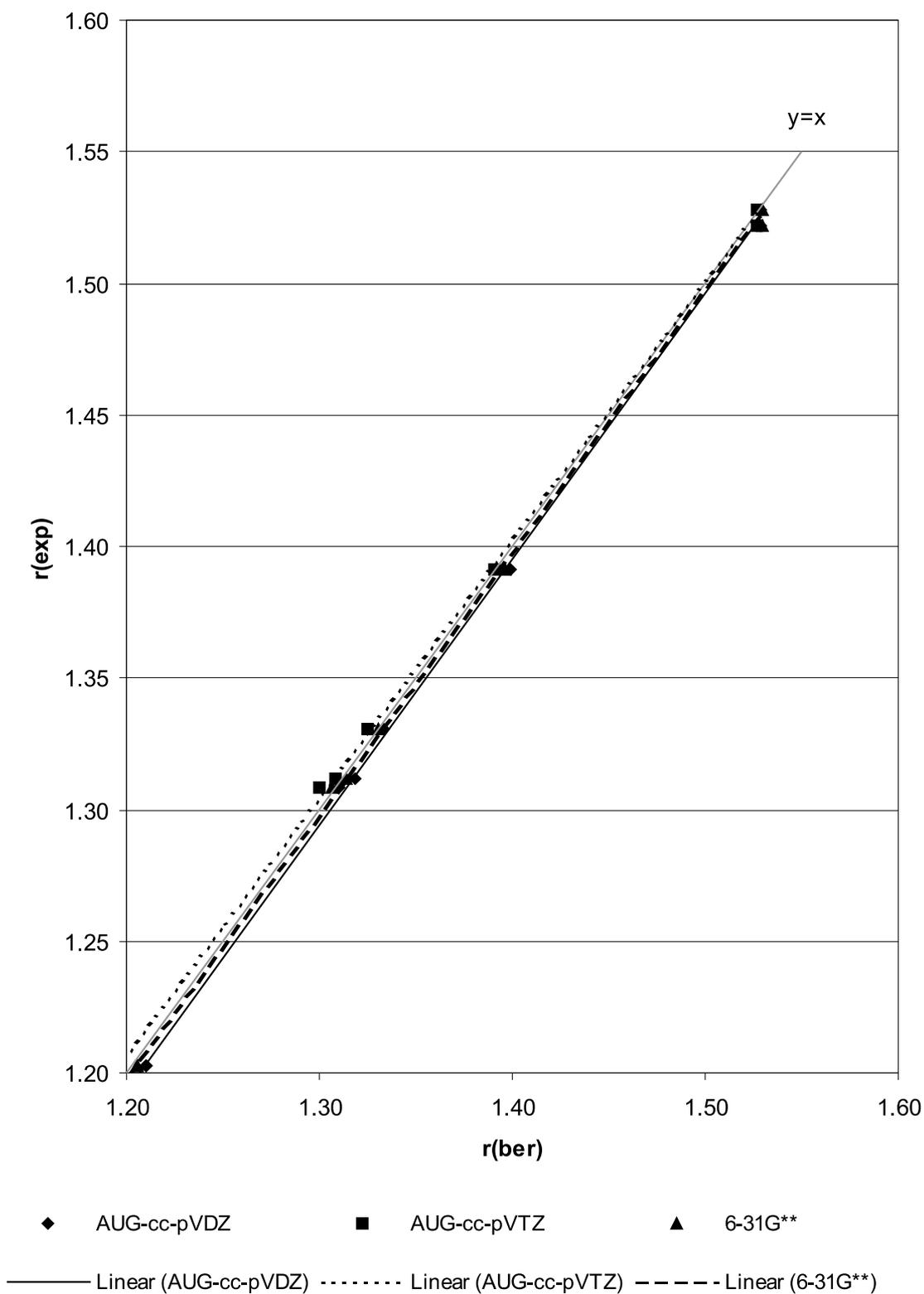


Abbildung 9: Korrelationsdiagramm für r_e CC-Bindungslängen in drei Basissätzen bezüglich des B3LYP Funktionals.

Für das Becke 88 Funktional sind alle Ausgleichsgeraden aller untersuchter Basissätze von der Einheitsgeraden weit entfernt. Wie die Fehlerstatistik des letzten Kapitels schon zeigte, liefert dieses Funktional Ergebnisse, die nur unbefriedigend mit experimentellen Abständen übereinstimmen. Derselbe Trend ist bei den Funktionalen SVWN und BLYP festzustellen. Ein weitere allgemeiner Trend ist, daß kurze Abstände besser beschrieben werden als lange Abstände (siehe Korrelationsdiagramme 8 und 9). Die Trendlinien der Hybridfunktionale B3LYP und B3PW91 sind der Einheitsgeraden $r_{exp}(j) = r_{calc}(j)$ recht nahe, was eine vernünftige Übereinstimmung mit experimentellen Daten bedeutet. Die geschätzten Standardfehler sind für diese Funktionale kleiner als 0.0023 Å.

3.1.2.1.3 Bestimmung der besten Methode/Basissatz-Kombination

Zur Bestimmung der besten Methode/Basissatz-Kombination⁹⁷ bezüglich der CC-Bindungslängen wird das oben beschriebene zweistufige Rankingschema verwendet (siehe Kapitel 3.1.2). In der ersten Stufe wird abstandsabhängig für jedes Funktional derjenige Basissatz ermittelt, der die beste Übereinstimmung mit experimentellen Daten liefert. Abbildung 10 stellt jeweils nur den ersten Rang aller Funktionale zusammen.

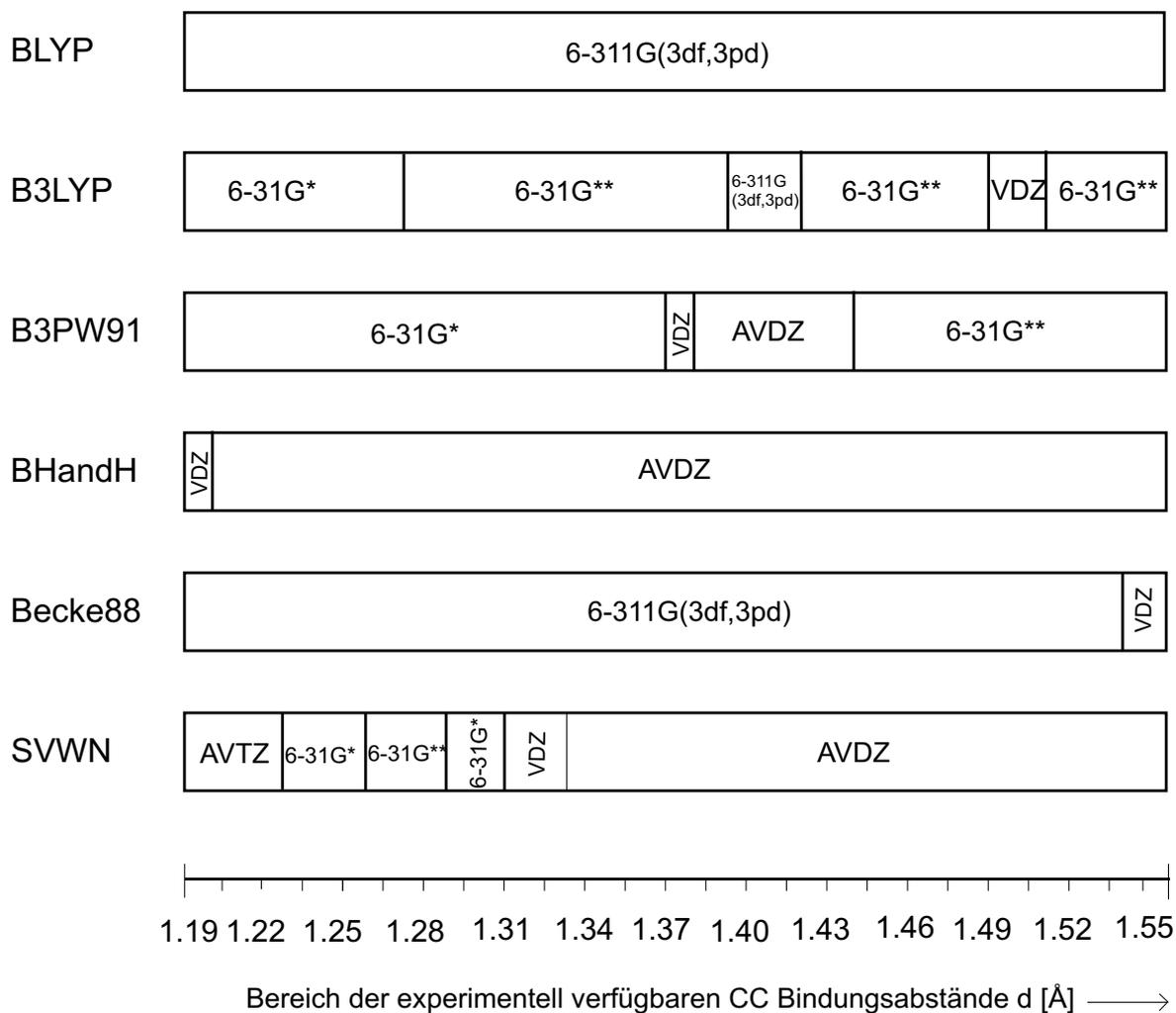


Abbildung 10: Abstandsabhängig bester Basissatz einer Methode für CC-Bindungslängen.

Im Gegensatz zu den CH- und CO-Bindungslängen (s. d) werden als beste Basissätze für die meisten untersuchten Methoden double-zeta Basissätze mit Polarisationsfunktionen bevorzugt. Eine Ausnahme hiervon bilden die Funktionale Becke88 und BLYP, welche fast über den gesamten Bindungsbereich der CC Bindungen den 6-311G(3df,3pd) Basissatz bevorzugen. Tabelle 4 zeigt die zweite Stufe des Ranking-Schemas, das Methoden-Ranking. Hieraus wird deutlich, daß die Hybridfunktionale B3PW91 und B3LYP im wesentlichen auf den ersten beiden Plätzen vertreten sind und somit die zuverlässigsten Ergebnisse erwarten lassen. Die Einstreuungen von BLYP und SVWN sollten mit Vorsicht behandelt werden, da SVWN und BLYP CC-Abstände über einen sehr großen Bereich streuen (siehe Fehlerstatistik, Abbildung 6) und deshalb unzuverlässiger sind.

Tabelle 4: Abstandsabhängig beste Methode/Basissatz-Kombination.

Abstand d [Å]	$ \Delta r_{best}^{calc}(d) $ [Å] ^a	Rang ^b					
		1	2	3	4	5	6
1.1900	0.0004	A	B	F	C	D	E
1.2000	0.0008	A	B	F	C	D	E
1.2100	0.0011	A	B	C	F	D	E
1.2200	0.0014	A	B	C	F	D	E
1.2300	0.0017	A	B	C	F	D	E
1.2400	0.0019	B	C	A	F	D	E
1.2500	0.0019	C	B	A	F	D	E
1.2600	0.0018	C	B	A	F	D	E
1.2700	0.0018	C	B	A	F	D	E
1.2800	0.0017	C	B	F	A	D	E
1.2900	0.0016	C	F	B	A	D	E
1.3000	0.0012	F	C	B	A	D	E
1.3100	0.0005	F	C	B	A	D	E
1.3200	0.0014	C	B	F	A	D	E
1.3300	0.0013	C	F	B	A	D	E
1.3400	0.0012	C	F	B	A	D	E
1.3500	0.0005	F	C	B	A	D	E
1.3600	0.0003	F	C	B	A	D	E
1.3700	0.0010	C	F	B	A	D	E
1.3800	0.0018	F	C	B	A	D	E
1.3900	0.0026	C	B	F	A	D	E
1.4000	0.0024	C	B	F	A	D	E
1.4100	0.0022	C	B	F	A	D	E
1.4200	0.0020	C	B	F	A	D	E
1.4300	0.0018	C	B	F	A	D	E
1.4400	0.0016	C	B	F	A	D	E
1.4500	0.0013	C	B	F	A	D	E
1.4600	0.0002	C	B	F	A	D	E
1.4700	0.0003	C	B	F	A	D	E
1.4800	0.0004	C	B	F	A	D	E
1.4900	0.0005	C	B	A	F	D	E
1.5000	0.0006	C	B	A	F	D	E
1.5100	0.0007	C	B	A	F	D	E
1.5200	0.0008	C	B	A	F	D	E
1.5300	0.0009	C	B	A	F	D	E
1.5400	0.0010	C	B	A	F	D	E
1.5500	0.0011	C	B	A	F	D	E
1.5600	0.0012	C	B	A	F	D	E
1.5700	0.0013	C	B	A	F	D	E

^a Erläuterungen siehe Text.^b A: BLYP, B: B3LYP, C: B3PW91, D: BHandH, E: Becke 88, F: SVWN

Schließlich kann aus Abbildung 10 und Tabelle 4 die abstandsabhängig beste Methode/Basissatz-Kombination ermittelt werden, die experimentelle Abstände auf den untersuchten theoretischen Niveaus am besten wiedergibt. Tabelle 5 faßt die bestimmten Methode/Basissatz-Kombinationen für CC Bindungen zusammen. Dominant in allen Abstandsbereichen sind ausschließlich die Hybridfunktionale B3LYP und B3PW91 sowie double-zeta Basissätze mit Polarisationsfunktionen.

Die $|\Delta r_{best}^{calc}(d)|$ Werte, die den Betrag des Abstandes der besten Regressionsgeraden im Abstand d von der Einheitsgeraden angeben und deshalb ein Maß für die Genauigkeit im Abstand d sind, liegen zwischen 0.0002 Å und 0.0026 Å. Im Mittel sind sie etwas größer als bei CH- und CO-Bindungslängen (s.d.).

Tabelle 5: Beste Methode/Basissatz-Kombinationen für CC-Bindungslängen.

Abstandsbereich [Å]	Beste Methode/Basissatz-Kombination
$1.190 < r \leq 1.240$	B3LYP/6-31G*
$1.240 < r \leq 1.370$	B3PW91/6-31G*
$1.370 < r \leq 1.385$	B3PW91/cc-pVDZ
$1.385 < r \leq 1.440$	B3PW91/AUG-cc-pVDZ
$1.440 < r \leq 1.550$	B3PW91/6-31G**

3.1.2.2 CH-Bindungsabstände

Eine statistische Behandlung von CH-Bindungslängen basierend auf r_g^- , r_α^0 , r_z^- und r_e^- -Abständen auf HF Niveau findet sich in Lit. 100. Die im folgenden beschriebene Studie der CH-Bindungslängen ist teilweise in Lit.⁹⁶ publiziert.

3.1.2.2.1 Fehlerstatistik

Das Fehlerstatistikdiagramm der CH-Bindungslängen der Verbindungen **1** bis **11** und **13** ist für alle betrachteten Funktionale und Basissätze in Abbildung 11 zu sehen (bis zu 600 Einzelberechnungen).

Die mit den verschiedenen Methoden und Basissätzen erhaltenen Gleichgewichtsabstände können dem Anhang A.1 entnommen werden.

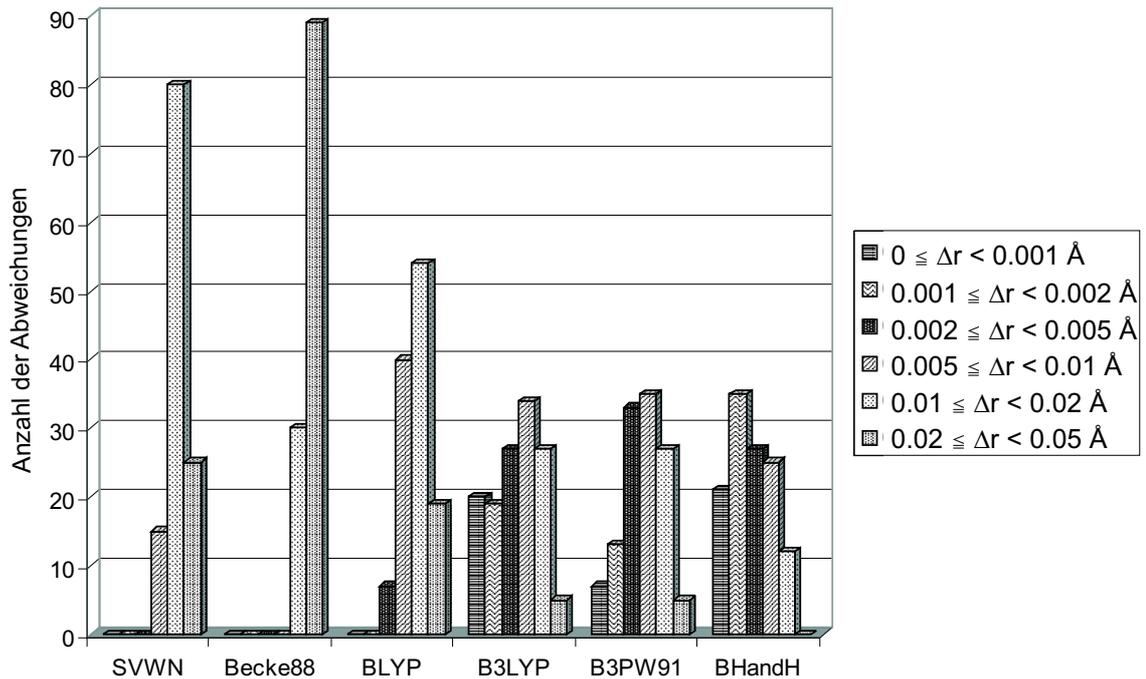


Abbildung 11: Fehlerstatistik der CH Bindungslängen berechnet für jedes Funktional und alle Basissätze. Alle Bindungsbereiche in Å. $\Delta r = |r_e^{calc} - r_e^{exp}|$. 120 Werte.

Der Vergleich mit den absoluten Fehlern der CC-Bindungslängen über alle Funktionale und Basissätze zeigt, daß diese eine regelmäßiger statistische Verteilung liefern. Für die Hybridfunktionale B3LYP, B3PW91 und BHandH werden fast Gauss'sche Verteilungen erhalten. Wie bei den CC-Bindungen wird der allgemeine Trend beobachtet, daß die berechneten r_e Bindungslängen zu lang sind. Die *local density* Näherung SVWN liefert im Mittel 0.01 Å bis 0.02 Å zu lange Abstände. Das Becke 88 Austauschfunktional ergibt die meisten Abweichungen im Bereich von 0.02 Å bis 0.05 Å. Wie bei den CC-Bindungen und CO-Bindungen (s.d.), sind die Funktionale SVWN und Becke 88 irrelevant für die Berechnung genauer Gleichgewichtsabstände. Etwas besser zeigt sich die Performance des BLYP Funktionals, welches immer noch die meisten Abweichungen im Bereich von 0.01 Å bis 0.02 Å zeigt, aber auch schon signifikante Abweichungen im Bereich von 0.005 Å bis 0.01 Å und 0.002 Å bis 0.005 Å aufweist. Hier bringt die Gradientenkorrektur des Austausch-Korrelationsfunktionals deutliche Vorteile gegenüber nichtgradientenkorrigierten Funktionalen oder reinen Austauschfunktionalen. Die Hybridmetho-

den B3LYP und B3PW91 zeigen die Mehrzahl der Abweichungen bei 0.005 Å bis 0.01 Å. Das B3LYP Funktional weist eine recht hohe Anzahl von Fehlern im Bereich von 0 Å bis 0.001 Å. Bezüglich der CH-Bindungen hebt sich das BHandH Hybridfunktional von den restlichen Hybridfunktionalen ab. Hier liegen die meisten Abweichungen zwischen 0.001 Å und 0.002 Å. Es treten zudem viele Abweichungen im Bereich von 0 Å und 0.01 Å auf. Somit liefert das BHandH Funktional über alle Funktionalen und Basissätze betrachtet die beste Performance für CH-Bindungslängen.

Betrachtet man nun den Fehlerstatistik-Ansatz, bei dem nur der größte untersuchte Basissatz (AUG-cc-pVTZ) berücksichtigt wird (Abbildung 12), so zeigt sich die sehr gute Übereinstimmung der BHandH/AUG-cc-pVTZ Abstände mit dem Experiment noch deutlicher: Fast alle Abweichungen sind im Bereich von 0 Å bis 0.002 Å zu finden. Damit liegen die meisten der berechneten CH-Bindungen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen.

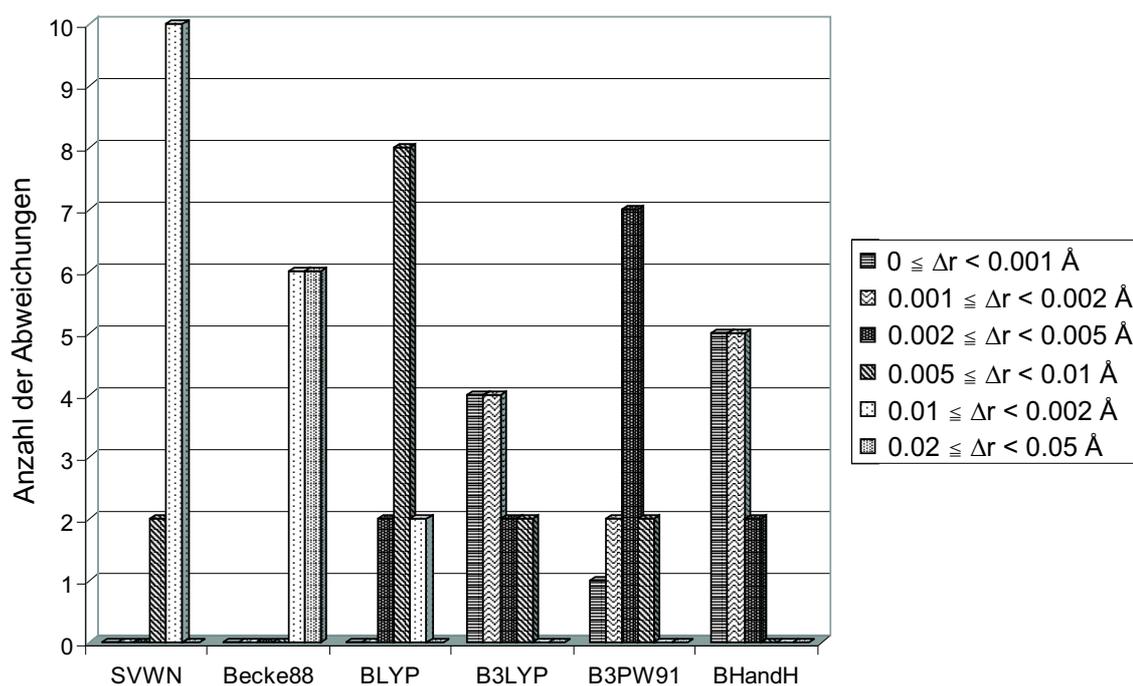


Abbildung 12: Fehlerstatistik der CH Bindungslängen berechnet für jedes Funktional und AUG-cc-pVTZ Basissatz. Alle Bindungsbereiche in Å. $\Delta r = |r_e^{calc} - r_e^{exp}|$. 12 Werte.

3.1.2.2.2 Korrelationsstatistik

Kleinste Fehlerquadrat-Anpassungen wurden für berechnete CH-Abstände aller Funktionale und Basissätze bezüglich experimenteller r_e Abstände ausgeführt. Es wurden die 12 Moleküle **1** bis **11** und **13** mit insgesamt 28 unabhängigen experimentellen r_e Bestimmungen berücksichtigt. Die Parameter der Regressionsstatistik m , b , R und esd sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6: Statistische Parameter für CH-Bindungslängen der Moleküle **1** bis **11** und **13** der Regressionsgleichung (Gl. 58) für alle untersuchten Funktionale und Basissätze. 28 Datenpunkte.

Funktional	Basissatz	R	esd [Å]	m	b [Å]
SVWN	STO-3G	0.99907	0.0058	0.9978	-0.0039
	6-31G	0.99956	0.0038	1.0720	-0.0988
	6-31G*	0.99971	0.0030	1.0741	-0.0976
	6-31G**	0.99967	0.0032	1.0776	-0.1020
	6-311G	0.99960	0.0037	1.0435	-0.0545
	6-311G(3df,3pd)	0.99967	0.0033	1.0509	-0.0573
	cc-pVDZ	0.99971	0.0030	1.0933	-0.1261
	AUG-cc-pVDZ	0.99977	0.0027	1.0858	-0.1164
	cc-pVTZ	0.99971	0.0031	1.0533	-0.0615
	AUG-cc-pVTZ	0.99972	0.0030	1.0529	-0.0611
Becke88	STO-3G	0.99878	0.0075	0.8840	0.1217
	6-31G	0.99936	0.0051	0.9402	0.0470
	6-31G*	0.99952	0.0044	0.9429	0.0478
	6-31G**	0.99946	0.0047	0.9445	0.0457
	6-311G	0.99949	0.0047	0.9178	0.0810
	6-311G(3df,3pd)	0.99945	0.0049	0.9203	0.0849
	cc-pVDZ	0.99952	0.0044	0.9589	0.0235
	AUG-cc-pVDZ	0.99942	0.0048	0.9543	0.0293
	cc-pVTZ	0.99949	0.0047	0.9216	0.0825
	AUG-cc-pVTZ	0.99939	0.0051	0.9193	0.0844
BLYP	STO-3G	0.99889	0.0069	0.9254	0.0782
	6-31G	0.99954	0.0042	0.9886	-0.0019
	6-31G*	0.99964	0.0036	0.9902	0.0003
	6-31G**	0.99959	0.0039	0.9931	-0.0034
	6-311G	0.99963	0.0038	0.9647	0.0348
	6-311G(3df,3pd)	0.99930	0.0039	0.9683	0.0373
	cc-pVDZ	0.99964	0.0036	1.0078	-0.0258
	AUG-cc-pVDZ	0.99974	0.0031	0.9992	-0.0151
	cc-pVTZ	0.99963	0.0038	0.9700	0.0344
	AUG-cc-pVTZ	0.99967	0.0036	0.9708	0.0331

Fortsetzung von Tabelle 6

Funktional	Basissatz	R	esd [Å]	m	b [Å]
B3LYP	STO-3G	0.99909	0.0062	0.9249	0.0905
	6-31G	0.99961	0.0038	0.9934	0.0018
	6-31G*	0.99973	0.0032	0.9912	0.0090
	6-31G**	0.99970	0.0033	0.9937	0.0059
	6-311G	0.99970	0.0034	0.9709	0.0365
	6-311G(3df,3pd)	0.99870	0.0034	0.9728	0.0408
	cc-pVDZ	0.99973	0.0031	1.0104	-0.0192
	AUG-cc-pVDZ	0.99981	0.0026	1.0033	-0.0104
	cc-pVTZ	0.99974	0.0032	0.9745	0.0379
	AUG-cc-pVTZ	0.99976	0.0030	0.9752	0.0367
B3PW91	STO-3G	0.99915	0.0059	0.9426	0.0698
	6-31G	0.99966	0.0035	1.0105	-0.0195
	6-31G*	0.99977	0.0029	1.0079	-0.0118
	6-31G**	0.99973	0.0031	1.0106	-0.0153
	6-311G	0.99972	0.0032	0.9896	0.0133
	6-311G(3df,3pd)	0.99975	0.0030	0.9921	0.0164
	cc-pVDZ	0.99977	0.0028	1.0290	-0.0422
	AUG-cc-pVDZ	0.99983	0.0024	1.0225	-0.0340
	cc-pVTZ	0.99977	0.0029	0.9931	0.0145
	AUG-cc-pVTZ	0.99979	0.0028	0.9931	0.0144
BHandH	STO-3G	0.99930	0.0053	0.9498	0.0775
	6-31G	0.99971	0.0031	1.0324	-0.0339
	6-31G*	0.99981	0.0026	1.0241	-0.0189
	6-31G**	0.99979	0.0027	1.0263	-0.0214
	6-311G	0.99975	0.0030	1.0093	0.0019
	6-311G(3df,3pd)	0.99979	0.0028	1.0090	0.0081
	cc-pVDZ	0.99980	0.0026	1.0459	-0.0509
	AUG-cc-pVDZ	0.99985	0.0023	1.0409	-0.0449
	cc-pVTZ	0.99981	0.0026	1.0117	0.0037
	AUG-cc-pVTZ	0.99982	0.0025	1.0120	0.0032

Abbildung 13 zeigt die Korrelationen der experimentell bestimmten und berechneten CH Abstände des Becke 88 Funktionals (oben), dessen optimierte Abstände weniger gut mit experimentellen Abständen übereinstimmen und des populären B3LYP Funktionals (unten), dessen optimierte Abstände besser mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. In den Diagrammen sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nur zwei double-zeta Basissätze (6-31G** und AUG-cc-pVDZ) sowie ein triple-zeta Basissatz (AUG-cc-pVTZ) gezeigt.

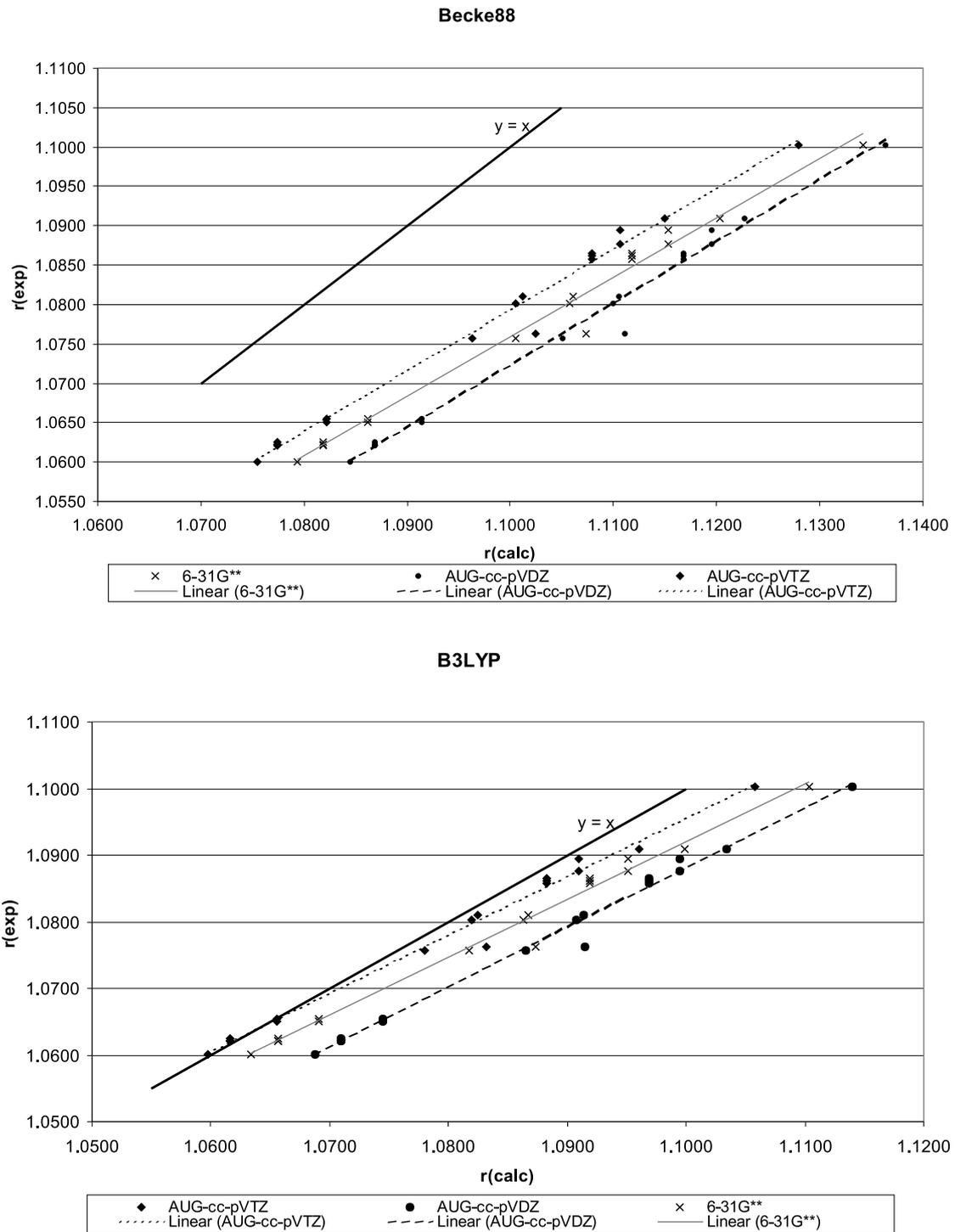


Abbildung 13: Korrelationsdiagramme für r_e CH-Bindungslängen der Funktionale Becke 88 (oben) und B3LYP (unten).

Die Ausgleichsgeraden der Funktionale Becke 88 (siehe Abb. 13), SVWN

und BLYP sind von der Einheitsgeraden $r_{exp}(j) = r_{calc}(j)$ weit entfernt, so daß diese Funktionale keine genauen r_e Abstände erwarten lassen. Die Linearität der Ausgleichsgeraden ist jedoch im allgemeinen recht hoch ($R > 0.99$), was auf systematische Fehler hindeutet. Die Ausgleichsgeraden der Hybridfunktionale B3LYP, B3PW91 und BHandH sind in unmittelbarer Nähe der Einheitsgeraden, so daß bei der Verwendung dieser Funktionale mit geeigneten Basissätzen gute Übereinstimmungen mit experimentellen Bestimmungen zu erwarten sind.

Wie bei den CO-Bindungen (s.d.) und teilweise bei den CC-Bindungen festgestellt wurde, liefern triple-zeta Basen bessere Ergebnisse als double-zeta Basen. Ebenfalls wird auch hier der allgemeine Trend beobachtet, daß kurze CH-Abstände besser beschrieben werden als lange Abstände (siehe Abbildung 13).

3.1.2.2.3 Bestimmung der besten Methode/Basissatz-Kombination

Die beste Methode/Basissatz-Kombination,⁹⁷ die im Hinblick auf CH-Bindungslängen im Vergleich mit experimentellen Gleichgewichtsabständen die beste Übereinstimmung liefert, wird durch das zweistufige Ranking-Schema bestimmt. Stufe 1 des Ranking-Schemas ermittelt den besten Basissatz innerhalb einer Methode, Stufe 2 ermittelt aus dem Datensatz der 1. Stufe die abstandsabhängig beste Methode/Basissatz-Kombination. Das Ergebnis der 1. Stufe (nur Rang 1) ist in Abbildung 14 gezeigt.

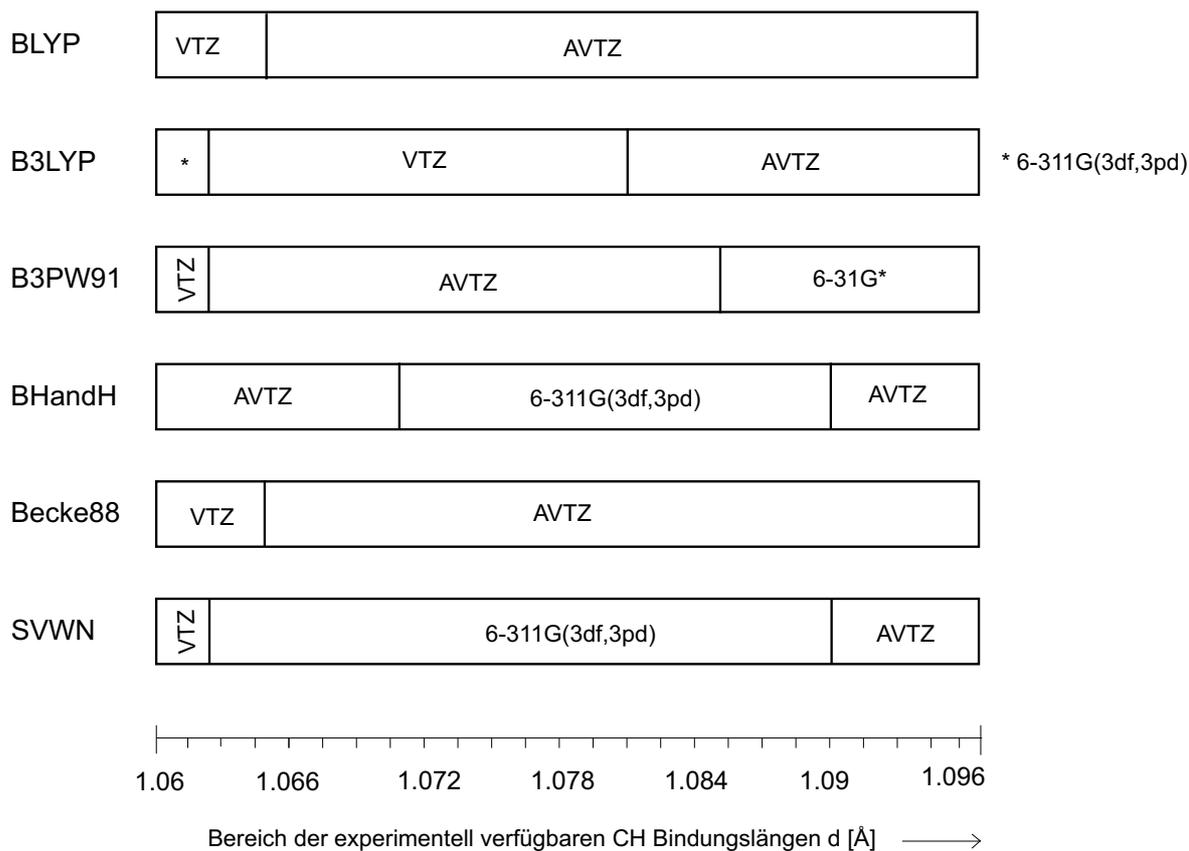


Abbildung 14: Abstandsabhängig bester Basissatz einer Methode für CH-Bindungslängen.

Die Abbildung zeigt sehr deutlich, daß bei allen Methoden größere triple-zeta Basen mit Polarisationsfunktionen und oftmals auch mit diffusen Funktionen die besten Ergebnisse liefern. Tabelle 7 zeigt schließlich das Methodenranking (2. Stufe) unter Berücksichtigung des in Abbildung 12 für die jeweilige Methode dargestellten besten Basissatz.

Tabelle 7: Abstandsabhängig beste Methode/Basissatz-Kombination.

Abstand d [Å]	$ \Delta r_{best}^{calc}(d) $ [Å] ^a	Rang ^b					
		1	2	3	4	5	6
1.0600	0.0006	B	C	D	A	F	E
1.0620	0.0003	B	D	C	A	F	E
1.0640	0.0000	B	D	C	A	F	E
1.0660	0.0001	B	D	F	C	A	E
1.0680	0.0004	B	D	F	C	A	E
1.0700	0.0006	D	F	B	C	A	E
1.0720	0.0005	D	B	C	A	F	E
1.0740	0.0004	D	B	C	A	F	E
1.0760	0.0003	D	B	C	A	F	E
1.0780	0.0001	D	B	C	A	F	E
1.0800	0.0000	D	B	C	A	F	E
1.0820	0.0000	D	B	C	A	F	E
1.0840	0.0001	D	B	C	A	F	E
1.0860	0.0002	D	B	C	A	F	E
1.0880	0.0004	D	B	C	A	F	E
1.0900	0.0005	D	B	C	A	F	E
1.0920	0.0007	D	B	C	A	F	E
1.0940	0.0008	D	B	C	A	F	E
1.0960	0.0009	D	B	C	A	F	E
1.0980	0.0009	D	B	C	A	F	E
1.1000	0.0011	D	B	C	A	F	E
1.1020	0.0012	D	B	C	A	F	E
1.1040	0.0014	D	B	C	A	F	E
1.1060	0.0015	D	B	C	A	F	E
1.1080	0.0016	D	B	C	A	F	E
1.1100	0.0017	D	B	C	A	F	E

^a Erläuterungen siehe Text.

^b A: BLYP, B: B3LYP, C: B3PW91, D: BHandH, E: Becke 88, F: SVWN

Wie schon die Fehlerstatistik und die Korrelationsstatistik ergab, liefert das BHandH Funktional fast über den gesamten Abstandsraum die besten Ergebnisse. Nur im Bereich sehr kurzer Abstände (1.06 Å bis 1.068 Å) wird das BHandH Funktional von dem B3LYP Funktional übertroffen. Der Abstand $|\Delta r_{best}^{calc}(d)|$ in Tabelle 7 bezeichnet den Betrag des Abstandes der besten Regressionsgerade im Abstand d von der Einheitsgeraden und ist damit ein Maß für den absoluten Fehler einer Abstandsbestimmung mit dieser Methode/Basissatz-Kombination. $|\Delta r_{best}^{calc}(d)|$ ist für Abstände im Bereich von 1.06 Å bis 1.084 Å kleiner als 0.001 Å, im Bereich größer

als 1.086 Å wächst $|\Delta r_{best}^{calc}(d)|$ schnell auf 0.0017 Å an.

Die abstandsabhängig beste Methode/Basissatz-Kombination ergibt sich schließlich aus der Betrachtung von Abbildung 14 und Tabelle 7 und ist in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8: Beste Methode/Basissatz-Kombinationen für CH-Bindungslängen.

Abstandsbereich [Å]	Beste Methode/Basissatz-Kombination
$1.060 < r \leq 1.062$	B3LYP/6-311G(3df,3pd)
$1.062 < r \leq 1.068$	B3LYP/cc-pVTZ
$1.068 < r \leq 1.072$	BHandH/AUG-cc-pVTZ
$1.072 < r \leq 1.090$	BHandH/6-311G(3df,3pd)
$1.090 < r \leq 1.110$	BHandH/AUG-cc-pVTZ

3.1.2.3 CO-Bindungsabstände

Da es nur sehr wenige Moleküle gibt, die CO-Bindungen enthalten und für die experimentelle r_e -Gleichgewichtsabstände bekannt sind, beschränkt sich die Performancebetrachtung der Methoden und Basissätze bezüglich dieser Systeme in der Literatur hauptsächlich auf das Studium einzelner Moleküle. So beschreiben Peterson und Dunning¹⁰¹ die Basissatzabhängigkeit, Elektronenkorrelationsbehandlung und molekulare Eigenschaften des Kohlenmonoxid-Moleküls, Bruna et al.¹⁰² beschäftigten sich mit Benchmarkberechnungen von Formaldehyd (Energie, Struktur und Eigenschaften) und Koput¹⁰³ behandelte Methanol auf CCSD(T)(frozen-core)/cc-pVXZ (X = 2–4) und CCSD(T)(alle Elektronen)/cc-pCVTZ Niveau.

Die Ergebnisse der folgenden Studie über CO-Bindungslängen wurden teilweise in Lit. 97 veröffentlicht.

3.1.2.3.1 Fehlerstatistik

Wie bei den CC- und CH-Bindungen wird zunächst das Fehlerstatistikdiagramm für die sechs Dichtefunktionalmethoden (Abb. 15) betrachtet. Der Statistik liegen Bindungslängen der Moleküle **5** und **9** bis **12** zugrunde (siehe Anhang A.1). Das Becke88 Funktional weist wie bei den CC- und CH-Bindungen die meisten Fehler im Bereich größer als 0.02 Å auf. Das SVWN Funktional zeigt fast gleichmäßige Abweichungen über den gesamten Definitionsbereich der CO-Bindungslängen. Bei

dem BLYP Funktional ist der Bereich der meisten Abweichungen zwischen 0.02 und 0.05 Å und zeigt damit eine etwas schlechtere Performance verglichen mit CH-Bindungen (Abb. 11) und CC-Bindungen (Abb. 6). Die Hybridfunktionale B3LYP und B3PW91 zeigen größte Abweichungen im mittleren Bereich (0.005 bis 0.01 Å). Bei dem BHandH Hybrid jedoch sind die Fehler in den schlechteren Bereich (0.01 bis 0.02 Å) verschoben.

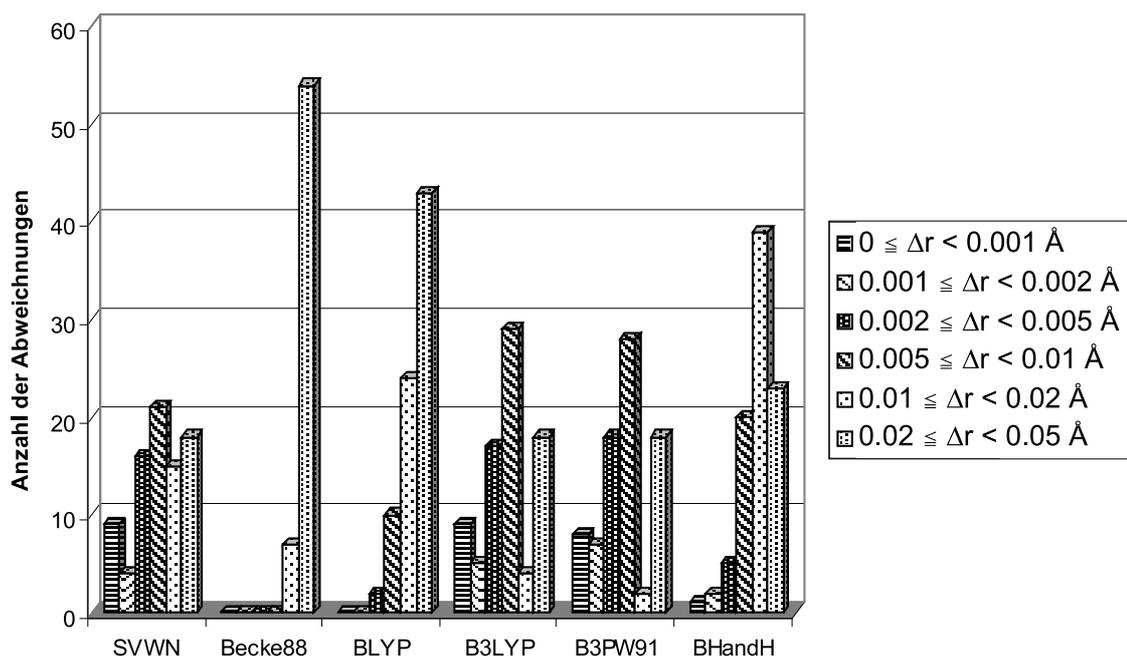


Abbildung 15: Fehlerstatistik der CO Bindungslängen berechnet für jedes Funktional und alle Basissätze. Alle Bindungsbereiche in Å. $\Delta r = |r_e^{calc} - r_e^{exp}|$. 60 Werte.

3.1.2.3.2 Korrelationsstatistik

Für die Korrelationsstatistik wurden die Moleküle **5** und **9** bis **12** mit insgesamt 9 experimentell unabhängig bestimmten r_e -Abständen verwendet. Bezüglich der CO-Korrelationsstatistik wurde die Methodenanzahl gegenüber den CC- und CH-Korrelationsstatistiken vergrößert, um die geringe Anzahl genauer r_e -Abstände durch direkt korrelierte Methoden (MP2, LMP2, MP4(SDQ) und CCSD(T)) auszugleichen. Hinsichtlich der direkt korrelierten Methoden gibt es zwei generelle Effekte bei der Berechnung molekularer Abstände: Erstens führen größere Basissätze zu einer Bindungskontraktion, zweitens führt eine immer komplexere Behandlung der

Elektronenkorrelation zu einer Verlängerung der Bindungslängen aufgrund der Beimischung antibindender Elektronenkonfigurationen. Letzterer Effekt wird von den Dichtefunktionalmethoden nicht gut erfaßt.

Die Parameter der Regressionsstatistik sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9: Statistische Parameter für CO-Bindungslängen der Moleküle **5** und **9** bis **12** der Regressionsgleichung (Gl. 55) für die Methoden BLYP, B3LYP, B3PW91, BHandH, MP2, LMP2, MP4(SDQ) und CCSD(T). 9 Datenpunkte.

Funktional	Basissatz	R	esd [Å]	m	b [Å]
BLYP	STO-3G	0.98748	0.0109	0.8938	0.0548
	6-31G	0.99901	0.0031	0.9543	0.0128
	6-31G*	0.99847	0.0038	0.9895	-0.0090
	6-31G**	0.99861	0.0036	0.9928	-0.0128
	6-311G	0.99870	0.0035	0.9200	0.0586
	6-311G(3df,3pd)	0.99832	0.0040	0.9434	0.0570
	cc-pVDZ	0.99820	0.0041	0.9781	0.0068
	AUG-cc-pVDZ	0.99915	0.0029	0.9596	0.0284
	cc-pVTZ	0.99867	0.0036	0.9457	0.0524
	AUG-cc-pVTZ	0.99899	0.0031	0.9417	0.0569
B3LYP	STO-3G	0.99157	0.0090	0.9281	0.0279
	6-31G	0.99964	0.0019	0.9861	-0.0117
	6-31G*	0.99925	0.0027	1.0170	-0.0283
	6-31G**	0.99936	0.0025	1.0208	-0.0327
	6-311G	0.99921	0.0028	0.9574	0.0270
	6-311G(3df,3pd)	0.99918	0.0028	0.9745	0.0328
	cc-pVDZ	0.99919	0.0028	1.0039	-0.0105
	AUG-cc-pVDZ	0.99968	0.0017	0.9885	0.0072
	cc-pVTZ	0.99939	0.0024	0.9761	0.0290
	AUG-cc-pVTZ	0.99956	0.0021	0.9724	0.0331
B3PW91	STO-3G	0.99179	0.0088	0.9498	0.0036
	6-31G	0.99972	0.0016	1.0025	-0.0297
	6-31G*	0.99940	0.0024	1.0347	-0.0475
	6-31G**	0.99951	0.0022	1.0390	-0.0526
	6-311G	0.99944	0.0023	0.9794	0.0023
	6-311G(3df,3pd)	0.99938	0.0024	0.9951	0.0097
	cc-pVDZ	0.99940	0.0024	1.0219	-0.0300
	AUG-cc-pVDZ	0.99977	0.0015	1.0086	-0.0150
	cc-pVTZ	0.99953	0.0021	0.9956	0.0073
	AUG-cc-pVTZ	0.99967	0.0018	0.9939	0.0092

Fortsetzung von Tabelle 9

Funktional	Basissatz	R	esd [Å]	m	b [Å]
BHandH	STO-3G	0.99508	0.0069	0.9891	-0.0218
	6-31G	0.99937	0.0025	1.0550	-0.0733
	6-31G*	0.99989	0.0010	1.0849	-0.0885
	6-31G**	0.99991	0.0009	1.0897	-0.0940
	6-311G	0.99861	0.0036	1.0311	-0.0404
	6-311G(3df,3pd)	0.99979	0.0014	1.0432	-0.0289
	cc-pVDZ	0.99989	0.0010	1.0701	-0.0687
	AUG-cc-pVDZ	0.99993	0.0008	1.0565	-0.0538
	cc-pVTZ	0.99987	0.0011	1.0450	-0.0331
	AUG-cc-pVTZ	0.99983	0.0013	1.0452	-0.0333
MP2	STO-3G	0.99543	0.0066	1.0003	-0.0669
	6-31G	0.99872	0.0035	0.9773	-0.0197
	6-31G*	0.99944	0.0023	1.0551	-0.0849
	6-31G**	0.99944	0.0023	1.0634	-0.0944
	6-311G	0.99701	0.0053	0.9375	0.0344
	6-311G(3df,3pd)	0.99939	0.0024	1.0213	-0.0297
	cc-pVDZ	0.99917	0.0028	1.0465	-0.0707
	AUG-cc-pVDZ	0.99945	0.0023	1.0139	-0.0363
	cc-pVTZ	0.99943	0.0023	1.0233	-0.0356
	AUG-cc-pVTZ	0.99958	0.0020	1.0202	-0.0330
LMP2	6-31G	0.99871	0.0035	0.9716	-0.0142
	6-31G*	0.99901	0.0031	1.0387	-0.0684
	6-31G**	0.99899	0.0031	1.0389	-0.0685
	6-311G	0.99869	0.0035	0.9691	-0.0052
	cc-pVDZ	0.99912	0.0029	1.0340	-0.0572
	cc-pVTZ	0.99916	0.0028	1.0174	-0.0308
MP4(SDQ)	STO-3G	0.99531	0.0067	0.9308	0.0176
	6-31G	0.99853	0.0038	0.9773	-0.0166
	6-31G*	0.99911	0.0029	1.0407	-0.0633
	6-31G**	0.99916	0.0028	1.0473	-0.0709
	6-311G	0.99657	0.0057	0.9338	0.0420
	6-311G(3df,3pd)	0.99932	0.0025	1.0063	-0.0065
	cc-pVDZ	0.99908	0.0030	1.0292	-0.0460
	AUG-cc-pVDZ	0.99933	0.0025	0.9972	-0.0112
	cc-pVTZ	0.99945	0.0023	1.0083	-0.0123
CCSD(T)	STO-3G	0.99528	0.0072	0.9203	0.0299
	6-31G	0.99919	0.0030	0.9492	0.0178
	6-31G*	0.99946	0.0024	1.0248	-0.0461
	6-31G**	0.99949	0.0024	1.0329	-0.0556
	6-311G	0.99880	0.0036	0.9411	0.0332
	6-311G(3df,3pd)	0.99953	0.0023	0.9990	-0.0017
	cc-pVDZ	0.99931	0.0027	1.0149	-0.0315
	AUG-cc-pVDZ	0.99951	0.0023	0.9877	-0.0032
	cc-pVTZ	0.99953	0.0023	1.0003	-0.0064

In Abbildung 16 ist exemplarisch ein Korrelationsdiagramm für CO-Bindungslängen bei Verwendung der MP4(SDQ)-Methode mit drei verschiedenen Basissätzen gezeigt. Der 6-311G(3df,3pd) Basissatz mit vielen Polarisationsfunktionen an schweren Atomen und Wasserstoff zeigt i. A. eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten (Ausgleichsgerade sehr nahe an der Einheitsgeraden).

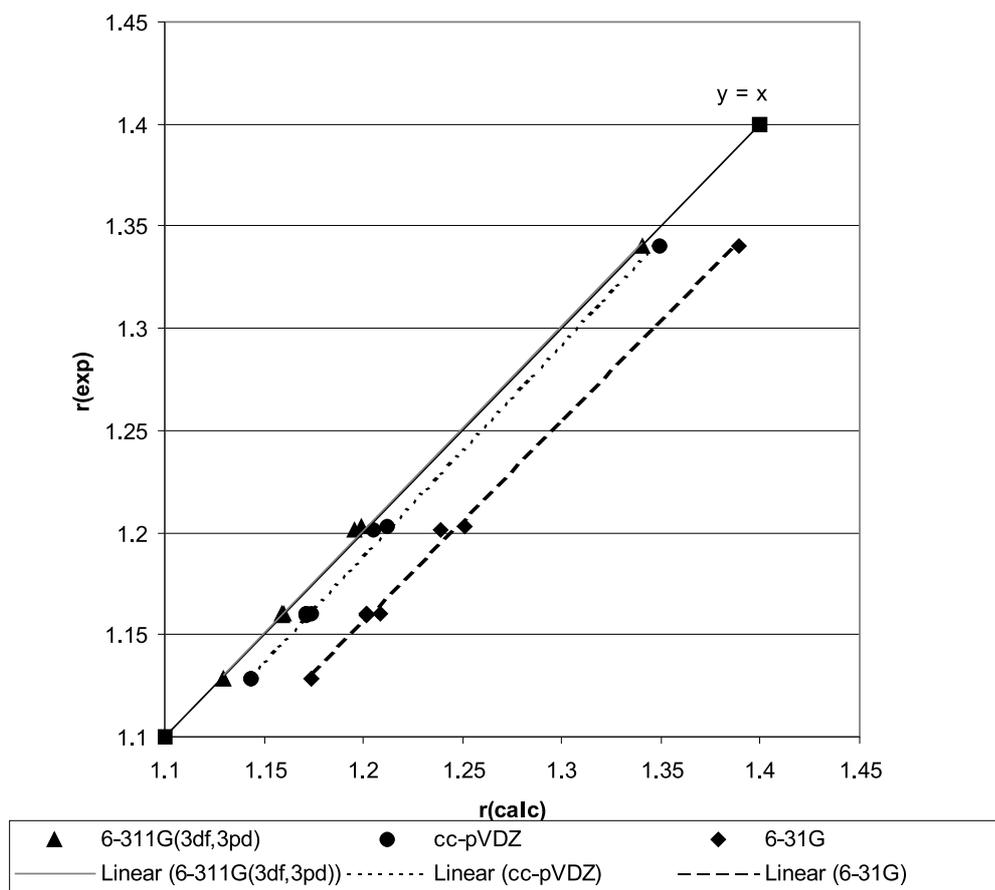


Abbildung 16: Korrelationsdiagramm für r_e CO-Bindungslängen der MP4(SDQ) Methode und einer Auswahl von drei Basissätzen.

3.1.2.3.3 Bestimmung der besten Methode/Basissatz-Kombination

Die Bestimmung der besten Methode/Basissatz-Kombination⁹⁷ wird wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben durchgeführt. Im Unterschied zu den CC- und CH-Bindungslängen wurde bei der Bestimmung der besten Methode/Basissatz-Kombination zusätzlich zu den Dichtefunktionalen die post HF Methoden MP2, LMP2, MP4(SDQ) und CCSD(T) berücksichtigt. Den abstandsabhängig besten Basissatz jeder Methode zeigt Abbildung 17.

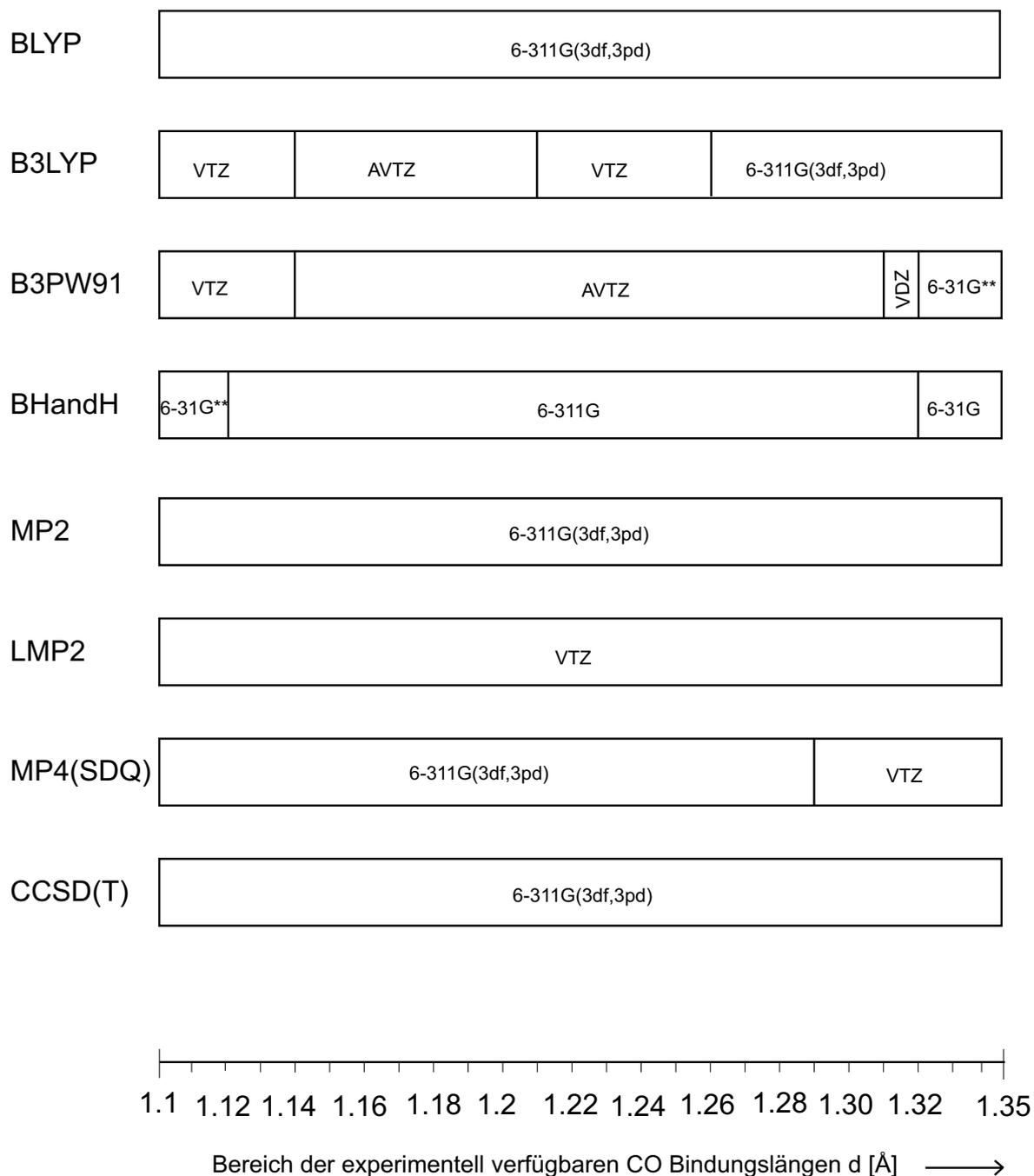


Abbildung 17: Abstandsabhängig bester Basissatz einer Methode für CO-Bindungslängen.

Wie bei den CC- und CH-Bindungen kann oftmals kein einzelner Basissatz gefunden werden, der über den gesamten Bindungsbereich die besten Abstände liefert. Der beste Basissatz für eine gegebene Methode ist wiederum abstandsabhängig. Hier zeigen größere triple-zeta Basissätze wie 6-311G(3df,3pd), cc-pVTZ und AUG-cc-pVTZ deutliche Vorteile. Im einzelnen zeigen die Methoden BLYP, MP2 und

CCSD(T) die beste Performance über den gesamten Bindungsbereich der CO Bindungen mit dem 6-311G(3df,3pd) Basissatz, der die größte Anzahl an Polarisationsfunktionen unter allen betrachteten Basissätzen aufweist. Die restlichen Methoden bevorzugen eine Mischung aus 6-311G(3df,3pd), cc-pVTZ und AUG-cc-pVTZ Basissätzen abhängig von der jeweiligen Bindungslänge. Das BHandH Funktional bevorzugt kleine double-zeta oder kleine triple-zeta Basissätze meistens ohne Polarisationsfunktionen. Dies ist ein Hinweis auf die Unzuverlässigkeit dieser Methode und sollte bei CO-Bindungen vermieden werden.

In Tabelle 10 ist schließlich das Methodenranking (2. Stufe des Ranking-Schema) dargestellt.

Tabelle 10: Abstandsabhängig beste Methode/Basissatz-Kombination.

CO Abstand d [Å]	$ \Delta r_{best}^{calc}(d) $ [Å] ^a	Rang ^b						
		1	2	3	4	5	6	7
1.10	0.0004	F	C	B	G	A	D	E
1.11	0.0005	F	C	B	G	D	A	E
1.12	0.0005	F	B	C	G	D	A	E
1.13	0.0006	F	B	C	G	D	A	E
1.14	0.0007	F	B	C	G	D	A	E
1.15	0.0007	F	B	C	G	D	A	E
1.16	0.0008	F	B	C	G	D	A	E
1.17	0.0009	F	B	C	G	D	A	E
1.18	0.0006	B	F	C	G	D	E	A
1.19	0.0003	B	F	C	G	D	E	A
1.20	0.0000	B	F	C	G	D	E	A
1.21	0.0003	B	F	C	G	D	E	A
1.22	0.0002	B	F	C	G	D	E	A
1.23	0.0005	B	F	C	G	D	E	A
1.24	0.0007	B	F	C	G	D	E	A
1.25	0.0009	B	F	C	G	D	E	A
1.26	0.0012	B	F	C	D	G	E	A
1.27	0.0004	B	F	C	D	G	E	A
1.28	0.0001	B	C	F	D	G	E	A
1.29	0.0002	B	C	F	D	G	E	A
1.30	0.0004	B	C	F	D	G	E	A
1.31	0.0007	B	C	F	D	G	E	A
1.32	0.0009	B	C	F	D	G	E	A
1.33	0.0006	C	B	F	D	G	E	A
1.34	0.0003	C	D	F	B	G	E	A
1.35	0.0001	C	D	F	B	G	E	A

^a Erläuterungen siehe Text.

^b A: BLYP, B: B3LYP, C B3PW91, D: MP2, E: LMP2, F: MP4(SDQ), G: CCSD(T)

Die beste Methode/Basissatz-Kombination für CO-Bindungslängen wird schließlich aus der Betrachtung der Ergebnisse aus Abbildung 17 (bester Basissatz eine Methode) und Tabelle 10 erhalten und ist in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11: Beste Methode/Basissatz-Kombinationen für CO-Bindungslängen.

Abstandsbereich [\AA]	Beste Methode/Basissatz-Kombination
$1.10 < r \leq 1.17$	MP4(SDQ)/6-311G(3df,3pd)
$1.17 < r \leq 1.21$	B3LYP/AUG-cc-pVTZ
$1.21 < r \leq 1.26$	B3LYP/cc-pVTZ
$1.26 < r \leq 1.32$	B3LYP/6-311G(3df,3pd)
$1.32 < r \leq 1.35$	B3PW91/6-31G**

Aus Tabelle 11 folgt, daß die Hybridfunktionale B3PW91 und insbesondere B3LYP geeignete und kosteneffektive Methoden zur Vorhersage von CO-Bindungslängen sind, wenn größere triple-zeta Basissätze verwendet werden. Die $|\Delta r_{best}^{calc}(d)|$ Werte liegen im Bereich zwischen 0.0001 und 0.0012 \AA . Der Mittelwert beträgt 0.0005 \AA über den gesamten Bindungsbereich der CO Bindungen.

3.1.3 Vorhersage von Gleichgewichtsabständen aus der Regressionsstatistik

Die Regressionsgeraden für CC, CH und CO Bindungstypen (Tabellen 3 (CC), 6 (CH) und 9 (CO)) der Trainingsätze von Molekülen für die jeweiligen Bindungstypen (CC: **2** bis **7**, **13**; CH: **1** bis **9**, **12**, **13**; CO: **5**, **9** bis **12**) können verwendet werden, um Gleichgewichtsabstände von Molekülen mit bekannten und unbekanntem experimentellen r_e -Abständen vorherzusagen.

Für alle Bindungstypen wurde die Regressionsgerade der B3LYP-Methode und des AUG-cc-pVDZ Basissatzes (Tabellen 3,6 und 9) verwendet. Die B3LYP Methode wurde deshalb gewählt, da sie unter den untersuchten DFT Methoden neben der B3PW91 Methode über alle untersuchten Bindungstypen die zuverlässigsten Gleichgewichtsabstände liefert (siehe Fehler- und Korrelationsstatistiken sowie die Ergebnisse der Ranking Prozeduren). Der AUG-cc-pVDZ Basissatz wurde gewählt, weil er sowohl über Polarisationsfunktionen als auch über diffuse Funktionen verfügt. Ebenfalls ist der lineare Regressionskoeffizient R ausreichend hoch ($R > 0.99$ für alle Bindungstypen). Tabelle 12 zeigt approximierete CC und CH r_e -Abstände für die Trainingsatzmoleküle der CC- und CH-Bindungstypen. Die mittlere Abweichung der vorhergesagten Werte von den experimentellen Werten beträgt 0.0006 \AA für CH-

Abstände und 0.0014 Å für CC–Abstände. Die maximalen Abweichungen liegen bei 0.0043 Å (CH) und 0.0038 Å (CC). In Tabelle 13 sind die approximierten CO r_e –Abstände für die Trainingsatzmoleküle der CO–Bindungen zusammengestellt. Die mittlere Abweichung beträgt hier 0.0014 Å, die maximale Abweichung 0.0039 Å für die C=O–Doppelbindung in **12**. Der experimentelle Abstand für C=O in **12** ($r(\text{C=O})=1.201(5)$) ist jedoch mit einem relativ großen Fehler (0.005 Å) behaftet, was die recht große maximale Abweichung erklärt.

Tabelle 12: Anwendung von B3LYP/AUG-cc-pVDZ (=DFT) Regressionsgleichungen für CH– und CC–Bindungen zur Approximation bekannter experimenteller r_e –Abstände der Trainingsatzmoleküle CC: **2** bis **7** und **13**; CH: **1** bis **9**, **12** und **13**.

No.	Verbindung (Bindung)	$r_{e,pred.}^{DFT}$ [Å]	$r_{e,exp}$ [Å]	Lit.	Δr^a [Å]
1	Methan (H–C)	1.0855	1.0862(12)	63	-0.0007
1	Methan (H–C)	1.0855	1.0865(15)	63	-0.001
1	Methan (H–C)	1.0855	1.0858	64	-0.0003
2	Ethan (H–C)	1.0878	1.0877(50)	65	0.0001
2	Ethan (H–C)	1.0878	1.0895	66	0.0017
3	Ethen (H–C)	1.0805	1.0809(3)	67	-0.0004
4	Ethin (H–C)	1.0621	1.0622(2)	68	-0.0001
4	Ethin (H–C)	1.0621	1.0625(1)	69	-0.0004
4	Ethin (H–C)	1.0621	1.06208	70	0.0000
5	Keten (H–C)	1.0761	1.07576(7)	71	0.0003
6	Allen (H–C)	1.0806	1.0763	72	0.0043
7	Benzol (H–C)	1.0800	1.0802	73	-0.0002
8	Cyanwasserstoff (H–C)	1.0653	1.0655(2)	74	-0.0002
8	Cyanwasserstoff (H–C)	1.0653	1.06501(8)	75	0.0003
9	Formaldehyd (H–C)	1.1008	1.1003	76	0.0005
12	Ameisensäure (H–C)	1.0913	1.091(5)	82	0.0003
13	HCCF (H–C)	1.0602	1.0601	83	0.0001
2	Ethan (C–C)	1.5258	1.5280(30)	65	-0.0022
2	Ethan (C–C)	1.5258	1.522	66	0.0038
3	Ethen (C=C)	1.3292	1.3307(3)	67	-0.0015
4	Ethin (C≡C)	1.2033	1.20241(9)	69	0.0009
4	Ethin (C≡C)	1.2033	1.20257(9)	68	0.0007
4	Ethin (C≡C)	1.2033	1.20272	70	0.0006
5	Keten (C=C)	1.3123	1.31212(30)	71	0.0002
6	Allen (C=C)	1.3054	1.3082(10)	72	-0.0028
7	Benzol (CC)	1.3934	1.3914	73	0.0020
13	HCCF (C≡C)	1.1981	1.1964	83	0.0017

$$^a \Delta r = r_{e,pred.}^{B3LYP/AUG-cc-pVDZ} - r_{e,exp}$$

Tabelle 13: Anwendung von B3LYP/AUG-cc-pVDZ (=DFT) Regressionsgleichungen für CO-Bindungen zur Approximation bekannter experimenteller r_e -Abstände der Trainingsatzmoleküle **5**, **9** bis **12**.

No.	Verbindung (Bindung)	$r_{e,pred.}^{DFT}$ [Å]	$r_{e,exp}$ [Å]	Lit.	Δr^a [Å]
5	Keten (C=O)	1.1615	1.16030(29)	71	0.0012
9	Formaldehyd (C=O)	1.2005	1.2031(5)	76	-0.0026
10	Kohlenmonoxid (C≡O)	1.1282	1.1284	77	-0.0002
10	Kohlenmonoxid (C≡O)	1.1282	1.1282	78	0.0000
11	Kohlendioxid (C=O)	1.1611	1.159959(3)	79	0.0011
11	Kohlendioxid (C=O)	1.1611	1.1602(8)	80	0.0009
11	Kohlendioxid (C=O)	1.1611	1.15979	81	0.0013
12	Ameisensäure (C–O)	1.3411	1.340(5)	82	0.0011
12	Ameisensäure (C=O)	1.2049	1.201(5)	82	0.0039

$$^a \Delta r = r_{e,pred.}^{DFT} - r_{e,exp}$$

Weitere Testmoleküle, für welche experimentelle r_e -Abstände vorhanden sind und die nicht im Trainingsatz für die Bestimmung der Regressionsgleichungen enthalten sind, sind die Methylhalogenide Methylfluorid (**15**), Methylchlorid (**16**) und Methylbromid (**17**), das Nitril **19** sowie das Methylen-carben **22**. Die Resultate der Anwendung des r_e -Approximationsschemas zeigt Tabelle 14. Die Abweichungen der vorhergesagten r_e -Abstände sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Fehlern. Die maximale Abweichung beträgt 0.0025 Å für das Methylen-carben **22**.

Tabelle 14: Anwendung von B3LYP/AUG-cc-pVDZ Regressionsgleichungen für CH-Bindungen zur Approximation von experimentellen r_e -Abständen der Methylhalogenide **15** bis **17**, des Nitrils **19** und des Methylen-carbens **22**.

No.	Verbindung	$r_{e, predicted}$ [Å]	$r_{e, exp}$ [Å]	Lit.	Δr^a [Å]
15	Methylfluorid (C–H)	1.0863	1.087(1)	85	-0.0007
16	Methylchlorid (C–H)	1.0825	1.084(0)	86	-0.0015
17	Methylbromid (C–H)	1.0815	1.082(3)	87	-0.0008
19	HCCCN (C–H)	1.0621	1.0624	89	-0.0003
22	Triplett Methylen-carben (C–H)	1.0773	1.0748	92	0.0025

$$^a \Delta r = r_e(predicted) - r_e(exp)$$

Tabelle 15 zeigt schließlich die Anwendung des r_e -Approximationsschemas auf Moleküle **23** bis **36**, die in Abbildung 18 gezeigt sind, für welche keine experimentellen Gleichgewichtsabstände verfügbar sind. Aufgrund der obenstehenden Evaluierung des Approximationsansatzes kann angenommen werden, daß die vorhergesagten Gleichgewichtsstrukturen zu den vernünftigsten auf diesem theoretischen Level (Dichtefunktionalmethode mit relativ kleinem Basissatz) zählen.

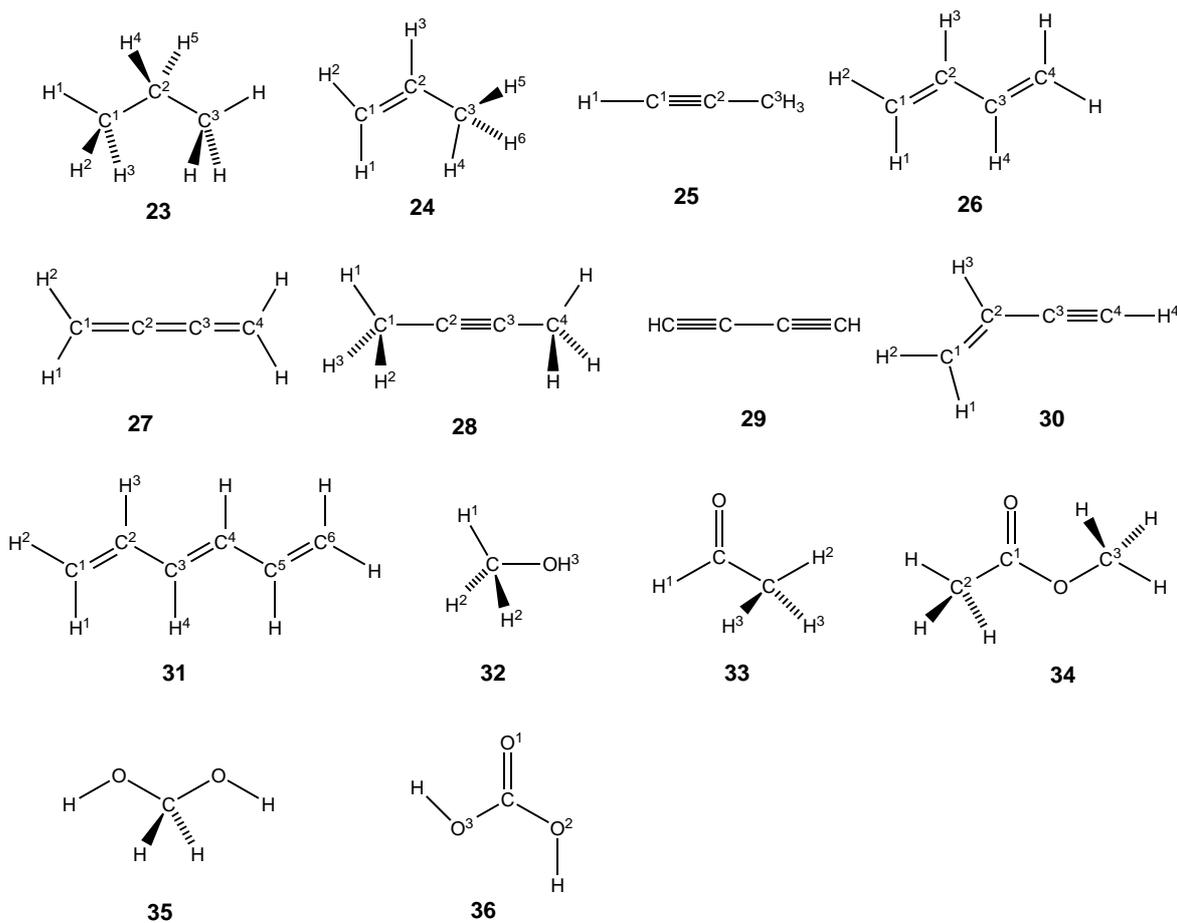


Abbildung 18: Strukturen der Moleküle **23** bis **36** für welche keine experimentellen Gleichgewichtsstrukturen existieren.

Tabelle 15: Anwendung von B3LYP/AUG-cc-pVDZ Regressionsgleichungen für CC–CH– und CO–Bindungen der Moleküle **23** bis **35**, die nicht im Trainingsatz enthalten sind, zur Vorhersage von experimentellen r_e –Abständen.

No.	Verbindung	Bindung	r_e , vorhergesagt [Å]
23	Propan	H ⁴ –C ²	1.0894
23	Propan	H ¹ –C ¹	1.0875
23	Propan	H ² –C ¹	1.0886
24	Propen	H ¹ –C ¹	1.0895
25	Propin	H–C ³	1.0875
25	Propin	H ¹ –C ¹	1.0604
26	1.3-Butadien	H ² –C ¹	1.0789
27	Butatrien	H ¹ –C ¹	1.0808
28	2-Butin	H ¹ –C ¹	1.0879
29	Butadiin	C–H	1.0608
30	Vinylethin	H ² –C ¹	1.0787
23	Propan	C–C	1.5265
24	Propen	C–C	1.4993
24	Propen	C=C	1.3323
25	Propin	C–C	1.4589
25	Propin	C≡C	1.2064
26	1.3-Butadien	C–C	1.4558
26	1.3-Butadien	C=C	1.3398
27	Butatrien	C=C	1.2698
27	Butatrien	H ₂ C=C	1.3176
28	2-Butin	C≡C	1.2082
28	2-Butin	C–C	1.4604
29	Butadiin	HC≡C	1.2111
29	Butadiin	C–C	1.3674
30	Vinylethin	C≡C	1.2097
30	Vinylethin	C–C	1.4240
30	Vinylethin	C=C	1.3397
31	Hexatrien	H ₂ C=CH	1.3424
31	Hexatrien	HC–CH	1.4485
32	Methanol	C–O	1.4183
33	Acetaldehyd	C=O	1.2046
34	Essigsäuremethylester	C=O	1.2052
34	Essigsäuremethylester	C ¹ –O	1.3474
34	Essigsäuremethylester	C ³ –O	1.4310

3.1.4 Abstandsabhängige Skalierungsfaktoren zur Approximation von Abständen höherer Basissätze

Die berechneten Bindungslängen der meisten untersuchten Dichtefunktionale sind im Vergleich mit den experimentell bestimmten Gleichgewichtsabständen zu lang. Ausnahmen hiervon bilden das BHandH Funktional mit 6-31G und 6-311G Basissatz bezüglich CH-Bindungen sowie das SVWN Funktional mit den Basissätzen 6-31G, 6-31G*, 6-31G**, cc-pVDZ und AUG-cc-pVDZ bezüglich CC-Einfachbindungen. Die Überbestimmung der Bindungsabstände ist bei triple-zeta Basissätzen weniger ausgeprägt als bei double-zeta Basissätzen. Im allgemeinen sind die Abweichungen von experimentellen Abständen systematisch. Martin et al.¹⁰⁴ führte zur Korrektur dieser systematischen Abweichungen ein additives Korrekturschema ein. Sie benutzten einen Testsatz von 13 organischen und anorganischen Molekülen. Unter diesen Molekülen sind nur vier Moleküle zu finden, die eine CH-Bindung aufweisen (Methan, Ethin, Formaldehyd und Cyanwasserstoff) und nur ein Molekül, welches eine CC-Bindung enthält (Ethin). Damit ist diese Untersuchung nicht auf die Behandlung organischer Moleküle ausgerichtet. Sie erreichten einen absoluten Fehler von 0.002 Å für die Vorhersage von experimentellen r_e -Abständen.

In dieser Arbeit wurden empirische, abstandsabhängige Skalierungsfaktoren⁹⁶ (anstatt einfacher additiver Korrekturen) zur Erzeugung der weniger überschießenden triple-zeta Abstände aus double-zeta Abständen eingeführt. Im allgemeinen gelingt die Vorhersage von höheren Basissatz-Abständen aus niedrigeren (kleineren) Basissätzen mit hoher Genauigkeit. Auf diese Weise können *near* r_e -Abstände für große organische Moleküle erzeugt werden, wie es an Vitamin A und Alanindipeptid in Kapitel 3.1.4.3 gezeigt wird. Ebenfalls erlaubt dieser Ansatz enorme Einsparungen an CPU-Zeit, da nur moderate Methode/Basissatz-Kombinationen (z.B. B3LYP/double-zeta Basissatz) berechnet werden müssen um triple-zeta Abstände zu erhalten. Der Rechenzeitgewinn der genäherten gegenüber den optimierten triple-zeta Ergebnissen hängt von der Größe des untersuchten Systems und der formalen Skalierung der gewählten Methode ab.

3.1.4.1 Herleitung der abstandsabhängigen Skalierungsfaktoren

Die grundlegende Voraussetzung für das Funktionieren des double-zeta \rightarrow triple-zeta Skalierungsansatzes ist, daß die linearen Regressionskoeffizienten R der double-zeta und triple-zeta Basissätze möglichst nahe an $R = 1$ sind ($R > 0.99$) und die geschätzten Standardabweichungen esd der Regressionsgeraden einen niedrigen Wert aufweisen ($esd < 0.003 \text{ \AA}$). Im folgenden wird die Herleitung der Skalierungsgleichung beschrieben:

Gleichungen 59 und 60 zeigen die allgemeinen Regressionsgleichungen der double-zeta (DZ) und triple-zeta (TZ) Korrelationen.

$$r_{exp} = m_{DZ} \cdot r_{DZ} + b_{DZ} \quad (59)$$

$$r_{exp} = m_{TZ} \cdot r_{TZ} + b_{TZ} \quad (60)$$

m_{DZ} und m_{TZ} sind die Steigungen der double-zeta bzw. triple-zeta Regressionsgleichungen und b_{DZ} und b_{TZ} bedeuten die jeweiligen Achsenabschnitte. Da die Menge der experimentellen Daten für beide Gleichungen 59 und 60 dieselbe ist, können die Gleichungen gleichgesetzt werden:

$$m_{TZ} \cdot r_{TZ} + b_{TZ} = m_{DZ} \cdot r_{DZ} + b_{DZ} \quad (61)$$

$$r_{TZ} = r_{DZ} \cdot \frac{m_{DZ}}{m_{TZ}} + \frac{b_{DZ} - b_{TZ}}{m_{TZ}} \quad (62)$$

Die Skalierungsfaktoren zur Approximation von triple-zeta Ergebnissen aus double-zeta Geometrieoptimierungen sind definiert durch

$$f_{scale}^{DZ,TZ} = \frac{r_{TZ}}{r_{DZ}}. \quad (63)$$

Aus den Gleichungen 62 und 63 erhält man die abstandsabhängige Skalierungsfaktorgleichung 64, welche eine Hyperbelfunktion darstellt.

$$f_{scale}^{DZ,TZ} = \frac{m_{DZ}}{m_{TZ}} + \frac{b_{DZ} - b_{TZ}}{m_{TZ}} \cdot \frac{1}{r_{DZ}} \quad (64)$$

Die Werte m_{DZ} , m_{TZ} , b_{DZ} und b_{TZ} können den Tabellen 3, 6 und 9 entnommen werden.

3.1.4.2 Anwendung auf kleine organische Moleküle

Zunächst wird das $DZ \rightarrow TZ$ Skalierungsschema auf kleine organische Moleküle angewandt, um die Qualität des Ansatzes zu testen. Hierbei werden B3LYP/AUG-cc-pVTZ Abstände aus B3LYP/AUG-cc-pVDZ Geometrieoptimierungen erzeugt und diese mit vollständigen B3LYP/AUG-cc-pVTZ Geometrieoptimierungen verglichen. Tabelle 16 zeigt die triple-zeta Approximation für CH-Bindungsabstände der Moleküle **1** bis **9**, **12**, **23** bis **31**.

Tabelle 16: Anwendung der abstandsabhängigen Skalierungsfaktoren auf B3LYP/AUG-cc-pVDZ(AVDZ) optimierte CH-Bindungslängen der Moleküle **1** bis **9**, **12**, **23** bis **31** zur Erzeugung von B3LYP/AUG-cc-pVTZ(AVTZ) optimierten Bindungsabständen. Vergleich mit vollständig optimierten B3LYP/AUG-cc-pVTZ(AVTZ) Abständen. Alle Abstandsangaben in Å.

No.	Verbindung (Bindung)	r(AVDZ)	r(AVTZ,approx)	r(AVTZ,opt.)	Δr^a
1	Methan (H-C)	1.0969	1.0885	1.0883	-0.0002
2	Ethan (H-C)	1.0995	1.0911	1.0910	-0.0001
3	Ethen (H-C)	1.0914	1.0828	1.0825	-0.0003
4	Ethin (H-C)	1.0709	1.0617	1.0613	-0.0004
5	Keten (H-C)	1.0865	1.0778	1.0780	0.0002
6	Allen (H ¹ -C ¹)	1.0915	1.0829	1.0832	0.0003
7	Benzol (H-C)	1.0908	1.0822	1.0819	-0.0003
8	Cyanwasserstoff (H-C)	1.0745	1.0654	1.0656	0.0002
9	Formaldehyd (H-C)	1.1140	1.1060	1.1058	-0.0002
12	Ameisensäure (H-C)	1.1034	1.0951	1.0960	0.0009
23	Propan (H ⁴ -C ²)	1.1013	1.0930	1.0933	0.0003
23	Propan (H ¹ -C ¹)	1.0992	1.0908	1.0910	0.0002
23	Propan (H ² -C ¹)	1.1005	1.0922	1.0921	-0.0001
24	Propen (H ¹ -C ¹)	1.1015	1.0932	1.0932	0.0000
25	Propin (H-C ³)	1.0992	1.0908	1.0910	0.0002
25	Propin (H ¹ -C ¹)	1.0691	1.0599	1.0610	0.0011
26	1.3-Butadien (H ³ -C ²)	1.0945	1.0860	1.0858	-0.0002
27	Butatrien (H ¹ -C ¹)	1.0918	1.0832	1.0834	0.0002
28	2-Butin (H ¹ -C ¹)	1.0997	1.0913	1.0915	0.0002
29	Butadiin (H-C)	1.0695	1.0603	1.0614	0.0011
30	Vinylethin (H ⁴ -C ⁴)	1.0694	1.0602	1.0612	0.0010
31	Hexatrien (H ² -C ¹)	1.0895	1.0808	1.0807	-0.0001
31	Hexatrien (H ¹ -C ¹)	1.0916	1.0830	1.0830	0.0000
31	Hexatrien (H ³ -C ²)	1.0944	1.0859	1.0858	-0.0001
31	Hexatrien (H ⁴ -C ³)	1.0950	1.0865	1.0865	0.0000

^a $\Delta r = r(AVTZ, opt) - r(AVTZ, approx.)$

Wie aus Tabelle 16 ersichtlich ist, sind die approximierten AUG-cc-pVTZ CH-Bindungslängen in sehr guter Übereinstimmung mit den vollständig optimierten Werten. Die mittlere Abweichung der approximierten von den vollständig optimierten Abständen beträgt 0.0003 Å, die maximale Abweichung beträgt 0.0011 Å (**25** und **29**). Die Tabellen 17 und 18 zeigen den gleichen Skalierungsansatz für CC- und CO-Bindungslängen. Auch in diesen Fällen wird eine markante Übereinstimmung der vollständig optimierten Abstände mit den vorhergesagten TZ-Abständen festgestellt.

Tabelle 17: Anwendung der abstandsabhängigen Skalierungsfaktoren auf B3LYP/AUG-cc-pVDZ(AVDZ) optimierte CC-Bindungslängen der Moleküle **2** bis **7**, **13**, **23** bis **31** zur Erzeugung von B3LYP/AUG-cc-pVTZ(AVTZ) optimierten Bindungsabständen. Vergleich mit vollständig optimierten B3LYP/AUG-cc-pVTZ(AVTZ) Abständen. Alle Abstandsangaben in Å.

No.	Verbindung (Bindung)	r(AVDZ)	r(AVTZ,approx.)	r(AVTZ,opt.)	Δr^a
2	Ethan (C–C)	1.5311	1.5269	1.5271	0.0002
3	Ethen (C=C)	1.3352	1.3254	1.3248	-0.0006
4	Ethin (C≡C)	1.2097	1.1963	1.1963	0.0000
5	Keten (C=C)	1.3183	1.3080	1.3079	-0.0001
6	Allen (C=C)	1.3115	1.3010	1.3001	-0.0009
7	Benzol (CC)	1.3992	1.3912	1.3910	-0.0002
13	HCCF (C≡C)	1.2045	1.1909	1.1914	0.0005
23	Propan (C–C)	1.5318	1.5276	1.5279	0.0003
24	Propen (C–C)	1.5016	1.4966	1.4966	0.0000
24	Propen (C=C)	1.3371	1.3273	1.3272	-0.0001
25	Propin (C–C)	1.4619	1.4557	1.4546	-0.0011
25	Propin (C≡C)	1.2125	1.1991	1.1991	0.0000
26	1.3-Butadien (C–C)	1.4588	1.4525	1.4527	0.0002
26	1.3-Butadien (C=C)	1.3442	1.3346	1.3343	-0.0003
27	Butatrien (C=C)	1.2752	1.2636	1.2631	-0.0005
27	Butatrien (H ₂ C=C)	1.3223	1.3121	1.3118	-0.0003
28	2-Butin (C≡C)	1.2143	1.2010	1.2010	0.0000
28	2-Butin (C–C)	1.4634	1.4573	1.4566	-0.0007
29	Butadiin (HC≡C)	1.2172	1.2040	1.2042	0.0002
29	Butadiin (C–C)	1.3714	1.3626	1.3638	0.0012
30	Vinylethin (C≡C)	1.2158	1.2025	1.2024	-0.0001
30	Vinylethin (C–C)	1.4273	1.4201	1.4203	0.0002
30	Vinylethin (C=C)	1.3441	1.3345	1.3341	-0.0004
31	Hexatrien (H ₂ C=CH)	1.3468	1.3373	1.3370	-0.0003
31	Hexatrien (HC–C)	1.4515	1.4450	1.4451	0.0001
31	Hexatrien (HC=CH)	1.3550	1.3457	1.3457	0.0000

$$^a \Delta r = r(AVTZ, opt) - r(AVTZ, approx.)$$

Tabelle 18: Anwendung der abstandsabhängigen Skalierungsfaktoren auf B3LYP/AUG-cc-pVDZ(AVDZ) optimierte CO-Bindungslängen der Moleküle **5**, **9** bis **12** zur Erzeugung von B3LYP/AUG-cc-pVTZ(AVTZ) optimierten Bindungsabständen. Vergleich mit vollständig optimierten B3LYP/AUG-cc-pVTZ(AVTZ) Abständen. Alle Abstandsangaben in Å.

No.	Verbindung (Bindung)	r^{AVDZ}	$r^{AVTZ,approx.}$	$r^{AVTZ,opt.}$	Δr^a
5	Keten (C=O)	1.1678	1.1604	1.1602	-0.0002
9	Formaldehyd (C=O)	1.2073	1.2005	1.2002	-0.0003
10	Kohlenmonoxid (C≡O)	1.1341	1.1261	1.1258	-0.0003
11	Kohlendioxid (C=O)	1.1674	1.1600	1.1605	0.0005
12	Ameisensäure (C–O)	1.3495	1.3451	1.3451	0.0000
12	Ameisensäure (C=O)	1.2049	1.1981	1.1977	-0.0004
32	Methanol (C–O)	1.4275	1.4245	1.4240	-0.0005
33	Acetaldehyd (C=O)	1.2113	1.2047	1.2044	-0.0003
34	Essigsäuremethylester (C=O)	1.2123	1.2057	1.2052	-0.0005
34	Essigsäuremethylester (C1–O)	1.3554	1.3512	1.3506	-0.0006
34	Essigsäuremethylester (C3–O)	1.4411	1.4383	1.4375	-0.0008
35	Formaldehydhydrat (C–O)	1.4093	1.4059	1.4055	-0.0004
36	Kohlensäure (C=O)	1.2015	1.1948	1.1944	-0.0004
36	Kohlensäure (C–O2)	1.3432	1.3388	1.3389	0.0001
36	Kohlensäure (C–O3)	1.3609	1.3568	1.3573	0.0005

$$^a \Delta r = r^{AVTZ,opt} - r^{AVTZ,approx.}$$

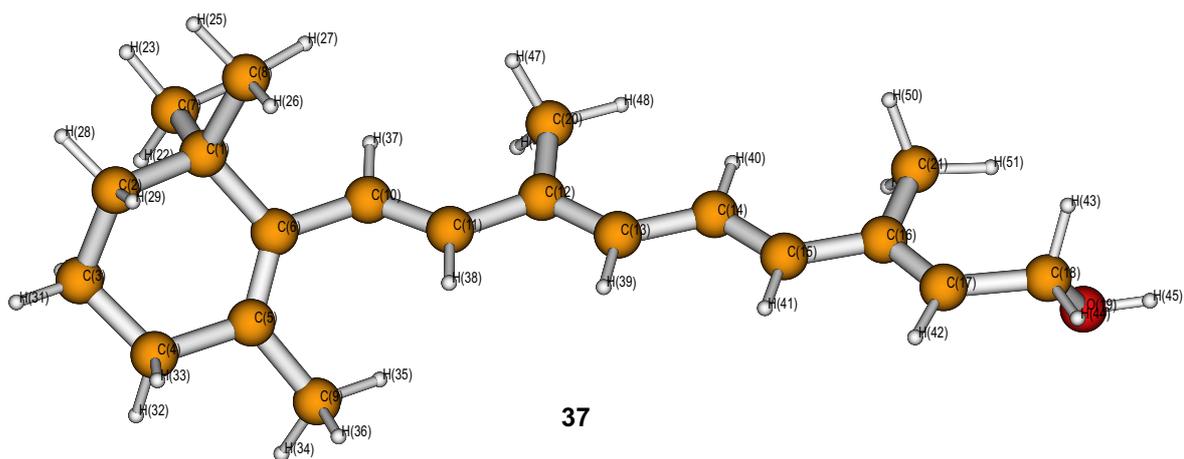
Die mittleren Abweichungen der vorhergesagten TZ-Abstände von den vollständig optimierten Abständen beträgt 0.0003 Å bei CC- und 0.0005 Å bei CO-Bindungen. Maximale Abweichungen ergeben sich bei CC-Bindungen zu 0.0012 Å (C–C Einfachbindung in **29**) und bei CO-Bindungen zu 0.0008 Å (C3–O) in **34**.

Wie die Tabellen 16 bis 18 belegen, bietet das DZ → TZ Skalierungsschema für das untersuchte theoretische Niveau und die Betrachtung organischer Moleküle, die gewöhnliche Bindungsverhältnisse aufweisen, eine sehr gute Möglichkeit teure Berechnungen durch kostengünstigere Berechnungen zu ersetzen. Die mittleren Abweichungen liegen deutlich unter den experimentellen Fehlergrenzen. Dadurch kann insbesondere bei großen Molekülen die Rechenzeit, bei nur geringem Verlust an Genauigkeit, signifikant gesenkt werden. Dies wird im nächsten Kapitel anhand der Moleküle Vitamin A (**37**), Alanindipeptid (**38**), Thymin (**39**) und Vanillin (**40**) belegt.

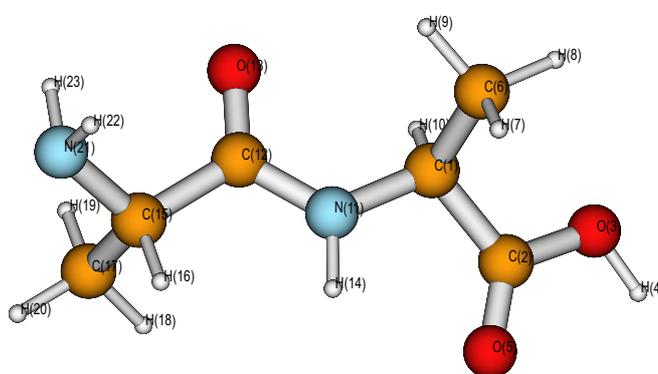
3.1.4.3 Anwendung auf größere Moleküle

Das Ziel des DZ \rightarrow TZ Skalierungsansatzes ist es, Resultate größerer Basissätze durch Anwendung kleinerer Basissätze zu erzeugen. Dadurch wird die Behandlung größerer Moleküle auf gängiger Hardware möglich.

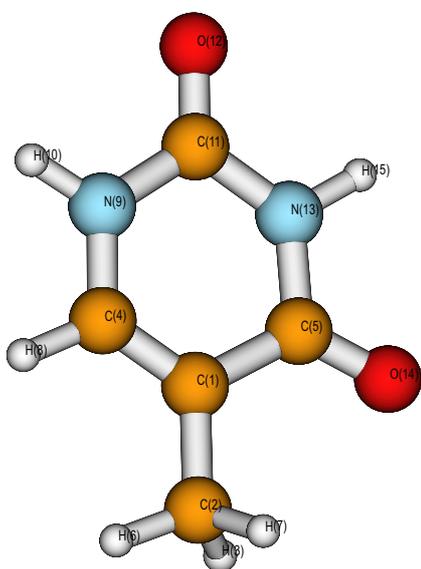
Tabelle 19 faßt die Ergebnisse für CH-Bindungen bezüglich der Moleküle Vitamin A (**37**) und das Alanindipeptid (**38**) zusammen, die in Abbildung 19 dargestellt sind. Hier wurde das B3LYP Funktional verwendet mit 6-31G** als double-zeta Basissatz und cc-pVTZ als triple-zeta Basissatz. Eine graphische Darstellung der skalierten triple-zeta, unskalierten triple-zeta und optimierten double-zeta CH-Abstände sind für **37** und **38** in Abbildung 20 dargestellt. Das obere Diagramm zeigt die CH-Skalierung für **38**, das untere Diagramm jene für **37**. Die angenäherten triple-zeta Werte (gestrichelte Linie) sind in guter Übereinstimmung mit den vollständig optimierten triple-zeta Werten (graue Linie). Für **37** beträgt die mittlere Abweichung 0.0006 Å, für **38** 0.0007 Å.



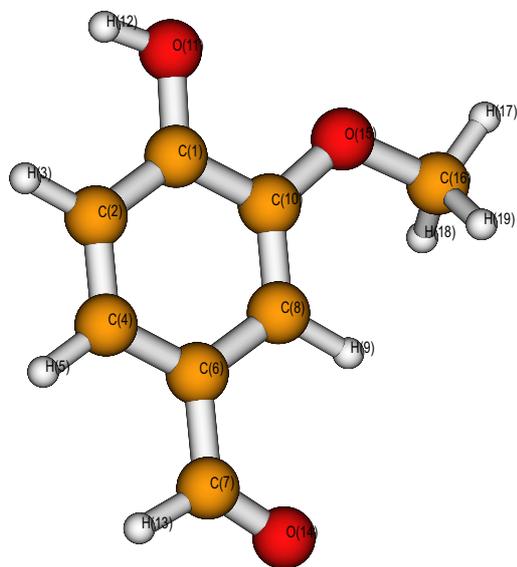
37



38



39



40

Abbildung 19: Strukturen und Numerierung der Moleküle Vitamin A (37), Alanindipeptid (38), Thymin (39) und Vanillin (40).

Tabelle 19: Anwendung der abstandsabhängigen Skalierungsfaktoren auf CH-Bindungen von **37** und **38**. Numerierung der Atome siehe Abbildung 19. Alle Abstandsangaben in Å.

Bindung	$r_{CC}^{6-31G^{**}}$ [Å]	$r_{CC}^{cc-pVTZ,approx}$ [Å]	$r_{CC}^{cc-pVTZ}$ [Å]	Δr^a
Vitamin A (37):				
C7 - H22	1.0938	1.0900	1.08955	-0.0005
C7 - H23	1.0963	1.0926	1.09217	-0.0004
C7 - H24	1.0944	1.0907	1.08994	-0.0008
C8 - H25	1.0963	1.0925	1.09209	-0.0004
C8 - H26	1.0949	1.0912	1.09081	-0.0003
C8 - H27	1.0936	1.0898	1.0894	-0.0004
C2 - H28	1.0974	1.0937	1.09291	-0.0007
C2 - H29	1.0988	1.0951	1.0944	-0.0007
C3 - H30	1.0967	1.0930	1.0923	-0.0007
C3 - H31	1.0962	1.0925	1.09185	-0.0006
C4 - H32	1.0979	1.0942	1.09326	-0.0009
C4 - H33	1.1024	1.0987	1.09809	-0.0006
C9 - H34	1.0971	1.0934	1.09281	-0.0006
C9 - H35	1.0900	1.0861	1.08548	-0.0007
C9 - H36	1.0991	1.0954	1.09494	-0.0004
C10 - H37	1.0890	1.0852	1.08437	-0.0008
C11 - H38	1.0883	1.0845	1.08394	-0.0005
C13 - H39	1.0904	1.0866	1.08618	-0.0004
C14 - H40	1.0863	1.0824	1.08177	-0.0006
C15 - H41	1.0902	1.0864	1.08596	-0.0004
C17 - H42	1.0881	1.0843	1.08377	-0.0005
C18 - H43	1.1027	1.0990	1.0971	-0.0019
C18 - H44	1.0997	1.0960	1.09402	-0.0020
C20 - H46	1.0963	1.0926	1.09227	-0.0003
C20 - H47	1.0967	1.0930	1.09257	-0.0004
C20 - H48	1.0901	1.0863	1.08567	-0.0006
C21 - H49	1.0957	1.0919	1.0916	-0.0003
C21 - H50	1.0967	1.0929	1.09239	-0.0006
C21 - H51	1.0893	1.0855	1.08523	-0.0002
Alanindipeptid (38):				
C(1) - H(10)	1.0969	1.0935	1.0918	-0.0017
C(6) - H(7)	1.0941	1.0907	1.0904	-0.0003
C(6) - H(8)	1.0926	1.0891	1.0886	-0.0005
C(6) - H(9)	1.0912	1.0877	1.0875	-0.0002
C(15) - H(16)	1.0978	1.0944	1.0931	-0.0013
C(17) - H(18)	1.0947	1.0913	1.0908	-0.0005
C(17) - H(19)	1.0950	1.0916	1.0909	-0.0007
C(17) - H(20)	1.0924	1.0889	1.0887	-0.0002

$$^a \Delta r = r_{CC}^{6-31G^{**}} - r_{CC}^{cc-pVTZ,approx}$$

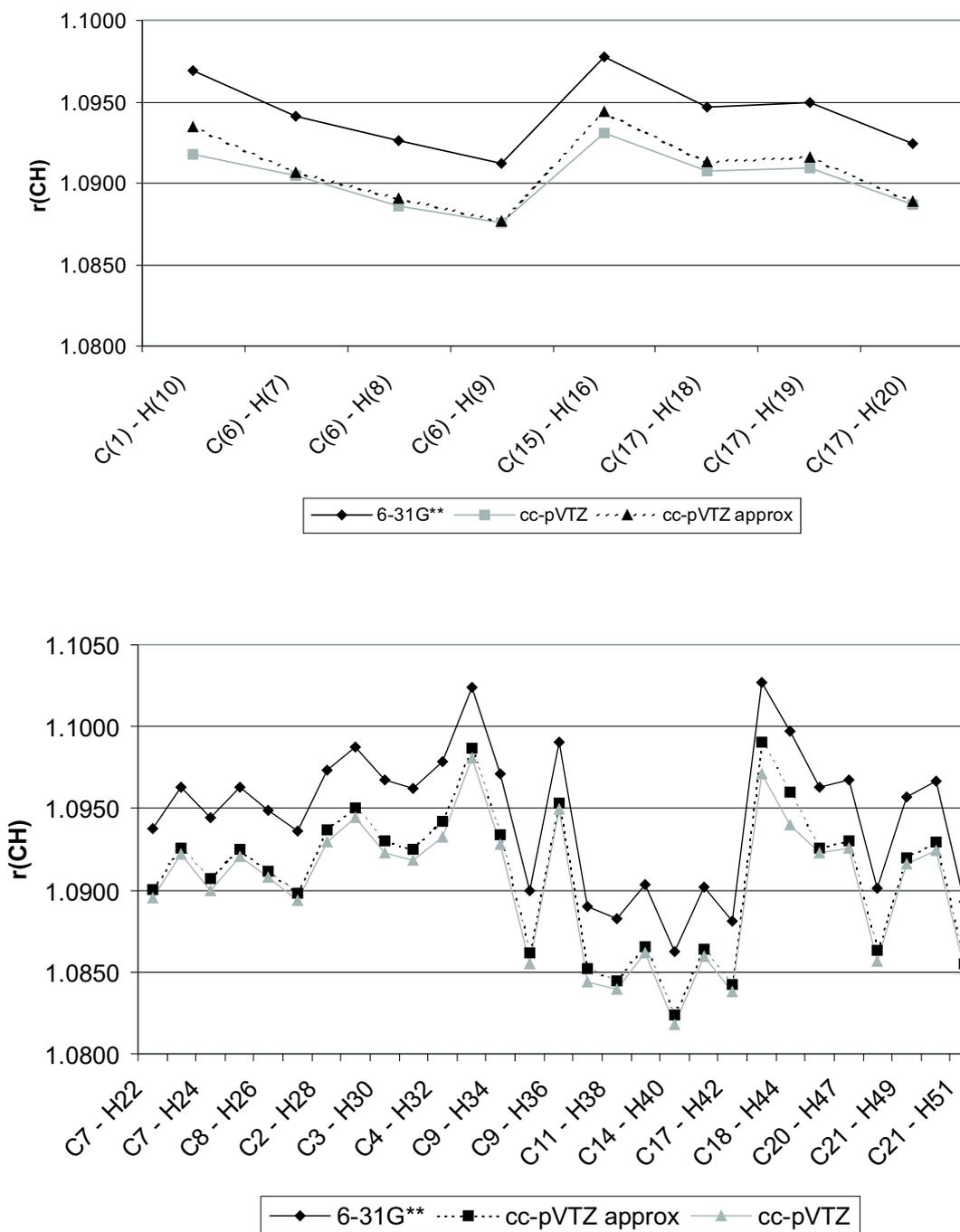


Abbildung 20: Anwendung der abstandsabhängigen CH-Skalierungsfaktoren auf **38** (oben) und **37** (unten). Numerierung der Atome siehe Abbildung 19.

Das entsprechende Skalierungsverhalten für CC-Bindungen bezüglich **37** und **38** kann der Tabelle 20 entnommen werden. Die mittlere Abweichung ergibt sich zu 0.0013 \AA für **37** und 0.0016 \AA für **38**. Damit skalieren die CC-Bindungen

gegenüber den CH-Bindungen etwas schlechter. Dennoch sind die approximierten triple-zeta Abstände deutlich näher an den optimierten triple-zeta Abständen als die optimierten double-zeta Abstände.

Tabelle 20: Anwendung der abstandsabhängigen Skalierungsfaktoren auf CC-Bindungen von Vitamin A (**37**) und das Alanindipeptid (**38**). Numerierung der Atome siehe Abbildung 19. Alle Abstandsangaben in Å.

Bindung	$r_{CC}^{6-31G^{**}}$ [Å]	$r_{CC}^{cc-pVTZ,approx}$ [Å]	$r_{CC}^{cc-pVTZ}$ [Å]	Δr^a
Vitamin A (37):				
C1–C2	1.5466	1.5428	1.5419	-0.0009
C2–C3	1.5257	1.5213	1.5206	-0.0007
C3–C4	1.5280	1.5236	1.5228	-0.0008
C4–C5	1.5174	1.5127	1.5124	-0.0003
C5–C6	1.3576	1.3482	1.3506	0.0023
C6–C1	1.5490	1.5452	1.5451	-0.0002
C1–C7	1.5488	1.5451	1.5446	-0.0005
C1–C8	1.5454	1.5416	1.5412	-0.0004
C5–C9	1.5112	1.5063	1.5069	0.0006
C6–C10	1.4754	1.4695	1.4715	0.0020
C10–C11	1.3530	1.3435	1.3459	0.0024
C11–C12	1.4566	1.4501	1.4519	0.0018
C12–C13	1.3654	1.3562	1.3594	0.0032
C13–C14	1.4400	1.4330	1.4358	0.0028
C15–C16	1.4567	1.4502	1.4523	0.0020
C16–C17	1.3533	1.3437	1.3471	0.0034
C17–C18	1.5042	1.4992	1.4992	0.0000
C12–C20	1.5089	1.5039	1.5041	0.0001
C16–C21	1.5106	1.5057	1.5056	-0.0001
Alanindipeptid (38):				
C(1) - C(2)	1.5199	1.5173	1.5163	-0.0010
C(1) - C(6)	1.5411	1.5389	1.5377	-0.0012
C(12) - C(15)	1.5416	1.5394	1.5375	-0.0019
C(15) - C(17)	1.5369	1.5342	1.5320	-0.0022

$$^a \Delta r = r_{CC}^{6-31G^{**}} - r_{CC}^{cc-pVTZ,approx}$$

Schließlich wird in Tabelle 21 das Skalierungsverhalten von CO-Bindungen behandelt. Hierfür wurden die organischen Moleküle Alanindipeptid (**38**), Thymin (**39**) und Vanillin (**40**) ausgewählt (Abb. 19). Wie bei den CH- und CC-Bindungen wurde die B3LYP 6-31G^{**} → cc-pVTZ Approximation betrachtet. Größere Abweichungen treten nur bei **40** am Sauerstoffatom O(15) auf (0.0034 Å (C(10)-O(15)))

bzw. 0.0024 Å (C(16)-O(15))).

Tabelle 21: Anwendung der abstandsabhängigen Skalierungsfaktoren auf CO-Bindungen von **38** bis **40**. Numerierung der Atome siehe Abbildung 19. Alle Abstandsangaben in Å.

No.	Verbindung (Bindung)	$r^{6-31G^{**}}$	$r^{VTZ,approx}$	$r^{VTZ,opt.}$	Δr^a
38	Alanindipeptid (C12–O13)	1.2297	1.2229	1.2226	-0.0003
38	Alanindipeptid (C2–O3)	1.3473	1.3458	1.3460	0.0002
38	Alanindipeptid (C2–O5)	1.2137	1.2062	1.2058	-0.0004
39	Thymin (C11–O12)	1.2176	1.2102	1.2118	0.0016
39	Thymin (C5–O14)	1.2218	1.2145	1.2154	0.0009
40	Vanillin (C1–O11)	1.3577	1.3567	1.3560	-0.0007
40	Vanillin (C7–O14)	1.2189	1.2115	1.2115	0.0000
40	Vanillin (C10–O15)	1.3592	1.3582	1.3548	0.0034

$$^a \Delta r = r^{VTZ,opt} - r^{VTZ,approx}.$$

Die Untersuchung des Skalierungsverhaltens des DZ \rightarrow TZ Basissatzapproximationsansatzes an den organischen Molekülen **37** bis **40** zeigte, daß das Skalierungsschema auch für größere organische Moleküle mit ausreichender Genauigkeit arbeitet. In Kombination mit den Erkenntnissen aus Kapitel 3.1.2 (Bestimmung der besten Methode/Basissatz-Kombination aus einem Satz von m Methoden, n Basissätzen und p Molekülen) können auf diese Weise approximierete Gleichgewichtsabstände größerer Moleküle auf sehr moderatem Niveau erzeugt werden. Diese Möglichkeit verdeutlicht das Fehlerstatistikdiagramm in Abbildung 21.

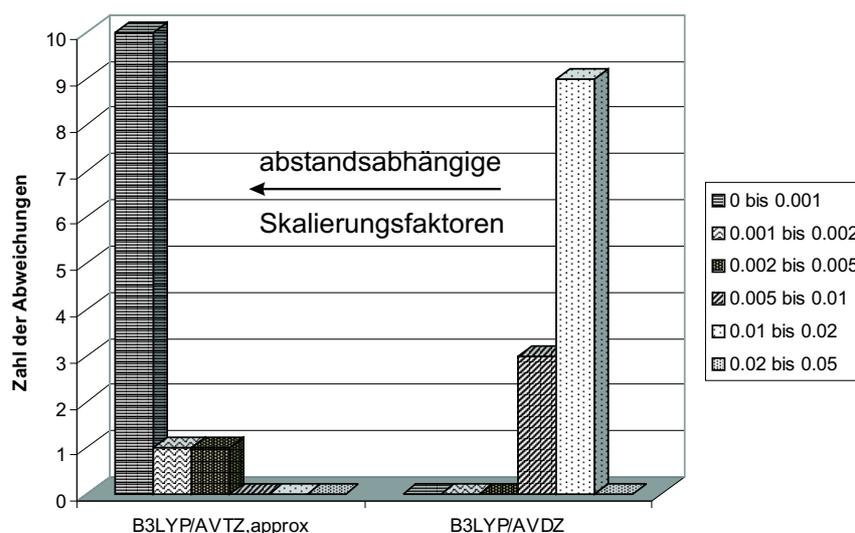


Abbildung 21: Erzeugung von genauen Gleichgewichtsabständen unter Verwendung der abstandsabhängigen Skalierungsfaktoren am Beispiel der Fehlerstatistiken bezüglich der CH-Abstände der Moleküle **1** bis **11** und **13**. Rechts die optimierten B3LYP/AUG-cc-pVDZ, links die approximierten B3LYP/AUG-cc-pVTZ Abstände. Die approximierten triple-zeta Abstände stimmen wesentlich besser mit experimentellen Werten überein als die optimierten double-zeta Abstände.

Hierbei wurden durch B3LYP/AUG-cc-pVDZ Geometrieoptimierungen CH r_e -Abstände der Moleküle **1** bis **11** und **13** bestimmt und durch den direkten Vergleich mit experimentellen Gleichgewichtsabständen die Fehlerstatistik (rechts in Abb. 21) erstellt. Die Mehrzahl der Abweichungen sind im Bereich von 0.01 bis 0.02 Å zu finden. Durch die Anwendung von abstandsabhängigen Skalierungsfaktoren ($f_{scale}^{DZ,TZ} = \frac{1.0033}{0.9752} + \frac{(-0.0104)-0.0367}{0.9752} \cdot \frac{1}{r(B3LYP/AUG-cc-pVDZ)}$) wurden B3LYP/AUG-cc-pVTZ approximierte Abstände erzeugt und von diesen ebenfalls eine Fehlerstatistik erzeugt (links in Abb. 21). Nahezu alle Bestimmungen sind nun im Bereich von 0 bis 0.001 Å Abweichung und damit deutlich besser als die B3LYP/AUG-cc-pVDZ Werte, wobei keine zusätzlichen Kosten entstanden sind.

3.1.4.4 Anwendung auf anspruchsvolle Testfälle

Zur Ermittlung der Grenzen des DZ \rightarrow TZ Skalierungsansatzes wurden organische Moleküle mit ungewöhnlichen Bindungssituationen untersucht. Hierzu wurden

gespannte und nichtgespannte cyclische Kohlenwasserstoffe (Cyclopropan (**41**), Cyclobutan (**42**), Cyclopentan (**43**) und Cyclohexan (**44**)), Singulett-Methylen-carben (**45**) sowie die Cycloalkanone Cyclopropantrion (**46**) und Cyclobutan-tetraon (**47**) untersucht (Molekülstrukturen siehe Abbildung 22). Für die DZ \rightarrow TZ Skalierung wurde als DZ Basissatz der AUG-cc-pVDZ und als TZ Basissatz der AUG-cc-pVTZ Basissatz verwendet. Skalierte und vollständig optimierte TZ Bindungslängen werden in Tabelle 22 dargestellt.

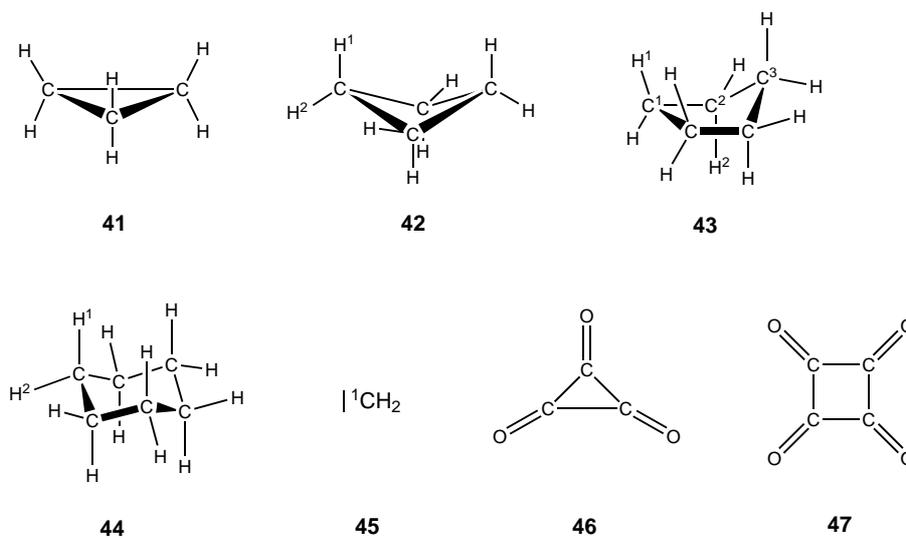


Abbildung 22: Molekülstrukturen der Moleküle **41** bis **47**.

Tabelle 22: Anwendung der abstandsabhängigen Skalierungsfaktoren auf Bindungslängen von anspruchsvollen Testmolekülen **41** bis **47**. Alle Abstandsangaben in Å.

No.	Verbindung (Bindung)	r^{AVDZ}	$r^{AVTZ,approx}$	$r^{AVTZ,opt.}$	Δr^a
41	Cyclopropan (H–C)	1.0895	1.0808	1.0806	-0.0002
42	Cyclobutan (H ¹ –C)	1.0984	1.0900	1.0903	0.0003
42	Cyclobutan (H ² –C)	1.0978	1.0894	1.0892	-0.0002
43	Cyclopentan (H ¹ –C ¹)	1.0982	1.0898	1.0901	0.0003
43	Cyclopentan (H ² –C ²)	1.0998	1.0914	1.0919	0.0005
44	Cyclohexan (H ¹ –C)	1.1003	1.0920	1.0923	0.0003
44	Cyclohexan (H ² –C)	1.1031	1.0948	1.0953	0.0005
45	Singulett CH ₂ (C–H)	1.1213	1.1136	1.1092	-0.0044
41	Cyclopropan (C–C)	1.5113	1.5065	1.5048	0.0018
42	Cyclobutan (C–C)	1.5557	1.5522	1.5508	0.0014
43	Cyclopentan (C ¹ –C ²)	1.5563	1.5528	1.5521	-0.0007
43	Cyclopentan (C ² –C ³)	1.5417	1.5378	1.5372	-0.0006
44	Cyclohexan (C–C)	1.5364	1.5324	1.5331	-0.0007
46	Cyclopropantrion (C–C)	1.6238	1.6223	1.6194	-0.0029
47	Cyclobutantetraon (C–C)	1.5491	1.5454	1.5450	-0.0004
46	Cyclopropantrion (C=O)	1.1840	1.1769	1.1767	-0.0002
47	Cyclobutantetraon (C=O)	1.1869	1.1799	1.1796	-0.0003

$$^a \Delta r = r^{AVTZ,opt.} - r^{AVTZ,approx.}$$

Die Abweichungen der optimierten von approximierten triple-zeta CH-Bindungen der Cycloalkanreihe **41** bis **44** verhalten sich mit 0.0003 Å mittlerer Abweichung ähnlich wie die in Tabelle 16 dargestellten Abweichungen für nichtgespannte Moleküle. Eine Ausnahme bildet das Singulett-Methylen-carben **45**, welches mit -0.0044 Å eine sehr große Abweichung des optimierten von dem genäherten Abstand zeigt. Hier ist dem Skalierungsansatz eine deutliche Grenze gesetzt. Bei den CC-Bindungen erhält man für die gespannten Systeme **41** und **42** ebenfalls recht große Abweichungen von 0.0018 Å und 0.0014 Å, wobei die Abweichungen in der Reihe Cyclopentan (0.0018 Å), Cyclobutan (0.0014 Å) und Cyclopentan (-0.0007 Å) abnehmen. Bezüglich der Cycloalkanone **46** und **47** wird bei den CC-Bindungslängen derselbe Trend beobachtet: **46** weist mit -0.0029 Å die größere Abweichung auf, wobei das weniger gespannte **47** eine erheblich kleinere Abweichung von -0.0004 Å aufweist. Daraus läßt sich folgern, daß bei sehr gespannten Ringsystemen (z.B. Dreiringe) das Skalierungsschema nur mit Vorsicht angewendet werden sollte, da hierbei

größere Abweichungen zu erwarten sind. Die C=O-Bindungen der Cycloalkanone **46** und **47** haben mit -0.0002 \AA bzw. -0.0003 \AA eine nur sehr geringe Abweichung. Hier hat die Gespanntheit der Systeme keine Auswirkung auf den Skalierungsansatz.

3.1.4.5 Energieapproximation

In der Praxis ist es üblich, auf Geometrieoptimierungen, die auf moderatem Niveau erhalten wurden, aufwendigere *Singlepoint*-Rechnungen aufzusetzen. Damit erhält man zwar die Energie der aufwendigeren Berechnungsmethode, die Struktur ist jedoch nicht auf diesem Niveau relaxiert. Mit Hilfe der abstandsabhängigen Skalierungsfaktoren ist es möglich aus der Geometrieoptimierung auf moderatem Niveau eine Approximation der Struktur der aufwendigeren Berechnungsmethode zu erzeugen und darauf die *Singlepoint*-Rechnung aufzusetzen, was bessere Energien erwarten läßt. Die detaillierte Vorgehensweise sei im folgenden beschrieben: Im ersten Schritt wird eine Geometrieoptimierung mit einem moderaten Basissatz (double-zeta Basissatz, z.B. B3LYP / AUG-cc-pVDZ) durchgeführt. Die erhaltenen Abstände werden unter Zuhilfenahme des $DZ \rightarrow TZ$ Skalierungsschemas skaliert, so daß approximiert triple-zeta Abstände erhalten werden. Auf diese skalierte Geometrie wird eine triple-zeta *Singlepoint*-Rechnung aufgesetzt (z.B. B3LYP/AUG-cc-pVTZ). Werden für die Beschreibung der Molekülstruktur Winkel und Diederwinkel benötigt, so werden die optimierten double-zeta Winkel und Diederwinkel verwendet, da Winkeländerungen gegenüber Abstandsänderungen einen erheblich kleineren Beitrag zur Gesamtenergie leisten. Die so erzeugten Strukturen sind jedoch keine stationären Punkte auf der Energiepotentialhyperfläche mehr. Somit kann eine deutlich aufwendigere triple-zeta Geometrieoptimierung eingespart werden. Die erhaltene approximiert triple-zeta Energie wird schließlich mit der Energie der vollständig geometrieoptimierten triple-zeta Rechnung verglichen, um die Genauigkeit des Ansatzes abzuleiten. Durch diese Vorgehensweise soll möglichst viel Rechenzeit bei minimalem Genauigkeitsverlust der erhaltenen Energie eingespart werden.

In Tabelle 23 werden für einfache organische Moleküle triple-zeta Gesamtenergien aus B3LYP/AUG-cc-pVDZ Geometrieoptimierung, Skalierung der Abstände und B3LYP/AUG-cc-pVTZ *Singlepoint*-Rechnung approximiert triple-zeta Gesamtenergien erzeugt.

Tabelle 23: Erzeugung approximierter triple-zeta Gesamtenergien einfacher organischer Moleküle aus B3LYP/AUG-cc-pVDZ Geometrieoptimierung, Skalierung der Abstände nachdem $DZ \rightarrow TZ$ Skalierungsschema und B3LYP/AUG-cc-pVTZ *Singlepoint*-Rechnung.

No.	Verbindung	E^{AVDZ} [Hartree]	$E^{AVTZ,approx}$ [Hartree]	$E^{AVTZ,opt}$ [Hartree]	ΔE^a [kJ/mol] ^b
1	Methan	-40.520627	-40.538429	-40.538431	0.0044
4	Ethin	-77.338507	-77.364493	-77.364570	0.2023
7	Benzol	-232.274591	-232.335521	-232.335571	0.1317
10	Kohlenmonoxid	-113.330281	-113.358811	-113.358833	0.0140
11	Kohlendioxid	-188.614214	-188.663275	-188.663386	0.0694
29	Butadiin	-153.500737	-153.546775	-153.546817	0.1109
2	Ethan	-79.8360791	-79.864709	-79.864711	0.0069
3	Ethen	-78.598363	-78.624041	-78.624065	0.0642
25	Propin	-116.667400	-116.704906	-116.704909	0.0083
28	2-Butin	-155.993837	-156.043084	-156.043088	0.0106
31	Hexatrien	-233.427395	-233.492526	-233.492530	0.0117

$$^a \Delta E = E^{AVTZ,approx} - E^{AVTZ,opt}$$

^b Umrechnungsfaktor Hartree nach kJ/mol : 627.5095

Der obere Teil der Tabelle bezieht sich auf Moleküle, für welche zur Beschreibung der Molekülstruktur keine geometrieoptimierten Winkel und Diederwinkel benötigt werden (Methan (**1**), Ethin (**4**), Benzol (**7**), Kohlenmonoxid (**10**), Kohlendioxid (**11**) und Butadiin (**29**)). Die mittlere Abweichung der approximierten von der vollständig optimierten triple-zeta Energie beträgt 0.089 kJ/mol. Der untere Teil zeigt Moleküle, für welche geometrieoptimierte Winkel und Diederwinkel benötigt werden (Ethan (**2**), Ethen (**3**), Propin (**25**), 2-Butin (**28**) und Hexatrien (**31**)). Winkel und Diederwinkel wurden der B3LYP/AUG-cc-pVDZ Geometrieoptimierung entnommen. Die mittlere Abweichung dieses Molekülsatzes beträgt 0.020 kJ/mol und ist damit sogar geringer als die mittlere Abweichung für den Molekülsatz ohne zusätzlich benötigte Winkel.

3.1.5 Referenzmodell zur Vorhersage von Gleichgewichtsabständen

3.1.5.1 Einführung

In Kapitel 3.1.3 und 3.1.4 wurden Gleichgewichtsabstände für jeden betrachteten Bindungstyp (CC, CH und CO) getrennt vorhergesagt. Nun soll ein universellerer Ansatz betrachtet werden, der es erlaubt, die erwähnten Bindungstypen durch ein einziges skaliertes theoretisches Niveau (=Referenzmodell) zu behandeln.¹⁰⁵ Damit wird es möglich, für kleine organische Moleküle, wie Methanol (**32**), Methylamin (**48**) und Methylenimin (**49**), für welche keine experimentellen Gleichgewichtsabstände vorliegen, r_e -Abstände mit großer Genauigkeit vorherzusagen. Durch Kopplung des Referenzmodells an kostengünstige Dichtefunktionalberechnungen wird die Behandlung größerer Systeme möglich.

3.1.5.2 Bestimmung des Referenzmodells

Zur Bestimmung des Referenzmodells wurden Geometrieoptimierungen zur Bestimmung der Gleichgewichtsabstände eines Testsatzes von sieben Molekülen (**1** bis **4** und **8** bis **10**), für welche genaue experimentelle Gleichgewichtsstrukturen bekannt sind, durchgeführt (siehe Tabellen 27 bis 30). Hierzu wurden post-HF Methoden mit direkter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, wie MP4(SDQ) (Tabelle 27) und CCSD(T) (Tabelle 28) benutzt. Zum Vergleich wurden zusätzlich die Dichtefunktionalmethoden BLYP (Tabelle 29) und B3LYP (Tabelle 30) herangezogen. Für die Basissatzexpansion wurde die Basissatzreihe von Dunning⁵⁵ cc-pVXZ mit $X = 2 - 4$ bzw. $X = 2 - 5$ verwendet, welche eine Extrapolation an das Basissatzlimit der jeweiligen Methode bezüglich der r_e -Gleichgewichtsabstände erlaubt. Die entsprechenden Gesamtenergien und die Extrapolation auf das Basissatzlimit (Methodenlimit) für die Methoden MP4(SDQ), CCSD(T), B3LYP und BLYP sind in Anhang A.2 zusammengestellt. Bezüglich der Gesamtenergien konnten, insbesondere mit den hochkorrelierten Methoden MP4(SDQ) und CCSD(T), sehr genaue Gesamtenergien für die obengenannten Moleküle erzeugt werden. Energien direkter Korrelationsmethoden nähern sich nur sehr langsam dem Basissatzlimit an, d. h. es sind sehr große Basissätze erforderlich, um das Methodenlimit zufriedenstellend annähern zu können. Bei Dichtefunktionalmethoden ist das Basissatzlimit generell

schon viel früher erreicht (oftmals schon nach einer cc-pVTZ Rechnung). Energiedifferenzen von DFT-Gesamtenergien sind jedoch brauchbar und liefern oft gute Übereinstimmungen mit experimentellen Meßgrößen.

Die Extrapolation an das Basissatzlimit erfolgt nach der 1992 von Feller¹⁰⁶ vorgeschlagenen exponentiellen Anpassung:

$$r(X) = r(\infty) + a_r \cdot e^{-b_r \cdot X} \quad \text{Gleichgewichtsabstände} \quad (65)$$

$$E(X) = E(\infty) + a_E \cdot e^{-b_E \cdot X} \quad \text{Gesamtenergien} \quad (66)$$

Für die Extrapolation sind im allgemeinen drei Werte notwendig, so daß das Basissatzlimit aus den cc-pVDZ, cc-pVTZ und cc-pVQZ Basissätzen (DTQ-Limit) und aus den cc-pVTZ, cc-pVQZ und cc-pV5Z Basissätzen (TQ5-Limit) extrapoliert werden kann. Das TQ5-Limit ist dem DTQ-Limit vorzuziehen, da der cc-pVDZ Basissatz unzuverlässigere Abstände liefert als die höheren Basissätze, was das DTQ-Limit gegenüber dem wahren Limit verfälschen kann. Neben der exponentiellen Extrapolation sind noch weitere Extrapolationsmodelle in der Literatur beschrieben. Einen Überblick über literaturbekannte Extrapolationsmodelle gibt der Übersichtsartikel von Kloppert et al.¹⁰⁷ In dieser Arbeit wurden neben der exponentiellen Extrapolation (Gl. 65 bzw. 66) die folgenden Extrapolationsmodelle untersucht:

$$r(X) = r(\infty) + a \cdot e^{-X} + b \cdot e^{-X^3} \quad (67)$$

$$r(X) = r(\infty) + a \cdot X^{-4} + b \cdot X^{-6} + c \cdot X^{-8} \quad (68)$$

$$r(X) = r(\infty) + a \cdot X^{-b} \quad (69)$$

Tabelle 24 beinhaltet einen Vergleich der vier Extrapolationsmodelle bezüglich der Moleküle **1**, **4** und **10** auf CCSD(T) und MP4(SDQ) Niveau unter Verwendung der Dunningbasissätze cc-pVTZ, cc-pVQZ und cc-pV5Z.

Tabelle 24: Vergleich verschiedener Extrapolationsmodelle zur Bestimmung von Basissatzlimits.

CCSD(T)					
Verbindung (Bindung)	No.	expon. ^a	expon. II ^b	polynom. ^c	potentiell ^d
Methan (C-H)	1	1.08749	1.08743	1.08752	1.08719
Ethin (C≡C)	4	1.20542	1.20523	1.20549	1.20469
Ethin (C-H)	4	1.06327	1.06281	1.06293	– ^e
Kohlenmonoxid (C≡O)	10	1.13057	1.13029	1.13052	1.13023
MP4(SDQ)					
Methan (C-H)	1	1.08585	1.08583	1.08608	1.08599
Ethin (C≡C)	4	1.19945	1.19923	1.19921	1.19925
Ethin (C-H)	4	1.06080	– ^e	– ^e	– ^e
Kohlenmonoxid (C≡O)	10	1.12744	1.12714	1.12739	1.12702

^a Exponentielle Anpassung (Gl. 65)

^b Exponentielle Anpassung (Gl. 67)

^c Polynomische Anpassung (Gl. 68)

^d Potentielle Anpassung (Gl. 69)

^e Kein Grenzwert bestimmbar.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Extrapolationsmodellen sind oft sehr gering. Die potentielle Anpassung (Gl. 69) liefert im Vergleich zu den anderen Extrapolationsmethoden kleinere Grenzwerte. Wie oben bereits erwähnt werden die Basissatzlimits bezüglich Gleichgewichtsabstände und Gesamtenergien durch exponentielle Extrapolation (Gl. 65 bzw. 66) bestimmt.

Die oben erwähnten post-HF Geometrieoptimierungen sind, insbesondere bei großen Basissätzen, auch für kleine Moleküle extrem teuer, so daß oft von Benchmark-Rechnungen gesprochen wird. Auf der Grundlage der gewonnenen Daten wurde ein Selektionsschema entwickelt, welches die Bestimmung eines theoretischen Niveaus aus einem Satz von m Methoden, n Molekülen, für die experimentelle r_e -Abstände vorliegen, und der Dunning Basissatzreihe cc-pVXZ erlaubt, das die experimentelle Wirklichkeit am besten reproduziert. Eine schematische Darstellung des Selektionsschemas zeigt Abbildung 23. Zunächst wird die Linearität der Korrelation der berechneten Abstände einer jeweiligen Methode mit genauen experimentellen Abständen über die Parameter R und esd ermittelt. Im Basissatzlimit sollte der lineare Regressionskoeffizient R größer als 0.999, der Standardfehler esd kleiner als 0.005 Å sein. Diesbezüglich stellt Tabelle 25 die Parameter R , esd , m (Steigung der

Regressionsgeraden) und b (Achsenabschnitt der Regressionsgeraden) für die vier Methoden und die cc-pVXZ Basissatzreihe zusammen.

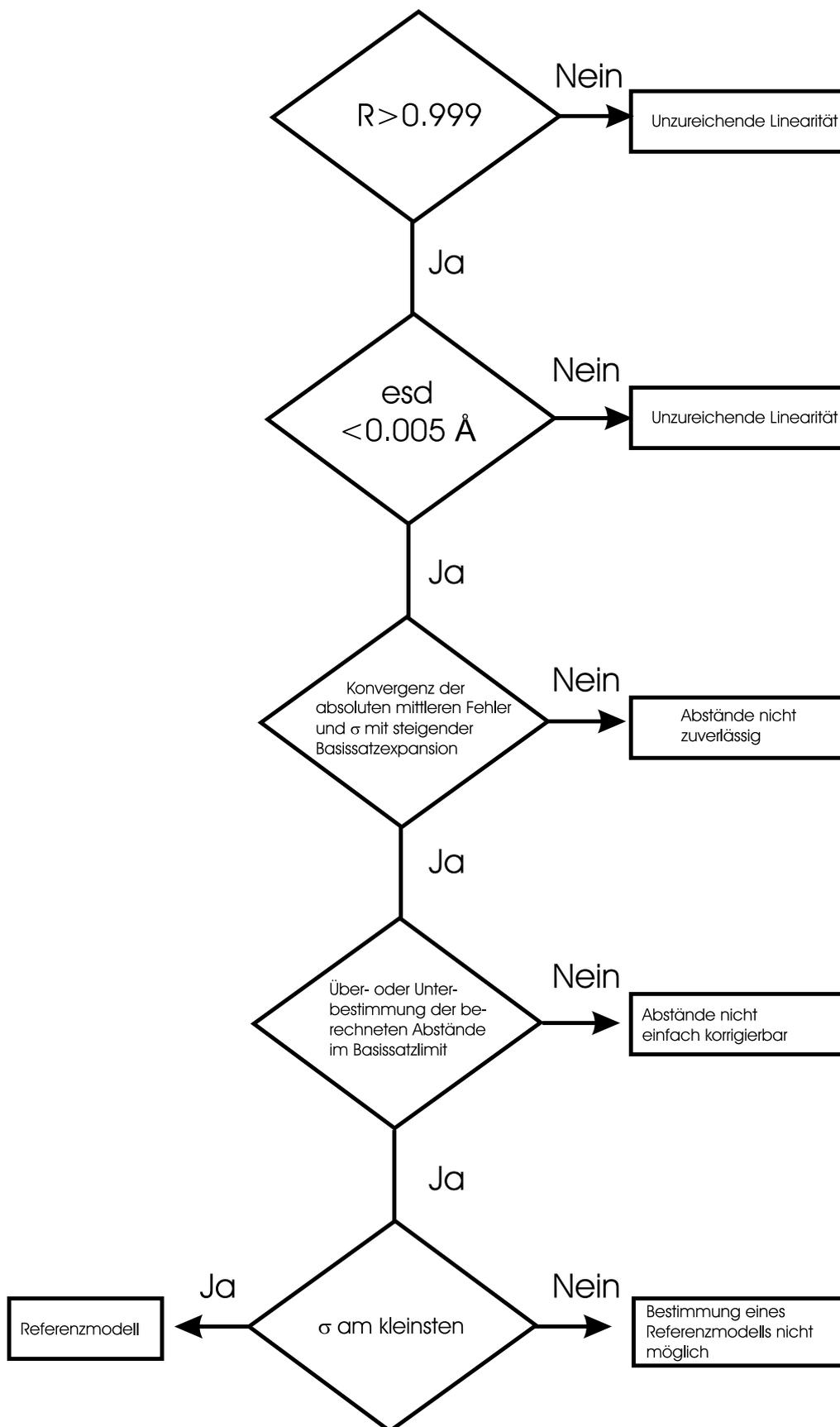


Abbildung 23: Selektionsschema zur Bestimmung des besten Referenzmodells aus einem Satz von m Methoden, n Molekülen für welche experimentelle Gleichgewichtsabstände zur Verfügung stehen und der Dunning Basissatzreihe cc-pVXZ.

Tabelle 25: Korrelation der experimentell verfügbaren Gleichgewichtsabstände der Moleküle **1** bis **4** und **8** bis **10** mit berechneten Gleichgewichtsabständen. 12 Datenpunkte.

Basissatz	Methode	R	esd [Å]	m	b [Å]
cc-pVDZ	MP4(SDQ)	0.99979	0.00291	1.0071	-0.0237
	CCSD(T)	0.99965	0.00378	1.0028	-0.0215
	B3LYP	0.99906	0.00618	1.0251	-0.0398
	BLYP	0.99954	0.00463	1.0063	-0.0273
cc-pVTZ	MP4(SDQ)	0.99995	0.00143	0.9941	0.0055
	CCSD(T)	0.99992	0.00184	0.9890	0.0083
	B3LYP	0.99942	0.00487	1.0005	0.0002
	BLYP	0.99960	0.00431	0.9834	0.0107
cc-pVQZ	MP4(SDQ)	0.99996	0.00131	0.9978	0.0033
	CCSD(T)	0.99999	0.00064	0.9942	0.0043
	B3LYP	0.99938	0.00503	0.9989	0.0028
	BLYP	0.99962	0.00420	0.9821	0.0131
cc-pV5Z	MP4(SDQ)	0.99995	0.00136	0.9992	0.0021
	CCSD(T)	0.99999	0.00034	0.9945	0.0043
	B3LYP	0.99941	0.00491	0.9994	0.0023
	BLYP	0.99965	0.00405	0.9823	0.0129
Limit ^a	MP4(SDQ)	0.99996	0.00127	1.0009	0.0003
	CCSD(T)	0.99997	0.00063	0.9967	0.0020
	B3LYP	0.99950	0.00489	0.9990	0.0022
	BLYP	0.99966	0.00399	0.9824	0.0128

$$^a r(X) = r(\infty) + a \cdot e^{-b \cdot X}, X = 3 - 5 \text{ (TQ5-Limit)}$$

Die Linearitätskriterien werden von allen Methoden (post-HF- und Dichtefunktionalmethoden) erfüllt.

Im nächsten Schritt des Selektionsschemas (Abbildung 23) wird die Konvergenz der absoluten mittleren Fehler und die Konvergenz der Standardabweichung σ der absoluten Fehler mit steigender Basissatzexpansion innerhalb der cc-pVXZ Basissatzreihe untersucht (siehe Tabelle 26). Das systematische Konvergenzverhalten der absoluten mittleren Fehler und der Standardabweichung σ der absoluten Fehler ist notwendig, um sicherzustellen, daß die auf das Basissatzlimit extrapolierten Werte die beste Übereinstimmung mit dem Experiment aufweisen und somit der Basissatzfehler erfolgreich korrigiert wurde.

Tabelle 26: Absolute mittlere Fehler und Standardabweichungen der absoluten Fehler verglichen mit experimentell bestimmten r_e -Abständen der Moleküle **1** bis **4** und **8** bis **10** mit fortschreitender Expansion der Basissatzgröße.

Methode	Basissatz	Absolute mittlere Fehler [\AA]	Anzahl unabh. Bestimmungen	Standardabweichung absolute Fehler [\AA]
CCSD(T)	cc-pVDZ	0.0182	12	0.0035
CCSD(T)	cc-pVTZ	0.0046	12	0.0022
CCSD(T)	cc-pVQZ	0.0026	12	0.00096
CCSD(T)	cc-pV5Z	0.0020	10	0.0005
CCSD(T)	Limit	0.0018	12	0.0005
MP4(SDQ)	cc-pVDZ	0.0154	12	0.0028
MP4(SDQ)	cc-pVTZ	0.0015	12	0.0014
MP4(SDQ)	cc-pVQZ	0.0011	12	0.0008
MP4(SDQ)	cc-pV5Z	0.0014	12	0.0010
MP4(SDQ)	Limit	0.0014	12	0.0011
B3LYP	cc-pVDZ	0.0191	12	0.0197
B3LYP	cc-pVTZ	0.0038	12	0.0025
B3LYP	cc-pVQZ	0.0040	12	0.0027
B3LYP	cc-pV5Z	0.0039	12	0.0027
B3LYP	Limit	0.0045	12	0.0027
BLYP	cc-pVDZ	0.0185	12	0.0045
BLYP	cc-pVTZ	0.0078	12	0.0042
BLYP	cc-pVQZ	0.0071	12	0.0041
BLYP	cc-pV5Z	0.0072	12	0.0040
BLYP	Limit	0.0077	9	0.0043

Ein weiteres Kriterium ist die einheitliche Über- bzw. Unterschätzung der berechneten Werte einer Methode. Diese Einschränkung ist zwar nicht unbedingt notwendig, erleichtert aber eine einfache Korrektur in Richtung experimenteller r_e Abstände. Diese Bedingung wird von der verbliebenen CCSD(T)-Methode erfüllt. Als letzte Bedingung wird gefordert, daß die Standardabweichung σ der mittleren Fehler der übriggebliebenen Methode(n) kleiner ist als die Standardabweichungen der schon ausgeschiedenen Methoden. Ist dies der Fall, so wurde ein oder mehrere Referenzmodelle gefunden, anderenfalls ist die Bestimmung einer vertrauenswürdigen Referenz aus der Menge der untersuchten Methoden nicht möglich und der Methodensatz muß erweitert werden. Unter den in dieser Arbeit untersuchten Methoden wurde die CCSD(T) Methode als Referenzmodell bestimmt, da nur die CCSD(T) Methode alle Bedingungen erfüllen konnte. Somit ergibt sich für die Bestimmung

sehr genauer r_e -Abstände eine einzige Gleichung 70:

$$r_e^{exp} = r(CCSD(T)/cc-pV\infty Z) - 0.0018 \quad (70)$$

mit einem mittleren Fehler von $\pm 0.0005 \text{ \AA}$.

Tabelle 27: Berechnete MP4(SDQ)/cc-pVXZ (X=2–5) Abstände, extrapolierte Abstände im Basissatzlimit und experimentelle r_e -Bindungslängen der Moleküle **1** bis **4** und **8** bis **10**.

Molekül	Bindung	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	Limit ¹	Exp.
1	C-H	1.1021	1.0872	1.0863	1.0860	1.08585	1.0858 ^a
2	C-C	1.5344	1.5262	1.5241	1.5231	1.52219	1.5220 ^b
	C-H	1.1049	1.0901	1.0889	1.0887	1.08866	1.0895 ^b
3	C=C	1.3454	1.3310	1.3283	1.3277	1.32753	1.3307(3) ^c
	C-H	1.0966	1.0813	1.0804	1.0801	1.07995	1.0809(3) ^c
4	C≡C	1.2230	1.2039	1.2005	1.1997	1.19945	1.2027 ^d
	C-H	1.0770	1.0616	1.0613	1.0609	1.0608	1.06208 ^d
8	C≡N	1.1709	1.1550	1.1512	1.1504	1.15019	1.15324(2) ^e
	C-H	1.0805	1.0649	1.0644	1.0643	1.06428	1.06501(8) ^e
9	C=O	1.2117	1.2050	1.2018	1.2013	1.20121	1.2031(5) ^f
	C-H	1.1186	1.1017	1.1006	1.1001	1.09968	1.1003(5) ^f
10	C≡O	1.1431	1.1331	1.1284	1.1276	1.12744	1.1284 ^g

¹ $r(X) = r(\infty) + a \cdot e^{-b \cdot X}$, X= 3–5 (TQ5-Limit)

^a Lit. 64

^b Lit. 66

^c Lit. 67

^d Lit. 70

^e Lit. 75

^f Lit. 76

^g Lit. 77

Tabelle 28: Berechnete CCSDT/cc-pVXZ (X=2–5) Abstände, extrapolierte Abstände im Basissatzlimit und experimentelle r_e -Bindungslängen der Moleküle **1** bis **4** und **8** bis **10**.

Molekül	Bindung	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	Limit	Exp. ^a
1	C-H	1.1038	1.0890	1.0879	1.0876	1.0874 ¹⁹	1.0858
2	C-C	1.5359	1.5288	1.5260	–	1.52420 ²	1.5220
	C-H	1.1066	1.0919	1.0910	–	1.09090 ²	1.0895
3	C=C	1.3516	1.3370	1.3342	1.3335	1.33327 ¹	1.3307(3)
	C-H	1.0984	1.0832	1.0823	1.0824	1.08235 ¹	1.0809(3)
4	C≡C	1.2287	1.2096	1.2065	1.2057	1.20542 ¹	1.2027
	C-H	1.0789	1.0638	1.0634	1.0633	1.06327 ¹	1.06208
8	C≡N	1.1754	1.1601	1.1564	1.1556	1.15538 ¹	1.15324(2)
	C-H	1.0825	1.0670	1.0668	1.0666	1.06660 ¹	1.06501(8)
9	C=O	1.2156	1.2096	1.2066	1.2051	1.20360 ¹	1.2031(5)
	C-H	1.1199	1.1033	1.1022	1.1021	1.10209 ¹	1.1003(5)
10	C≡O	1.1446	1.1358	1.1314	1.1307	1.13057 ¹	1.1284

¹ $r(X) = r(\infty) + a \cdot e^{-b \cdot X}$, X= 3–5 (TQ5–Limit)

² $r(X) = r(\infty) + a \cdot e^{-b \cdot X}$, X= 2–4 (DTQ–limit)

^a Referenzen siehe Tabelle 27

Tabelle 29: Berechnete BLYP/cc-pVXZ (X=2–5) Abstände, extrapolierte Abstände im Basissatzlimit und experimentelle r_e -Bindungslängen der Moleküle **1** bis **4** und **8** bis **10**.

Molekül	Bindung	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	Limit ¹	Exp. ^a
1	C-H	1.1069	1.0945	1.0937	1.0938	1.09380	1.0858
2	C-C	1.5400	1.5384	1.5382	1.5381	1.53800	1.5220
	C-H	1.1101	1.0974	1.0967	1.0968	1.09680	1.0895
3	C=C	1.3430	1.3334	1.3335	1.3337	–	1.3307(3)
	C-H	1.1013	1.0889	1.0883	1.0882	1.08818	1.0809(3)
4	C≡C	1.2196	1.2053	1.2048	1.2050	1.20500	1.2027
	C-H	1.0780	1.0669	1.0666	1.0667	1.06670	1.06208
8	C≡N	1.1697	1.1575	1.1564	1.1564	1.15640	1.15324(2)
	C-H	1.0836	1.0712	1.0713	1.0715	–	1.06501(8)
9	C=O	1.2155	1.2107	1.2098	1.2103	–	1.2031(5)
	C-H	1.1308	1.1156	1.1145	1.1141	1.11387	1.1003(5)
10	C≡O	1.1471	1.1379	1.1355	1.1354	1.13540	1.1284

¹ $r(X) = r(\infty) + a \cdot e^{-b \cdot X}$, X= 3–5 (TQ5–Limit)

^a Referenzen siehe Tabelle 27

Tabelle 30: Berechnete B3LYP/cc-pVXZ (X=2–5) Abstände, extrapolierte Abstände im Basissatzlimit und experimentelle r_e -Bindungslängen der Moleküle **1** bis **4** und **8** bis **10**.

Molekül	Bindung	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	Limit ¹	Exp. ^a
1	C-H	1.0999	1.0883	1.0876	1.0876	1.08760	1.0858
2	C-C	1.5291	1.5272	1.5272	1.5268	1.52696	1.5220
	C-H	1.1028	1.0911	1.0904	1.0903	1.09028	1.0895
3	C=C	1.3334	1.3241	1.3239	1.3241	1.32400	1.3307(3)
	C-H	1.0943	1.0826	1.0819	1.0819	1.08190	1.0809(3)
4	C≡C	1.2099	1.1960	1.1954	1.1954	1.19540	1.2027
	C-H	1.0724	1.0616	1.0613	1.0614	1.06135	1.06208
8	C≡N	1.1579	1.1460	1.1450	1.1450	1.14500	1.15324(2)
	C-H	1.0880	1.0656	1.0654	1.0655	1.06545	1.06501(8)
9	C=O	1.2040	1.1990	1.1979	1.1982	1.19805	1.2031(5)
	C-H	1.1203	1.1068	1.1059	1.1056	1.10545	1.1003(5)
10	C≡O	1.1345	1.1262	1.1237	1.1236	1.12360	1.1284

¹ $r(X) = r(\infty) + a \cdot e^{-b \cdot X}$, X= 3–5 (TQ5-Limit)

^a Referenzen siehe Tabelle 27

3.1.5.3 Einfluß der Core-Elektronenkorrelation

Der Energiebeitrag zur Elektronenkorrelation, welcher von den inneren Elektronen eines Atoms herrührt (z. B. die Korrelation der 1s Elektronen des Kohlenstoffatoms), wird oft vernachlässigt, da der hauptsächliche Beitrag zur Elektronenkorrelation von den Valenzelektronen hervorgerufen wird. Es wird dann von der *frozen-core* Approximation gesprochen. Die Effekte dieser *core*-Elektronenkorrelation sind Gegenstand dieses Unterkapitels (siehe auch Lit.¹⁰⁵). Es soll untersucht werden, wie groß der Einfluß der *core*-Elektronenkorrelation auf die Bestimmung von Gleichgewichtsabstände insbesondere im Basissatzlimit ist.

Für die Behandlung der *core*-Elektronenkorrelation wurden von Dunning et al.⁵⁶ spezielle Basissätze (cc-pCVXZ Basissatzreihe) entwickelt. Das "C" der cc-pCVXZ Basissatzserie weist auf eine Optimierung der Basissätze zur Behandlung der *core*-Elektronenkorrelation hin. Selbstverständlich muß die eingesetzte Methode selbst die *core*-Elektronenkorrelation unterstützen (*full*-Berechnung).

Die Auswirkung der *core*-Elektronenkorrelation auf berechnete Molekülgeometrien wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben. 1995 untersuchte Martin¹⁰⁸ den Effekt der *core*-Elektronenkorrelation anhand von 13 kleinen polyatomaren Molekülen. Er verwendete die CCSD(T) Methode und Dunning's cc-pVXZ (X = 2 - 4) (nur Valenz-Korrelation) und cc-pCVTZ (*core-valence* Korrelation) Basissätze. Ihmzufolge werden Einfachbindungen um 0.0008 Å, Doppelbindungen um 0.0015 Å und Dreifachbindungen um 0.0017 Å im Mittel verkürzt, wenn die *core*-Elektronenkorrelation zusätzlich zur *valence*-Elektronenkorrelation berücksichtigt wird. Ähnliche Verkürzungen werden auch in dieser Arbeit beobachtet (siehe unten). 1997 wurden die *core*-Elektronenkorrelationseffekte im Hinblick auf das Kohlenmonoxid Molekül von Peterson und Dunning¹⁰¹ untersucht. Sie verwendeten ebenfalls die CCSD(T) Methode und die cc-pCVXZ Basissatzreihe mit X = 2 - 5 und bestimmten so das extrapolierte Basissatzlimit für die CO Bindungslänge. Sie erhielten einen Fehler von -0.0004 Å verglichen mit der experimentellen Bestimmung der CO Dreifachbindung. Diese Methode zur Berechnung sehr genauer r_e -Abstände ist äußerst anspruchsvoll im Hinblick auf CPU-Zeit und Festplattenkapazität, so daß nur sehr kleine Moleküle auf diesem Niveau behandelt werden können. Die Arbeitsgruppe um Halkier¹⁰⁹ verwendete die CCSD(T) Methode und die cc-pVXZ Basissatzreihe mit

$X=2-5$, berücksichtigte aber die Elektronenkorrelation vollständig. Dieses Verfahren bringt aufgrund der Vernachlässigung der *core*-Basissatzoptimierung deutliche Vorteile in den Berechnungszeiten. Der Ansatz führt jedoch zu einer Überbestimmung des *core*-Elektronenkorrelationseffektes, aber die Ergebnisse der cc-pV5Z Berechnung mit Korrelation aller Elektronen sind näher am cc-pCV5Z (alle Elektronen korreliert) Ergebnis als die cc-pV5Z Berechnung mit *frozen-core* Approximation.

In dieser Arbeit wurde die CCSD(T)(*full*) Methode (Korrelation aller Elektronen) und die Basissätze cc-pVDZ, cc-pVTZ und cc-pVQZ, wie von Halkier et al.¹⁰⁹ vorgeschlagen, für die Strukturberechnung der Moleküle Methan (**1**), Ethin (**4**), Formaldehyd (**9**) und Kohlendioxid (**10**) verwendet. Das Basissatzlimit wurde durch exponentielle Anpassung bestimmt.¹⁰⁶ Damit ergibt sich Gl. 71 zur Bestimmung der extrapolierten Gleichgewichtsabstände zu

$$r_e = r(CCSD(T)(full)/cc-pV\infty Z). \quad (71)$$

Die Berechnungsergebnisse können Tabelle 31 entnommen werden.

Tabelle 31: Gleichgewichtsabstände bestimmt aus CCSD(T)(*full*)/cc-pVXZ ($X=2-4$) Geometrieoptimierungen für die Moleküle **1**, **4**, **9**, **10** und **32**. Ebenfalls sind die Abstände im extrapolierten Basissatzlimit und, wenn vorhanden, die experimentellen r_e -Abstände angegeben.

Molekül	Bindung	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	Limit ^a	Exp. ^b
1	C-H	1.1027	1.0859	1.0853	1.0853	1.0858
4	C≡C	1.2279	1.2058	1.2041	1.2040	1.2027
	C-H	1.0782	1.0589	1.0613	–	1.06208
9	C=O	1.2150	1.2062	1.2042	1.2036	1.2031(5)
	C-H	1.1192	1.0986	1.0995	1.0991	1.1003(5)
10	C≡O	1.1442	1.1325	1.1290	1.1275	1.1284
32	C-O	1.4197	1.4165	1.4156	1.4152	–
	H1-C	1.1032	1.0854	1.0852	1.0852	–
	H2-C	1.1104	1.0911	1.0907	1.0907	–
	O-H	0.9661	0.9578	0.9559	0.9553	–

^a $r(X) = r(\infty) + a \cdot e^{-b \cdot X}$, $X=2-4$ (DTQ-Limit)

^b Referenzen siehe Tabelle 27

Die absolute mittlere Abweichung für die Bindungslängen der vier oben erwähnten Moleküle von experimentellen Daten im Basissatzlimit beträgt 0.0009 Å. Demzufolge ist dieses Referenzmodell besser als dieselbe Methode in *frozen-core*

Approximation (absolute mittlere Abweichung für CCSD(T)(*frozen-core*)/cc-pV ∞ Z beträgt 0.0018 Å) aber es ist auch wesentlich anspruchsvoller was CPU-Zeit und Festplattenplatzbedarf anbelangt. Aus diesem Grunde kann auf diesem Niveau keine vernünftige Datenbank von approximierten r_e -Abständen größerer organischer Moleküle erstellt werden. Gl. 71 liefert für Methanol (**32**), für welches keine experimentellen Bestimmungen der Gleichgewichtsstruktur vorliegen, folgende Abstände: $r(\text{C-O}) = 1.4152 \text{ \AA}$, $r(\text{H1-C})=1.0852 \text{ \AA}$, $r(\text{H2-C})=1.0907 \text{ \AA}$ und $r(\text{O-H})=0.9553 \text{ \AA}$ (die quadruple-zeta Berechnung dauerte für **32** 73 Tage!). Der geschätzte Fehler für diese Bestimmung wird zu $< 0.001 \text{ \AA}$ angenommen (absolute mittlere Abweichung der Testmoleküle **1**, **4**, **9** und **10** beträgt im Basissatzlimit 0.0009 Å). Dies bedeutet, daß die H1-C Bindungslänge um 0.0024 Å, die H2-C Bindungslänge um 0.0027 Å und die O-H Bindungslänge um 0.0018 Å verkürzt wird verglichen mit der entsprechenden *frozen-core* Approximation. Die Verkürzung der C-O Bindungslänge in **32** im Basissatzlimit konnte auf diese Weise aufgrund von Konvergenzproblemen für die cc-pVXZ Basissatzserie in *frozen-core* Approximation nicht bestimmt werden (siehe dazu auch Kapitel 3.1.5.4).

3.1.5.4 Vorhersage der Gleichgewichtsabstände für Methanol (**32**), Methylamin (**48**) und Methylenimin (**49**)

Das in Kapitel 3.1.5.2 bestimmte Referenzmodell (Gl. 70) wird in diesem Kapitel für die Vorhersage genauer Gleichgewichtsabstände der Moleküle Methanol (**32**), Methylamin (**48**) und Methylenimin (**49**), für die keine experimentellen Bestimmungen vorhanden sind, verwendet. Die Coupled-Cluster Berechnungen, die zur Erzeugung der Referenz-Abstände benötigt werden, sind Gegenstand von Tabelle 32.

Tabelle 32: Berechnete CCSD(T)/cc-pVXZ, X=2–4 Gleichgewichtsabstände der Moleküle **32**, **48** und **49**. Alle Abstandsangaben in Å.

Molekül	Nr	Bindung	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	Limit ^a
H ₃ COH	32	C-O	1.4206	1.4206	1.4194	–	– ^b
		H1-C ^c	1.1043	1.0888	1.0877	–	1.0876
		H2-C ^d	1.1114	1.0952	1.0936	–	1.0934
		H-O	0.9666	0.9595	0.9577	–	0.9571
H ₃ CNH ₂	48	C-N	1.4736	1.4691	1.4685	–	1.4684
		H1-C ^e	1.1133	1.0970	1.0938	–	1.0930
		H2-C ^f	1.1060	1.0909	1.0879	–	1.0872
		N-H	1.0266	1.0136	1.0111	–	1.0105
H ₂ CNH	49	C=N	1.2890	1.2776	1.2753	–	1.2747
		H1-C ^g	1.1039	1.0881	1.0850	–	1.0842
		H2-C ^h	1.1084	1.0923	1.0891	–	1.0883
		N-H	1.0349	1.0217	1.0192	–	1.0186

^a $r(X) = r(\infty) + a \cdot e^{-b \cdot X}$, X=2–4 (DTQ-Limit)

^b Basissatzlimit nicht bestimmbar

^c H Atom in der C-O-Ebene

^d H Atome außerhalb der C-O-Ebene

^e H Atom in der C-N-Ebene

^f H Atome außerhalb der C-N-Ebene

^g H Atom trans zu N-Wasserstoffatom

^h H Atom cis zu N-Wasserstoffatom

Tabelle 33 zeigt die Ergebnisse der Anwendung des Referenzmodells (Gl. 70) unter Verwendung der Daten von Tabelle 32. Diese Abstandswerte sollten zu den genauesten Werten gehören (Fehler ± 0.0005 Å), die für diese Systeme derzeit bekannt sind.

Tabelle 33: Vorhersage von Gleichgewichtsbindungsabständen der Moleküle **32**, **48** und **49** unter Verwendung der Coupled-Cluster Referenz (Gl. 70). Alle Abstandsangaben in Å.

Molekül	No	Bindung	$r_e^{pred. a}$
Methanol	32	C-O	$-^b$
		H1-C ^c	1.0858
		H2-C ^d	1.0916
		H-O	0.9553
Methylamin	48	C-N	1.4666
		H1-C ^e	1.0912
		H2-C ^f	1.0854
		N-H	1.0087
Methylenimin	49	C=N	1.2729
		H1-C ^g	1.0824
		H2-C ^h	1.0865
		N-H	1.0168

^a Referenzmodell: $r_e^{exp} \approx r(CCSD(T)/limit) - 0.0018 \pm 0.0005$ Å

^b Bestimmung des Basissatzlimits nicht möglich (siehe Tabelle 32).

^c H Atom in der C-O-Ebene

^d H Atome außerhalb der C-O-Ebene

^e H Atom in der C-N-Ebene

^f H Atome außerhalb der C-N-Ebene

^g H Atom trans zu N-Wasserstoffatom

^h H Atom cis zu N-Wasserstoffatom

Leider konnte auf diese Weise kein Gleichgewichtsabstand für die C–O Einfachbindung in **32** ermittelt werden. Um dennoch eine vernünftige Gleichgewichtsabstandsvorhersage zu erhalten, wurde die Beobachtung verwendet, daß experimentelle r_e -Abstände meistens zwischen einer berechneten MP4(SDQ)/cc-pVQZ Bindungslänge und einer berechneten CCSD(T) Bindungslänge liegen (siehe Tabellen 27 und 28). Wie Abbildung 24 zeigt, wird dieses Verhalten bei 9 von 12 (=75%) der untersuchten Bindungsabstände, für welche genaue experimentelle Gleichgewichtsabstände vorliegen (Moleküle **1** bis **4** und **8** bis **10**), beobachtet. Damit kann angenommen werden, daß die C–O Bindungslänge in **32** zwischen 1.4147 Å (MP4(SDQ)/cc-pVQZ – Abstand) und 1.4194 Å (CCSD(T)/cc-pVQZ – Abstand) zu finden ist. Eine Beobachtung, die diese Aussage stützt, ist die Tatsache, daß der auf CCSD(T)(*full*)/cc-pV ∞ Z Niveau berechnete Gleichgewichtsabstand ($r(\text{C-O}) = 1.4152$ Å) zwischen der MP4(SDQ)/cc-pVQZ und der CCSD(T)/cc-pVQZ Bestimmung liegt.

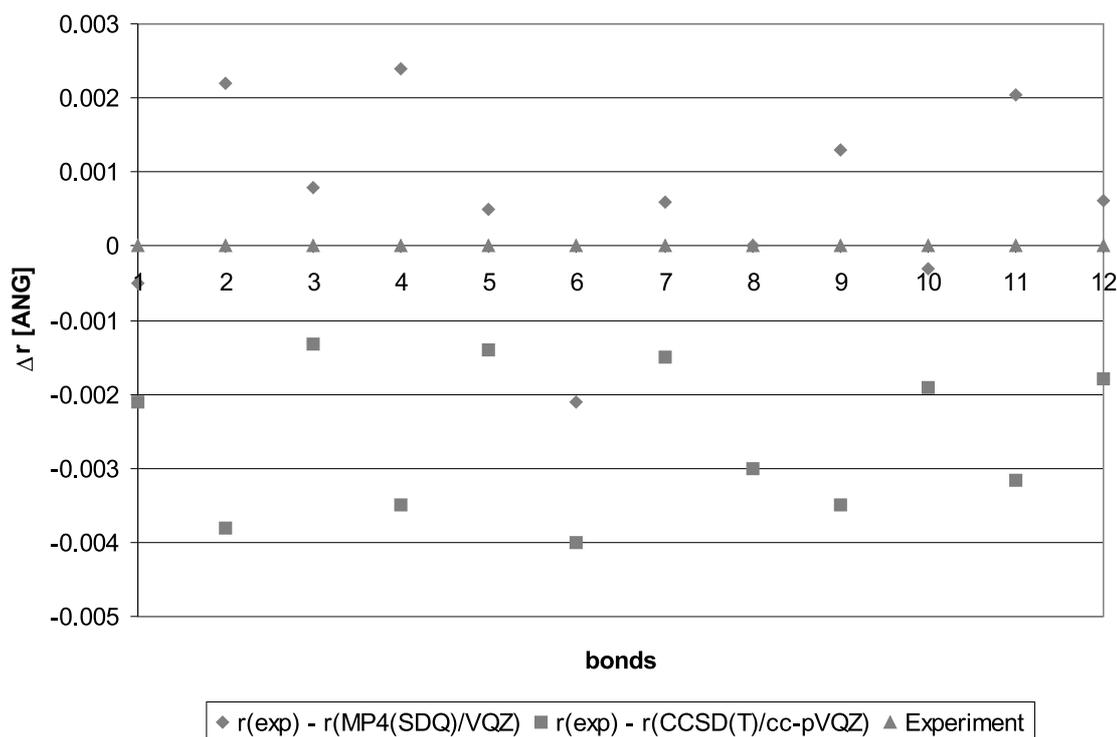


Abbildung 24: Experimentelle Gleichgewichtsabstände (Dreiecke) finden sich oft zwischen einem (MP4(SDQ)/cc-pVQZ)-Abstand (Rauten) und einem (CCSD(T)/cc-pVQZ)-Abstand (Quadrate). Bei den 12 untersuchten Bindungslängen der Moleküle **1** bis **4** und **8** bis **10** zeigen 9 von 12 Bindungslängen dieses Verhalten. Zuordnung der Bindungen: **1** (**1** r(C-H)), **2** (**4** r(C≡C)), **3** (**4** r(C-H)), **4** (**3** r(C=C)), **5** (**3** r(C-H)), **6** (**2** r(C-C)), **7** (**2** r(C-H)), **8** (**10** r(C≡O)), **9** (**9** r(C=O)), **10** (**9** r(C-H)), **11** (**8** r(C≡N)), **12** (**8** r(C-H)).

Um einen expliziten Wert für die C-O Einfachbindung in **32** angeben zu können, wird der Mittelwert aus dem berechneten CCSD(T)/cc-pVQZ Abstand von 1.4194 Å korrigiert durch den absoluten mittleren Fehler bezüglich der Moleküle **1** bis **4** und **8** bis **10** von 0.0026 Å und dem berechneten CCSD(T)(full)/cc-pV∞Z Abstand von 1.4152 Å korrigiert durch den absoluten mittleren Fehler bezüglich der Moleküle **1**, **4**, **9** und **10** von 0.0009 Å gebildet. Damit ergibt sich eine Vorhersage für die C-O Einfachbindung in **32** zu 1.4156 ± 0.002 Å. Der Fehler wird auf weniger als 0.002 Å geschätzt.

3.1.5.5 Kopplung des Referenzmodells an kostengünstige Dichtefunktionalberechnungen

Die Vorhersage von Gleichgewichtsabständen unter Verwendung des Referenzmodells (Gl. 70) gelingt nur für kleine Systeme, da der Rechenzeitbedarf für die benötigten Coupled-Cluster Berechnungen sehr schnell mit der Systemgröße ansteigt (formale Skalierung N^7 (N : Anzahl der Basisfunktionen)). Um dennoch Nutzen aus dem Referenzmodell für größere Moleküle ziehen zu können, wird das Referenzmodell an kostengünstige Dichtefunktionalberechnungen (z. B. B3LYP) gekoppelt. Hierbei werden die Gleichgewichtsabstände der Moleküle **1** bis **4**, **8** bis **10**, **32**, **48** und **49** (insgesamt 23 Bestimmungen), die C-H, C-C, C=C, C≡C, C-O, C=O, C≡O, O-H, C-N, C=N, C≡N, und N-H Bindungen enthalten, als Ersatz für vorhandene oder nicht bestimmte experimentelle Daten verwendet. Lineare Regressionen mit rechentechnisch weniger aufwendigen Methoden wie z. B. DFT B3LYP führen zu Regressionsgleichungen, welche die Vorhersage bekannter und unbekannter Gleichgewichtsabstände größerer Moleküle, die die obengenannten Bindungstypen enthalten, ermöglichen. Eine notwendige Voraussetzung für die oben genannte Korrelation ist, daß der lineare Korrelationskoeffizient $R > 0.999$ ist.

Als Beispiel sei Benzol (**7**) betrachtet: Approximierte r_e CC und CH Bindungslängen wurden durch B3LYP/cc-pVDZ Geometrieoptimierungen und die zugehörige B3LYP/cc-pVDZ Referenzkorrelationsgleichung

$$r_e^{exp} = 1.02732 \cdot r_e(B3LYP/cc-pVDZ) - 0.04222 \quad (72)$$

erhalten. Die absoluten Abweichungen für vorhergesagte CC und CH Abstände für experimentelle Bestimmungen sind 0.0002 Å für CH und 0.0005 Å für CC Bindungslängen. Als weiteres Beispiel wird Keten (**5**) betrachtet. Auch hier wurde das B3LYP/cc-pVDZ Niveau für die Geometrieoptimierung benutzt. Die absoluten Abweichungen für die Vorhersage für die CC, CO und CH Bindungslängen wurden zu 0.0011 Å (C-H), 0.0025 Å (C=O) und 0.0003 Å (C=C) bestimmt.

Der oben beschriebene Ansatz zur Abschätzung von r_e -Abständen für größere Moleküle durch Kombination eines moderaten theoretischen Levels mit dem Referenzmodell (Gl. 72) ist ungenauer als die direkte Anwendung von Gl. 70, da die Qualität der moderaten Methode durch die Referenzkorrelation nicht verbessert wird.

Die Methode profitiert jedoch von der größeren Zahl von abgeschätzten „experimentellen“ Werten, die durch Gl. 72 gewonnen werden können.

3.2 Klassifizierung organischer Verbindungen mit quantenmechanischen und statistischen Methoden

3.2.1 Einführung und energetische Klassifizierung

Die Organische Chemie als empirische Wissenschaft klassifiziert organische Verbindungen durch funktionelle Gruppen wie Doppel- oder Dreifachbindungen in Alkenen und Alkinen, Hydroxygruppen in Alkoholen, C=O Bindungen in Aldehyden oder Ketonen, usw. Die organischen Verbindungen werden zudem zu homologen Reihen gruppiert. Elemente homologer Reihen unterscheiden sich durch eine bestimmte Einheit, die homologe Einheit (z. B. unterscheiden sich die Elemente der Alkanreihe C_nH_{2n+2} um die CH_2 -Einheit). Für diese traditionelle Klassifizierung der Organischen Chemie ist ausschließlich die Struktur eines Moleküls wichtig, welche in Termen von Konstitution, Konfiguration und Konformation beschrieben wird. Moleküle, welche sich in ihrer Struktur sehr ähnlich sind, werden zu Verbindungsklassen zusammengefaßt. Ein eindrucksvolles Beispiel für die Anwendung dieser Klassifizierung ist das Beilstein-System.¹¹⁰ Hierbei werden organische Verbindungen über das Kohlenstoffgerüst und definierte funktionelle Gruppen oder Derivate dieser funktionellen Gruppen unter Berücksichtigung des Homologieprinzips (alle organische Verbindungen werden homologen Reihen zugeordnet) klassifiziert. Jede bekannte oder mögliche organische Verbindung findet ihren entsprechenden Platz im Beilstein Handbuch der Organischen Chemie.¹¹¹

Vom Standpunkt der Quantenmechanik betrachtet, gibt es keinen quantenchemischen Hintergrund, der die oben beschriebene intuitive Einteilung der klassischen Organischen Chemie beschreibt, da die Behandlung ganzer Klassen von Verbindungen mit den Prinzipien der Quantenmechanik schwer in Einklang zu bringen sind. Die Quantenmechanik betrachtet zunächst nur einzelne, individuelle Atome oder Moleküle. Im Prinzip kennt die Quantenmechanik keine Verbindungsklassen, wie z. B. Alkohole oder Aldehyde, keine Bindungstypen wie z. B. Einfach- oder Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen und auch keine Hybridisierungen usw., die nur aus Interpretationen resultieren.

Einen quantenmechanischen Klassifizierungsansatz von tetrahedralen Sy-

stemmen wurde von Šatkovskiene und Gineityte¹¹² unter dem Namen „*density matrix method within the framework of the effective hamiltonian*“ vorgeschlagen. Diese Methode ist sehr formal und auf tetrahedrale Systeme beschränkt. Die Anwendung auf die Klassifizierung verschiedener organischer Verbindungen ist zudem recht schwierig.

In dieser Arbeit wurden zwei Konzepte zur Kombination der Systematik der homologen Familien der Organischen Chemie mit unterschiedlichen Funktionalitäten und der quantenmechanischen Behandlung isolierter Systeme erarbeitet. Daraus ergaben sich Möglichkeiten der Klassifizierung organischer Verbindungen auf quantenchemischer und statistischer Grundlage. Im Zusammenhang mit diesen Klassifizierungsschemata ist der Begriff der Größenextensivität (*size-extensivity*) von fundamentaler Bedeutung. Eingeführt wurde die Größenextensivität von Bartlett et al.²⁷ und leitet sich aus der Thermodynamik ab. In der Thermodynamik ist eine extensive Eigenschaft proportional zur Größe eines homologen Systems. Eine gute Übersicht über den Begriff der Größenextensivität und davon abgeleitete Begriffe gibt Taylor¹¹³ (erstes Kapitel). Eine quantenchemische Berechnungsmethode ist dann größenextensiv, wenn die Energie linear mit der Anzahl der Elektronen N skaliert. Die Energie der Hartree–Fock Methode, die Energie der Møller–Plesset Störungstheorie n -ter Ordnung, die Energien der Coupled–Cluster Methoden und die Energie von Dichtefunktionalmethoden sind größenextensiv. *Truncated configuration interaction* Methoden, wie CISD, sind nicht größenextensiv, während die vollständige Konfigurationswechselwirkung (*full CI*) größenextensiv ist. Die in dieser Arbeit entwickelten Klassifizierungsschemata funktionieren ausschließlich mit größenextensiven Methoden, da die Größenextensivität eine notwendige Bedingung für diese Klassifizierungsschemata ist.

Die Klassifizierung von organischen Verbindungen homologer Reihen wird durch statistische Behandlung fundamentaler quantenmechanischer Größen erreicht. In einem ersten Ansatz wird die Gesamtenergie isolierter Systeme verwendet, um eine Klassifizierung homologer Familien organischer Verbindungen anhand zweier numerischer Parameter basierend auf der Steigung (h) und Achsenabschnitt (s) einer linearen Regression bezüglich der Elektronenzahl N der isolierten Systeme

herbeizuführen. Dieser Ansatz erlaubt neben der Klassifizierung die Vorhersage der Gesamtenergien von Molekülen, die bestimmten homologen Reihen zugeordnet sind, Bestimmung der Gesamtenergien von Polymeren, Bestimmung der Energiedifferenzen von Isomeren (Isomerisierungsenergien) und die Vorhersage von Atomisierungsenergien. Das gesamtenergiebasierte Klassifizierungsschema wird in Kapitel 3.2.1.1 behandelt und wurde in Lit. 114 publiziert. Theoretische Überlegungen hierzu finden sich in Kapitel 3.2.2

Der zweite Ansatz verwendet die Elektronendichte von Molekülen im Grundzustand, genauer, die Dichtematrix dieser Moleküle zur Ableitung eines Klassifizierungsschemas. Dieses dichte-basierte Klassifizierungsschema wird in Kapitel 3.2.3 beschrieben.

Abbildung 25 zeigt eine Übersicht über traditionelle klassisch organisch chemische und nicht-traditionelle quantenchemische Klassifizierungsprozeduren. Der obere Teil von Abbildung 25 stellt den quantenmechanischen Aspekt der Klassifizierung organischer Verbindungen basierend auf der Gesamtenergie oder Gesamtelektronendichte dar, während der untere Teil den traditionellen Weg der Klassifizierung durch die Organische Chemie beschreibt. Wie oben bereits erwähnt wurde, ist die Struktur die Grundlage für die Klassifizierung der traditionellen Organischen Chemie. Die Ansätze basierend auf quantenchemischen Größen sind hierzu durchaus konsistent, denn die Energie steht in Beziehung mit der Struktur über die Energiepotentialhyperfläche im Limit der Born–Oppenheimer Näherung.² Ebenfalls steht die Grundzustandsdichte eines Systems in Zusammenhang mit der Grundzustandsenergie.

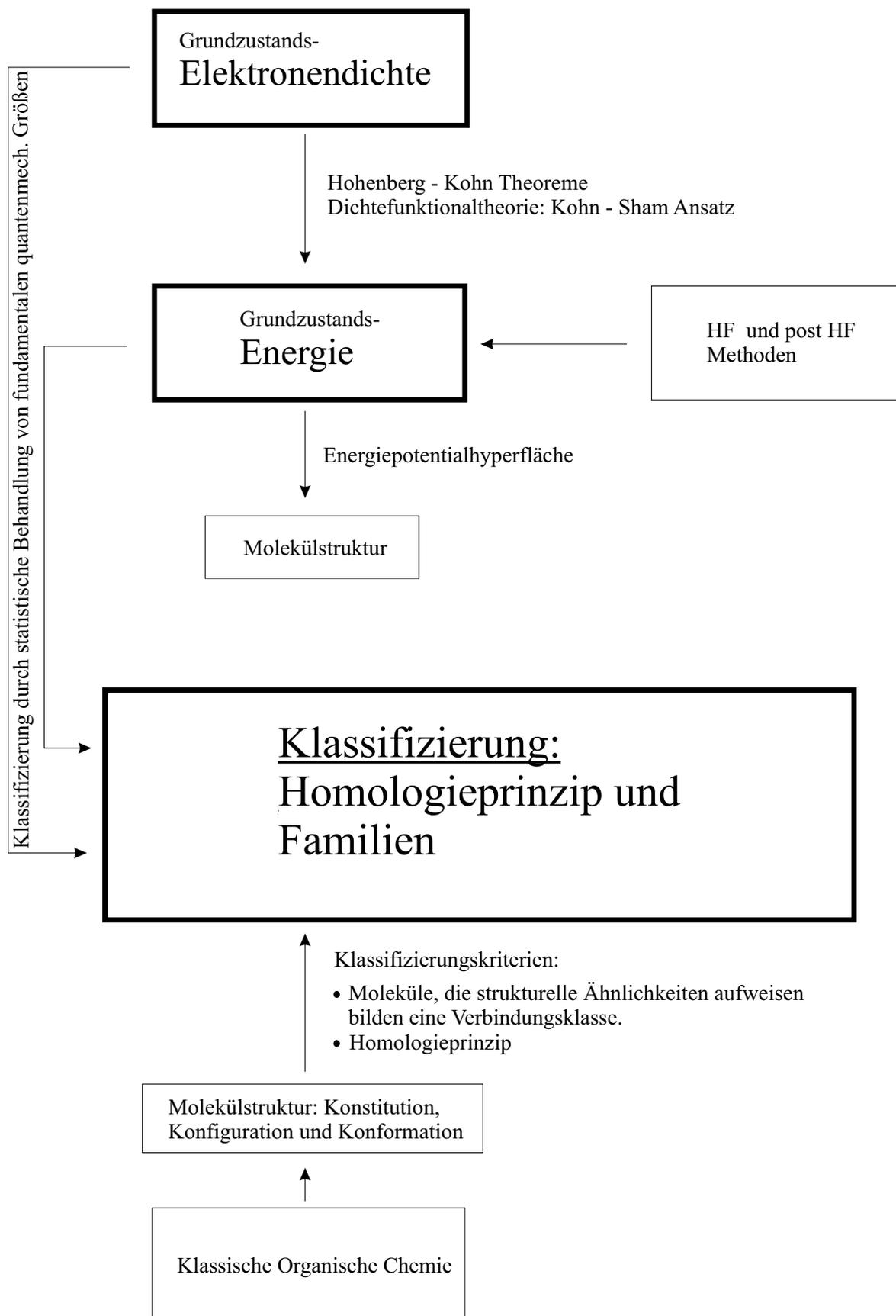


Abbildung 25: Übersicht über traditionelle organisch chemische und quantenchemische Klassifizierungsprozeduren.

3.2.1.1 Klassifizierung organischer Verbindungen homologer Reihen auf Grundlage der Gesamtenergie

Das Klassifizierungsschema organischer Verbindungen basierend auf der Gesamtenergie¹¹⁴ von einzelnen, isoliert betrachteten Molekülen kann wie folgt beschrieben werden:

Jedes Molekül $X(N)$ (isoliert im Sinne der Quantenmechanik), welches N Elektronen enthält, ist ein Element einer homologen Familie Y (im Sinne der klassischen Organischen Chemie) repräsentiert durch einen Punkt P auf einer Regressionsgeraden der allgemeinen Form

$$E(N) = h \cdot N + s \quad (73)$$

wobei N die Anzahl der Elektronen eines Moleküls $X(N)$ der Familie Y , h die Steigung der Regressionsgeraden und s den Achsenabschnitt der Regressionsgerade darstellt. Die Familie Y ist wiederum ein Element eines Satzes von homologen Familien $\{Y\}$ (gleiche homologe Einheit), die Regressionsgeraden mit identischer Steigung h bilden. Dies bedeutet, daß Regressionsgleichungen homologer Familien, deren Elemente dieselbe homologe Einheit aufweisen, Parallelen bilden. Die Regressionsgleichungen werden durch *linear least-squares* Anpassung der berechneten Gesamtenergien erhalten. Für die Evaluierung der Linearität von Gl. 73 wird der lineare Regressionskoeffizient (R) und der geschätzte Standardfehler (*esd*) betrachtet. Alle Korrelationen (siehe später im Text) weisen einen linearen Korrelationskoeffizienten von $R > -0.9999999$ auf. Der geschätzte Standardfehler war kleiner als 0.0007 Hartree (= 0.4 kcal/mol). Dies bedeutet eine sehr gute lineare Korrelation zwischen den berechneten Gesamtenergien von Verbindungen homologer Reihen und der Gesamtzahl der Elektronen N . Aus diesem Grund können die statistischen Parameter h und s aus Gl. 73 zur Klassifizierung von organischen Verbindungen homologer Reihen verwendet werden. h wird hier als Homologie-Parameter bezeichnet, da er für alle homologen Familien mit gleicher homologer Einheit identisch ist. s wird als Stoffklassenparameter bezeichnet, da er verschiedene Stoffklassen von homologen Reihen mit gleichem Homologie-Parameter h ordnet.

Grundzustandsgesamtenergien von 118 organischen Molekülen (siehe Tabelle 34) wurden mit vier verschiedenen Methoden (zwei Dichtefunktionalmethoden

(s. u.), der Hartree–Fock Methode und der Møller–Plesset Störungstheorie 2. Ordnung) berechnet, wobei für jedes Molekül eine vollständige Geometrieoptimierung durchgeführt wurde. Dichtefunktionalberechnungen wurden mit zwei unterschiedlichen Funktionalen von verschiedener Komplexität durchgeführt: Einem gradientenkorrigierten reinen Dichtefunktional welches Austausch und Korrelation berücksichtigt (BLYP^{14,19}) und den Dreiparameter–Hybridfunktional B3LYP.²¹ Jede der vier verwendeten Berechnungsmethoden ist größenkonsistent (siehe oben). Für die Dichtefunktionalmethoden BLYP und B3LYP wurden vier Basissätze herangezogen: Pople’s 6-31G** Basissatz.⁵³ Dies ist ein *split-valence* Basissatz von double-zeta Qualität mit Polarisationsfunktionen für schwere Atome (*) und die Wasserstoffatome (**). Desweiteren drei flexible korrelations-konsistente Valenzbasissätze mit Polarisationsfunktionen von Dunning:⁵⁵ cc-pVDZ, AUG-cc-pVDZ (double-zeta Basissätze) und cc-pVTZ (triple-zeta Basissatz). AUG bezeichnet die zusätzliche Berücksichtigung von diffusen Funktionen. Für die Hartree–Fock und die MP2 Methode²⁵ wurde nur der 6-31G** Basissatz verwendet, da mit diesen Berechnungen lediglich die Methodenabhängigkeit des Klassifizierungsschemas ermittelt werden sollten. Außerdem wurde für diese Methoden ein reduzierter Satz homologer Reihen verwendet. Als Startgeometrien der Moleküle für die Geometrieoptimierung wurden Bindungslängen und Bindungswinkel so gewählt, daß sie den allgemein üblichen Hybridisierungsregeln entsprechen.

Tabelle 34 Organische Moleküle für das gesamtenergiebasierte Klassifizierungsschema.

I. CH₂–homologe Verbindungsklassen (Familien) mit Einheiten von 8 Elektronen

Kohlenwasserstoffe:

Alkane (Staggered), C_nH_{2n+2} (n=1–8, 15, 25)

Methan (**1**), Ethan (**2**), Propan (**23**), Butan (**50**), Pentan (**51**), Hexan (**52**), Heptan (**53**), Octan (**54**), Pentadecan (**55**), Pentacosan (**56**)

Alkane (alle CH–Bindungen eclipsed), C_nH_{2n+2} (n=2–4)

Ethan (**2a**), Propan (**23a**), Butan (**57**)

Alkene (trans), C_nH_{2n} (n=2–6)

Ethen (**3**), Propen (**24**), 2-Buten (**58**), 2-Penten (**59**), 2-Hexen (**60**)

Alkine, C_nH_{2n-2} (n=2–6)

Ethin (4), Propin (25), 2-Butin (28), 2-Pentin (61), 2-Hexin (62)

Cycloalkane, C_nH_{2n} (n=3–6)

Cyclopropan (41), Cyclobutan (42), Cyclopentan (43), Cyclohexan (44)

Aminosäuren:

α -Aminosäuren, $C_nH_{2n+1}NO_2$ (n=2–5)

Glycin (63), Alanin (64), 2-Aminobutansäure (65), 2-Aminopentansäure (66)

α -Chlorcarbonsäuren:

α -Chlorcarbonsäuren, $C_nH_{2n-1}ClO_2$ (n=2–5)

α -Chloressigsäure (67), α -Chlorpropionsäure (68) α -Chlorbuttersäure (69), α -Chlorpentansäure (70)

Chloride:

Alkylchloride, $C_nH_{2n+1}Cl$ (n=1–4)

Methylchlorid (16), Ethylchlorid (71), 1-Propylchlorid (72), 1-Butylchlorid (73)

Fluoride:

Alkylfluoride, $C_nH_{2n+1}F$ (n=1–4)

Methylfluorid (15), Ethylfluorid (74), 1-Propylfluorid (75), 1-Butylfluorid (76)

Moleküle, die CO-Bindungen enthalten:

Alkohole (primär), $C_nH_{2n+2}O$ (n=1–4)

Methanol (32), Ethanol (77), 1-Propanol (78), 1-Butanol (79)

Alkohole (sekundär), $C_nH_{2n+1}O$ (n=3–5)

Isopropanol (80), 2-Butanol (81), 2-Pentanol (82)

Alkohole (tertiär), $C_nH_{2n+2}O$ (n=3–5)

tert.-Butanol (83), 1,1-Dimethylpropanol (84), 1,1-Dimethylbutanol (85)

Aldehyde, $C_nH_{2n}O$ (n=1–4)

Formaldehyd (9), Acetaldehyd (33), Propanal (86), Butanal (87)

Ketone, $C_nH_{2n}O$ (n=3–6)

Aceton (143), 2-Butanon (88), 2-Pentanon (89), 2-Hexanon (90)

Carbonsäuren, $C_nH_{2n}O_2$ (n=1–4)

Ameisensäure (12), Essigsäure (91), Propionsäure (92), Buttersäure (93), Pentansäure (142)

Methylester, $C_nH_{2n+2}O_2$ (n=2–5)

Ameisensäuremethylester (94), Essigsäuremethylester (34), Propionsäuremethylester (95), Buttersäuremethylester (96)

Moleküle, die CS-Bindungen enthalten:

Mercaptane, $C_nH_{2n+2}S$ (n=0–3)

H₂S (Sulfan) (97), Methylmercaptan (98), Ethylmercaptan (99), 1-Propylmercaptan (100)

Moleküle, die CN-Bindungen enthalten:

Amine (primär), $C_nH_{2n+3}N$ (n=0–3)

Ammoniak (**101**), Methylamin (**48**), Ethylamin (**102**), Propylamin (**103**), Butylamin (**142**)

Amide (primär), $C_nH_{2n+1}NO$ (n=1–3)

Formamid (**104**), Acetamid (**105**), Propionamid (**106**)

Nitroalkane (primär), $C_nH_{2n+1}NO_2$ (n=1–4)

Nitromethan (**107**), Nitroethan (**108**), 1-Nitropropan (**109**), 1-Nitrobutan (**110**)

Nitrile, $C_nH_{2n-1}N$ (n=1–4)

Cyanwasserstoff (**8**), Acetonitril (**111**), Propionitril (**112**), Butyronitril (**113**)

II. Konjugierte Alkene (Homologe Einheiten mit 14 Elektronen)

Konjugierte Alkene (all-trans), $C_{2n+2}H_{2n+4}$ (n=0–2)

Ethen (**3**), 1,3-Butadien (**114**), 1,3,5-Hexatrien (**115**)

Konjugierte Alkene (all-trans), $C_{2n+2}H_{2n+4}$ (n=1–4)

(E)-2-Buten (**116**), (E,E)-2,4-Hexadien (**117**), (E,E,E)-2,4,6-Octatrien (**118**), (E,E,E,E)-2,4,6,8-Decatetraen (**119**)

Konjugierte Alkene (all-cis, s-trans), $C_{2n+2}H_{2n+4}$ (n=1–4)

(Z)-2-Buten (**120**), (Z,Z)-2,4-Hexadien (**121**), (Z,Z,Z)-2,4,6-Octatrien (**122**), (Z,Z,Z,Z)-2,4,6,8-Decatetraen (**123**)

Konjugierte Alkenyl-Kationen (all-trans), $C_{2n-1}H_{2n+1}^+$ (n=2–5)

Propenylkation (**145**), Pentadienylkation (**146**), Heptatrienylkation (**147**), Nonatetraenylkation (**148**)

III. Kumulene (Homologe Einheiten mit 6 Elektronen)

Kumulene, C_nH_4 (n=2–6)

Ethen (**3**), Allen (**6**), Butatrien (**27**), Pentatetraen (**128**), Hexapentaen (**129**)

IV. Benzenoide Aromaten (Homologe Einheiten mit 26 Elektronen)

Lineare Acene, $C_{4n-2}H_{2n+2}$ (n=2–5)

Benzol (**7**), Naphthalin (**130**), Anthracen (**131**), Tetracen (**132**)

α -**Phenole**, $C_{4n-2}H_{2n+2}O$ (n=2–5)

Phenol (**133**), 1-Naphthol (**134**), 1-Hydroxyanthracen (**135**), 1-Hydroxytetracen (**136**)

V. Oligovinylchloride (Homologe Einheiten mit 32 Elektronen)

Oligovinylchloride, $C_{2n}H_{3n+2}Cl_n$ (n=1–4)

Chlorethan (**137**), 1,3-Dichlorbutan (**138**), 1,3,5-Trichlorhexan (**139**), 1,3,5,7-Tetrachloroctan (**140**)

Die berechneten Gesamtenergien sind in Anhang B.1 dargestellt. Die Tabellen 35 bis 37 zeigen die Ordnungsparameter h und s von 30 homologen Reihen basierend auf dem BLYP Funktional (Tabelle 35) und dem B3LYP Funktional (Tabelle 36) basierend auf vier angegebenen Basissätzen, der Hartree–Fock Methode mit dem 6-31G** Basissatz (Tabelle 37) und der Møller–Plesset Störungstheorie 2. Ordnung für den 6-31G** Basissatz (Tabelle 37). Aufgrund der großen Datenmengen ist der Standardfehler esd für die beiden Dichtefunktionale BLYP und B3LYP im Anhang B.2 (esd) aufgelistet. Der Korrelationskoeffizient R war in allen Fällen > -0.99999999 .

Die Methodenabhängigkeit der Klassifizierungsparameter h und s ist relativ klein. Das energiebasierte Klassifizierungsschema arbeitet mit allen vier untersuchten Methoden zuverlässig. Dasselbe gilt für die Basissatzabhängigkeit: Der Vergleich der h - und s -Parameter der verschiedenen Basissätze untereinander und der Vergleich der Linearität der Regressionsgeraden gemessen an R und esd verdeutlicht, daß das Klassifizierungsschema zuverlässige Ergebnisse sowohl für double-zeta Basissätze (z. B. 6-31G**) als auch für triple-zeta Basissätze (z. B. cc-pVTZ) liefert. Liegt das Interesse ausschließlich an der Klassifizierung, so seien die Berechnungsniveaus BLYP/6-31G** oder cc-pVDZ bzw. B3LYP/6-31G** oder cc-pVDZ als Berechnungsgrundlage empfohlen, da diese Methoden sowohl die Elektronenkorrelation berücksichtigen als auch relativ Rechenzeit-günstig sind, so daß die Berechnungen auf handelsüblichen Personalcomputern durchgeführt werden können. Bei der Bestimmung von Isomerisierungsenergien oder Atomisierungsenergien (s. d.) ist die Methode- und Basissatzabhängigkeit der Klassifizierungsparameter von größerer Wichtigkeit.

Tabelle 35: Parameter h und s des Klassifizierungsschemas basierend auf der Zahl der Elektronen und der Gesamtenergien isolierter Moleküle erhalten durch BLYP Berechnungen mit den Basissätzen 6-31G**, cc-pVDZ, AUG-cc-pVDZ und cc-pVTZ.

Homologe Reihe	h [Hartree/Elektron]				s [Hartree]			
	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ
Homologie für 8 Elektronen								
Alkane (staggered)	-4.9111	-4.9108	-4.9112	-4.9126	8.6273	8.6328	8.6307	8.6256
Alkane (all eclipsed)	-4.9100	-4.9097	-4.9102	-4.9116	8.6126	8.6182	8.6177	8.6118
Cycloalkane	-4.9130	-4.9127	-4.9131	-4.9142	0.0922	0.0934	0.0884	0.0813
Alkene (trans)	-4.9113	-4.9111	-4.9114	-4.9128	0.0345	0.0360	0.0306	0.0269
Amine (primär)	-4.9109	-4.9106	-4.9108	-4.9124	-7.4157	-7.4138	-7.4301	-7.4295
Alkine	-4.9119	-4.9115	-4.9119	-4.9133	-8.5346	-8.5433	-8.5442	-8.5501
Nitrile	-4.9118	-4.9114	-4.9126	-4.9133	-24.6423	-24.6522	-24.6494	-24.6595
Alkohole (primär)	-4.9113	-4.9110	-4.9114	-4.9128	-27.2762	-27.2788	-27.2947	-27.2997
Alkohole (sekundär)	-4.9111	-4.9108	-4.9112	-4.9126	-27.2892	-27.2924	-27.3071	-27.3134
Alkohole (tertiär)	-4.9110	-4.9107	-4.9111	-4.9125	-27.2977	-27.3004	-27.3154	-27.3221
Aldehyde	-4.9117	-4.9114	-4.9118	-4.9133	-35.8916	-35.8998	-35.9092	-35.9157
Ketone	-4.9111	-4.9108	-4.9112	-4.9126	-35.9247	-35.9318	-35.9410	-35.9494
Amide (primär)	-4.9117	-4.9114	-4.9117	-4.9132	-51.9723	-51.9844	-52.0029	-52.0084
Alkylfluoride	-4.9114	-4.9111	-4.9115	-4.9129	-54.2954	-51.3035	-51.3203	-51.3335
Carbonsäuren	-4.9116	-4.9111	-4.9115	-4.9129	-71.8528	-71.8754	-71.8916	-71.9034
Methylester	-4.9115	-4.9112	-4.9116	-4.9130	-71.8411	-71.8566	-71.8713	-71.8845
Nitroalkane (primär)	-4.9111	-4.9110	-4.9114	-4.9128	-87.8165	-87.8352	-87.8534	-87.8639
α -Aminosäuren	-4.9112	-4.9109	-4.9113	-4.9127	-87.9109	-87.9313	-87.9555	-87.9664
Mercaptane	-4.9110	-4.9106	-4.9111	-4.9126	-310.9632	-310.9870	-310.9854	-310.9759
Alkylchloride	-4.9112	-4.9109	-4.9114	-4.9128	-372.3713	-372.3938	-372.3919	-372.3855
α -Chlorcarbonsäuren	-4.9113	-4.9110	-4.9114	-4.9128	-452.8618	-452.9065	-452.9190	-452.9210
<i>Durchschnittswert h</i>	<i>-4.9113</i>	<i>-4.9110</i>	<i>-4.9115</i>	<i>-4.9128</i>	–	–	–	–

Fortsetzung von Tabelle 35

Homologe Reihe	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ
Homologie für 14 Elektronen								
Konj. Alkene (all-trans) ^a	-5.5265	-5.5266	-5.5270	-5.5284	9.8813	9.8862	9.8828	9.8792
Konj. Alkene (all-trans) ^b	-5.5266	-5.5266	-5.5270	-5.5284	19.7188	19.7307	19.7273	19.7229
Konj. Alkene (all-cis, s-trans)	-5.5264	-5.5264	-5.5268	-5.5282	19.7134	19.7252	19.7226	19.7176
Durchschnittswert <i>h</i>	-5.5265	-5.5265	-5.5269	-5.5283	–	–	–	–
Homologie für 26 Elektronen								
Lineare Acene	-5.9070	-5.9070	– ^d	-5.9087	15.9430	15.9484	– ^d	15.9435
α-Phenole	-5.9068	-5.9107	– ^d	-5.9087	-12.0161	-11.7693	– ^d	-12.0352
Durchschnittswert <i>h</i>	-5.9069	-5.9090	–	-5.9087	–	–	–	–
Homologie für 6 Elektronen								
Kumulene	-6.3440	-6.3445	-6.3447	-6.3464	22.9640	22.9737	22.9674	22.9685
Homologie für 32 Elektronen								
Oligovinylchloride ^c	-16.8174	–	–	–	32.438	–	–	–

^a Keine terminalen Methylgruppen^b Terminale Methylgruppen^c Berechnungen der Oligovinylchloride wurden nur mit dem 6-31G** Basissatz durchgeführt.^d SCF Konvergenz nach 65 Iterationen nicht für alle Vertreter der homologen Reihe erreicht.

Tabelle 36: Parameter h und s des Klassifizierungsschemas basierend auf der Zahl der Elektronen und der Gesamtenergien isolierter Moleküle erhalten durch B3LYP Berechnungen mit den Basissätzen 6-31G**, cc-pVDZ, AUG-cc-pVDZ und cc-pVTZ.

Homologe Reihe	h [Hartree/Elektron]				s [Hartree]			
	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ
Homologie für 8 Elektronen								
Alkane (staggered)	-4.9146	-4.9143	-4.9146	-4.9159	8.6229	8.6279	8.6264	8.6219
Alkane (eclipsed)	-4.9135	-4.9132	-4.9136	-4.9149	8.6077	8.6126	8.6126	8.6075
Cycloalkane	-4.9166	-4.9164	-4.9166	-4.9177	0.0973	0.0986	0.0951	0.0879
Alkene (trans)	-4.9148	-4.9145	-4.9148	-4.9162	0.0397	0.0380	0.0361	0.0326
Amine (primär)	-4.9144	-4.9141	-4.9143	-4.9157	-7.4105	-7.4092	-7.4279	-7.4236
Alkine	-4.9153	-4.9150	-4.9153	-4.9166	-8.5208	-8.5282	-8.5290	-8.5372
Nitrile	-4.9153	-4.9149	-4.9153	-4.9167	-24.6163	-24.6259	-24.6278	-24.6334
Alkohole (primär)	-4.9148	-4.9145	-4.9148	-4.9162	-27.2598	-27.2629	-27.2769	-27.2826
Alkohole (sekundär)	-4.9146	-4.9144	-4.9146	-4.9160	-27.2730	-27.2762	-27.2893	-27.2960
Alkohole (tertiär)	-4.9145	-4.9142	-4.9145	-4.9158	-27.2816	-27.2844	-27.2976	-27.2960
Aldehyde	-4.9152	-4.9150	-4.9153	-4.9166	-35.8641	-35.8724	-35.8810	-35.8881
Ketone	-4.9146	-4.9144	-4.9147	-4.9160	-35.8973	-35.9041	-35.9126	-35.9212
Amide (primär)	-4.9152	-4.9150	-4.9152	-4.9166	-51.9330	-51.9445	-51.9619	-51.9686
Alkylfluoride	-4.9149	-4.9146	-4.9149	-4.9163	-51.2728	-51.2807	-51.2953	-51.3094
Carbonsäuren	-4.9151	-4.9147	-4.9150	-4.9163	-71.8036	-71.8259	-71.8410	-71.8541
Methylester	-4.9151	-4.9148	-4.9151	-4.9164	-71.7899	-71.8050	-71.8188	-71.8334
Nitroalkane (primär)	-4.9147	-4.9145	-4.9135	-4.9161	-87.7431	-87.7646	-87.8301	-87.7941
α -Aminosäuren	-4.9147	-4.9144	-4.9147	-4.9161	-87.8524	-87.8722	-87.8946	-78.9072
Mercaptane	-4.9145	-4.9141	-4.9145	-4.9159	-310.9297	-310.9534	-310.9523	-310.9437
Alkylchloride	-4.9147	-4.9145	-4.9148	-4.9161	-372.3311	-372.3535	-372.3520	-372.3463
α -Chlorcarbonsäuren	-4.9147	-4.9145	-4.9148	-4.9161	-452.7695	-452.8148	-452.8252	-452.8295
<i>Durchschnittswert h</i>	<i>-4.9148</i>	<i>-4.9146</i>	<i>-4.9148</i>	<i>-4.9162</i>	–	–	–	–

Fortsetzung von Tabelle 36

Homologe Reihe	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ
Homologie für 14 Elektronen								
Konj. Alkene (all-trans) ^a	-5.5292	-5.5293	-5.5296	-5.5310	9.8736	9.8781	9.8756	9.8726
Konj. Alkene (all-trans) ^b	-5.5293	-5.5291	-5.5286	-5.5310	19.6982	19.6935	19.6419	19.7020
Konj. Alkene (all-cis, s-trans)	-5.5290	-5.5291	-5.5295	-5.5308	19.6930	19.7040	19.7027	19.6986
Durchschnittswert <i>h</i>	-5.5292	-5.5292	-5.5292	-5.5309	–	–	–	–
Homologie für 26 Elektronen								
Lineare Acene	-5.9093	-5.9096	– ^d	-5.9111	15.9304	15.9407	– ^d	15.9326
α-Phenole	-5.9093	-5.9096	– ^d	-5.9111	-12.0160	-12.0118	– ^d	-12.0324
Durchschnittswert <i>h</i>	-5.9093	-5.9096	–	-5.9111	–	–	–	–
Homologie für 6 Elektronen								
Kumulene	-6.3455	-6.3459	-6.3461	-6.3477	22.9358	22.9449	22.9399	22.9414
Homologie für 32 Elektronen								
Oligovinylchloride ^c	-16.8194	–	–	–	32.4274	–	–	–

^a Keine terminalen Methylgruppen^b Terminale Methylgruppen^c Berechnungen der Oligovinylchloride wurden nur mit dem 6-31G** Basissatz durchgeführt.^d SCF Konvergenz nach 65 Iterationen nicht für alle Vertreter der homologen Reihe erreicht.

Tabelle 37: Parameter h und s des Klassifizierungsschemas basierend auf der Zahl der Elektronen und der Gesamtenergien isolierter Moleküle erhalten durch Hartree–Fock und Møller–Plesset Störungsrechnungen 2. Ordnung mit dem 6-31G** Basissatz

Familie	HF/6-31G**			MP2/6-31G**		
	h	s	esd	h	s	esd
Alkane, staggered C_nH_{2n+2} (n=1–8, 15, 25)	-4.8797	8.5962	0.0003	-4.8975	8.6156	0.0011
trans-Alkene C_nH_{2n} (n=2–6) Doppelbindung in 2-Position	-4.8798	0.0363	0.0031	-4.8979	0.0467	0.0030
Alkine C_nH_{2n-2} (n=2–6) Dreifachbindung in 2-Position	-4.8804	-8.5010	0.0052	-4.8983	-8.5090	0.0042
Alkohole, prim. $C_nH_{2n+2}O$ (n=1–4)	-4.8799	-27.2097	0.0022	-4.8979	-27.2211	0.0020
Durchschnittswert h	-4.8800	–	–	-4.8979	–	–

Der Homologieparameter h ist für die 21 homologen CH_2 -Reihen mit derselben homologen CH_2 -Einheit (8 Elektronen pro homologer Einheit) recht konstant mit Mittelwerten von ≈ -4.91 [†]. Die größten Abweichungen vom Mittelwert für alle Berechnungsniveaus zeigt die Alkanfamilie mit unnatürlichen *all-eclipsed* CH-Bindungen und die Reihe der teilweise gespannten Cycloalkane.

Die homologen Serien der konjugierten Alkene, welche sich durch C_2H_2 -Einheiten (14 Elektronen pro homologer Einheit) unterscheiden, weisen Mittelwerte für den Homologieparameter von ≈ -5.52 [†] auf. Die Serie der linearen Acene, deren Elemente sich durch C_4H_2 -Einheiten mit 26 Elektronen pro homologer Einheit unterscheiden, werden durch Homologieparameter um ≈ -5.91 [†] charakterisiert. Schließlich werden für die Kumulenreihe, deren Elemente sich durch jeweils ein Kohlenstoffatom unterscheiden (6 Elektronen pro homologer Einheit), Homologieparameter von ≈ -6.34 (genaue Werte siehe Tabellen 35 und 36) ermittelt. Oligovinylchloride (Homologie für 32 Elektronen) weisen h -Parameter um -16.8 auf

[†]Genaue Mittelwerte des Homologieparameters h für die verschiedenen theoretischen Niveaus sind den Tabellen 35 und 36 zu entnehmen

(genaue Werte siehe Tabellen 35 und 36).

Homologe Verbindungsklassen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen werden durch ihren s -Parameter charakterisiert. Diese variieren im Bereich von +32 bis -452 Hartree. Ebenfalls werden ähnliche s -Parameter für ähnliche Verbindungsklassen beobachtet (z. B. *staggered* und *eclipsed* Alkane; primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole; Aldehyde und Ketone; Carbonsäuren und Methylester). Abbildung 26 zeigt eine graphische Darstellung der linearen Korrelation der Gesamtenergien einer Auswahl von unterschiedlichen homologen Reihen bezüglich der B3LYP Methode mit dem 6-31G** Basissatz.

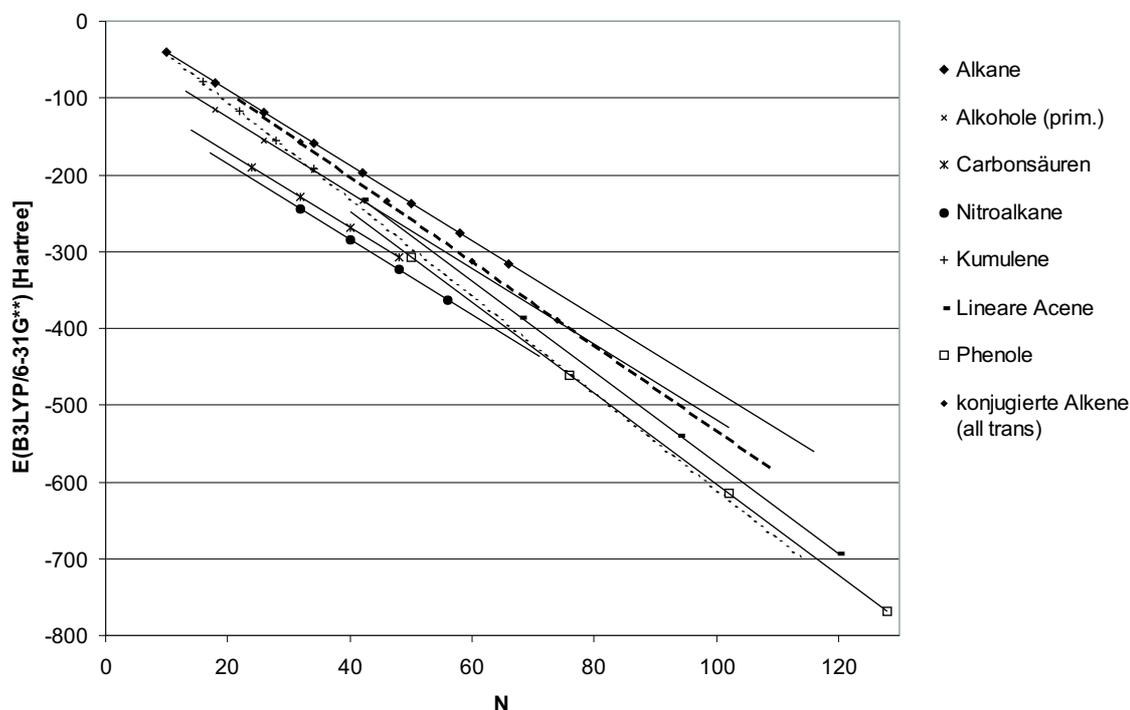


Abbildung 26: Korrelationsdiagramme der Gesamtenergien von Vertretern ausgewählter homologer Reihen gegenüber der Elektronenzahl auf B3LYP/6-31G** Niveau.

Abbildung 27 zeigt ein Korrelationsdiagramm für eine Auswahl von CH_2 -homologen Serien (gleicher Homologieparameter h). Die Abbildung verdeutlicht die Parallelität der Regressionsgeraden der CH_2 -homologen Serien.

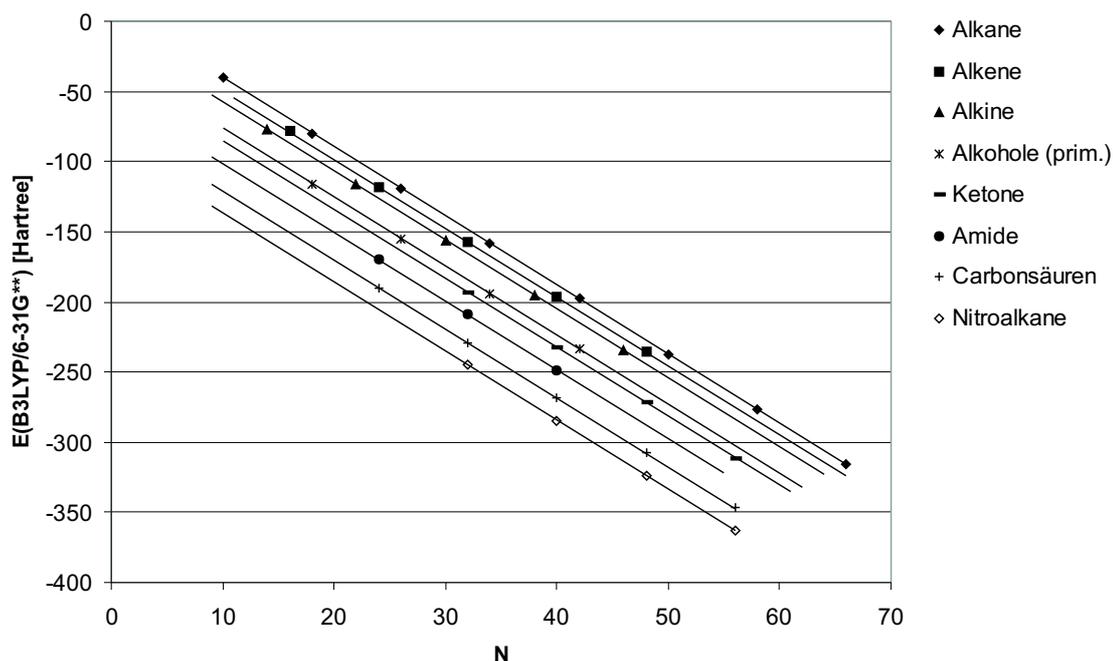


Abbildung 27: Korrelationsdiagramme der Gesamtenergien von Vertretern ausgewählter homologer Reihen mit CH_2 -Homologieeinheiten gegenüber der Elektronenzahl auf B3LYP/6-31G** Niveau.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit zur Klarstellung der Systematik der Klassifizierungsparameter h und s ist das sogenannte hs -Diagramm. Im hs -Diagramm werden auf der Abszisse die homologen Reihen nach homologen Einheiten geordnet und auf den primären und sekundären Ordinatenachsen die Werte der Parameter h und s aufgetragen. Hierbei ist die h -Funktion innerhalb von Bereichen gleicher homologer Einheiten konstant, während die s -Funktion variiert. Bei dem Übergang von einer homologen Serie auf eine andere mit unterschiedlicher homologer Einheit zeigt die h -Funktion eine Sprungstelle. Ein Beispiel für ein solches hs -Diagramm zeigt Abbildung 28 für das BLYP/6-31G** Niveau.

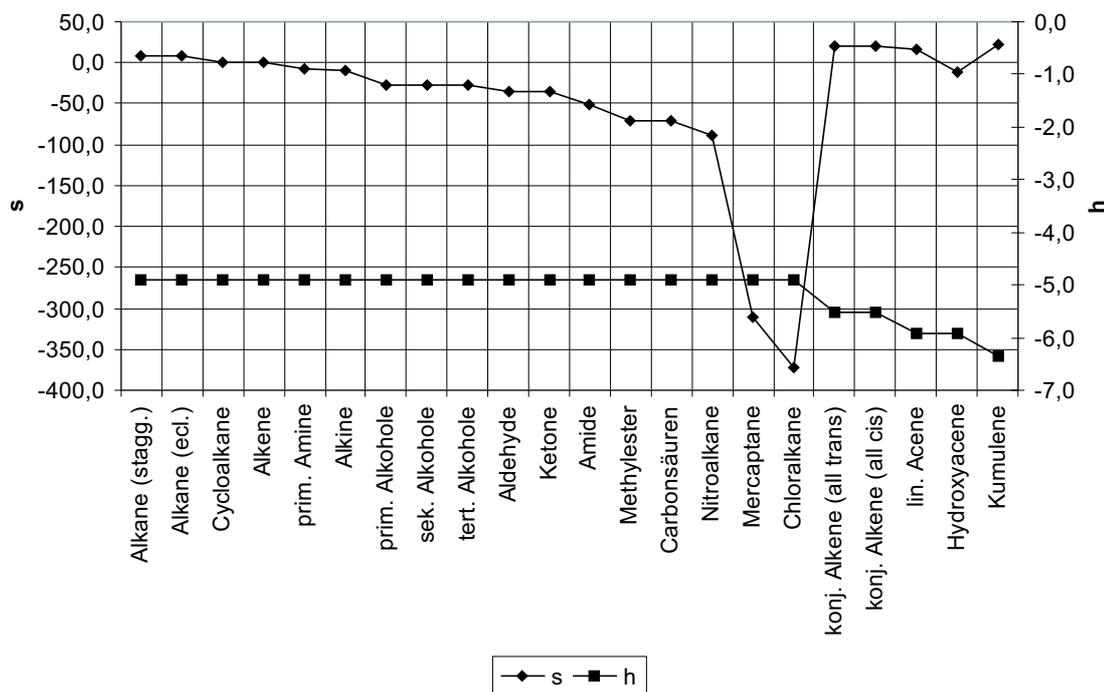


Abbildung 28: hs-Diagramm ausgewählter homogener Reihen auf BLYP/6-31G** Niveau.

Im Prinzip wird für die Klassifizierung einer neuen Familie mit bekannter homogener Einheit (wenn \bar{h} für die entsprechende homologe Einheit bereits bekannt ist) nur eine einzige Berechnung (ein beliebiger Vertreter dieser neuen Familie) benötigt, um den s -Parameter der neuen Familie zu bestimmen.

3.2.1.2 Ionische Systeme

Um das Klassifizierungsschema von neutralen auf geladene organische Moleküle auszuweiten, wurden die homologen Reihen der konjugierten Alkenylkationen und konjugierten Alkenylanionen betrachtet. Zunächst soll der Kationenfall behandelt werden. Die Gesamtenergien der planaren konjugierten Kationen Propenylkation (**145**), Pentadienylkation (**146**), Heptatrienylkation (**147**) und Nonatetraenylkation (**148**) unter Verwendung der B3LYP Methode und den Basissätzen 6-31G** und 6-31++G** sind Inhalt von Tabelle 38.

Tabelle 38: Gesamtenergien der Kationen **145** bis **148** auf B3LYP/6-31G** und B3LYP/6-31++G** Niveau.

Verbindung	E(B3LYP/6-31G** [Hartree])	E(B3LYP/6-31++G**) [Hartree]	N
145	-116.979592	-116.980943706	22
146	-194.427949	-194.431369332	36
147	-271.861257	-271.867134882	50
148	-349.287481	-349.296001817	64

Die Korrelation der Gesamtenergien mit der Anzahl der Elektronen ergeben wiederum Regressionsgeraden mit sehr hoher Linearität. Damit ermitteln sich die Klassifizierungsparameter für B3LYP/6-31G** zu $h = -5.5311$ und $s = 4.6991$ ($R = -0.99999999$; $esd = 0.0079$) und für B3LYP/6-31++G** zu $h = -5.5313$ und $s = 4.7017$ ($R = -0.99999999$; $esd = 0.0077$). Demzufolge reiht sich die kationische homologe Reihe nahtlos in die 14 Elektronen Homologie der neutralen konjugierten Alkenreihen ein. In Abbildung 29 sind die Regressionsgeraden von zwei neutralen konjugierten Alkenreihen (konj. Alkene (*all-cis*), Rauten und conj. Alkene (*all-trans*) ohne endständige Methylgruppen, Quadrate) und der kationischen homologen Reihe (Dreiecke) dargestellt. Die Parallelität ist deutlich zu erkennen.

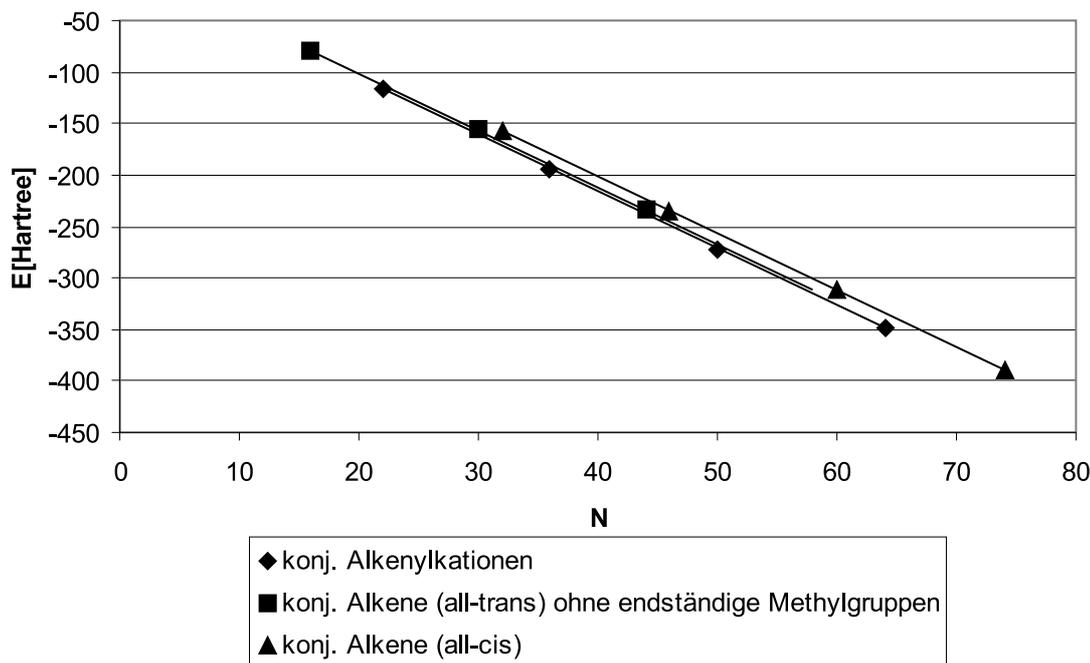


Abbildung 29: Korrelationsdiagramm (Gesamtenergie gegenüber Elektronenzahl) neutraler und kationischer homologer konj. Alkenreihen. Die kationische Reihe (Dreiecke) reiht sich in die 14 Elektronen Homologie der neutralen konj. Alkenreihen (Rauten und Quadrate) ein (gleicher h -Parameter).

Die homologe Reihe der konjugierten Alkenylanionen besteht aus den Vertretern Propenylanion (**149**), Pentadienylanion (**150**), Heptatrienylanion (**151**) und Nonatetraenylanion (**152**). Die Geometrieoptimierungen der anionischen Spezies (insbesondere des Propenylanions) verlief nicht so einfach wie im Kationenfall. Deshalb wird zunächst auf die Strukturbestimmung der Anionenspezies eingegangen. Geometrieoptimierungen des Propenylanions wurden mit verschiedenen Methoden und Basissätzen durchgeführt und anschließend eine Frequenzrechnung angestellt, um die Art des vorliegenden Extrempunktes zu ermitteln. Tabelle 39 zeigt die Berechnungen in C_{2v} -Symmetrie (planare Geometrie) mit den Methoden B3LYP, MP2, CISD und CCSD und den Basissätzen 6-31G** und 6-31++G**. Die Anzahl der imaginären Schwingungsfrequenzen (NImag) (0: Grundzustand; 1: Übergangszustand; 2: Sattelpunkt 2. Ordnung) wurde nicht für jede Methode gleich ermittelt. Selbst direkte Elektronenkorrelationsmethoden wie CISD und CCSD kommen

zu unterschiedlichen Ergebnissen (z. B. CISD/6-31++G^{**}: NImag=1; CCSD/6-31++G^{**}: NImag=0). Die theoretischen Methoden haben offenbar große Probleme den planaren Zustand des Propenylanions zu beschreiben.

Tabelle 39: Gesamtenergien unterschiedlicher Methode/Basissatz-Kombinationen und Anzahl der imaginären Schwingungsfrequenzen für **149** im planaren Zustand (C_{2v} -Symmetrie).

Methode/Basissatz	Energie [Hartree]	NImag ^a
B3LYP/6-31G ^{**}	-117.250897851	1
MP2/6-31G ^{**}	-116.828058980	2
CISD/6-31G ^{**}	-116.809420100	1
CCSD/6-31G ^{**}	-116.861509400	0
B3LYP/6-31++G ^{**}	-117.290395421	0
MP2/6-31++G ^{**}	-116.435055010	2
CISD/6-31++G ^{**}	-116.435357114	1
CCSD/6-31++G ^{**}	-116.434247454	0

^a Anzahl der imaginären Schwingungsfrequenzen

NImag = 0: Grundzustand

NImag = 1: Übergangszustand

NImag = 2: Sattelpunkt 2. Ordnung

Untersucht man den in Abbildung 30 dargestellten nichtplanaren Zustand (Blick in die CCC-Ebene) des Propenylanions in C_2 -Symmetrie, so liefern alle untersuchten Methoden einen Grundzustand (Tabelle 40). Die Abweichung von der Planarität ist jedoch gering (HCCC-Diederwinkel = 173.39° ; CCSD/6-31++G^{**} Optimierung).



Abbildung 30: Struktur des Grundzustandes des Propenylanions. Blick in die CCC-Ebene. Der HCCC-Diederwinkel beträgt für die CCSD/6-31++G^{**} Optimierung 173.39° .

Tabelle 40: Gesamtenergien unterschiedlicher Methode/Basissatz-Kombinationen und Anzahl der imaginären Schwingungsfrequenzen für **149** im nichtplanaren Zustand (C_2 -Symmetrie; siehe Abbildung 30).

Methode/Basissatz	Energie [Hartree]	NImag ^a	$\angle(\text{HCCC}) [^\circ]$
B3LYP/6-31G**	-117.2509026	0	174.064
MP2/6-31G**	-116.8283843	0	163.865
CISD/6-31G**	-116.8094377	0	173.824
CCSD/6-31G**	-116.8615092	0	-173.395
B3LYP/6-31++G**	-117.2903953	0	-179.978
MP2/6-31++G**	-116.8711938	0	168.903
CISD/6-31++G**	-116.8456680	0	174.433
CCSD/6-31++G**	-116.9010383	0	173.389

^a Anzahl der imaginären Schwingungsfrequenzen

NImag = 0: Grundzustand

NImag = 1: Übergangszustand

NImag = 2: Sattelpunkt 2. Ordnung

Für alle weiteren Anionen **150** bis **152** wurde die planare Form als Grundzustand angenommen, was auch durch alle durchgeführten Dichtefunktionalberechnungen bestätigt wurde. Die Gesamtenergien aller untersuchten Anionen in ihrem Grundzustand sind in Tabelle 41 für den B3LYP/6-31++G** Fall dargestellt. Die Klassifizierungsparameter h und s ergeben sich damit für die Homologie-Einheit von 14 Elektronen zu $h = -5.5308$ und $s = 15.4452$ ($R = -0.999999999$; $esd = 0.0042$). Somit gehorcht auch die anionische homologe Reihe der konjugierten Alkene dem energiebasierten Klassifizierungsschema. In Abbildung 31 sind schließlich die Korrelationsdiagramme der homologen Reihen der Kationen und Anionen auf B3LYP/6-31++G** Niveau dargestellt.

Tabelle 41: Gesamtenergien auf B3LYP/6-31++G** Niveau der Vertreter der homologen Reihe der Alkenylanionen **149** bis **152**.

Verbindung	Energie [Hartree]	N
149	-117.290395346	24
150	-194.727921114	38
151	-272.157830343	52
152	-349.583510203	66

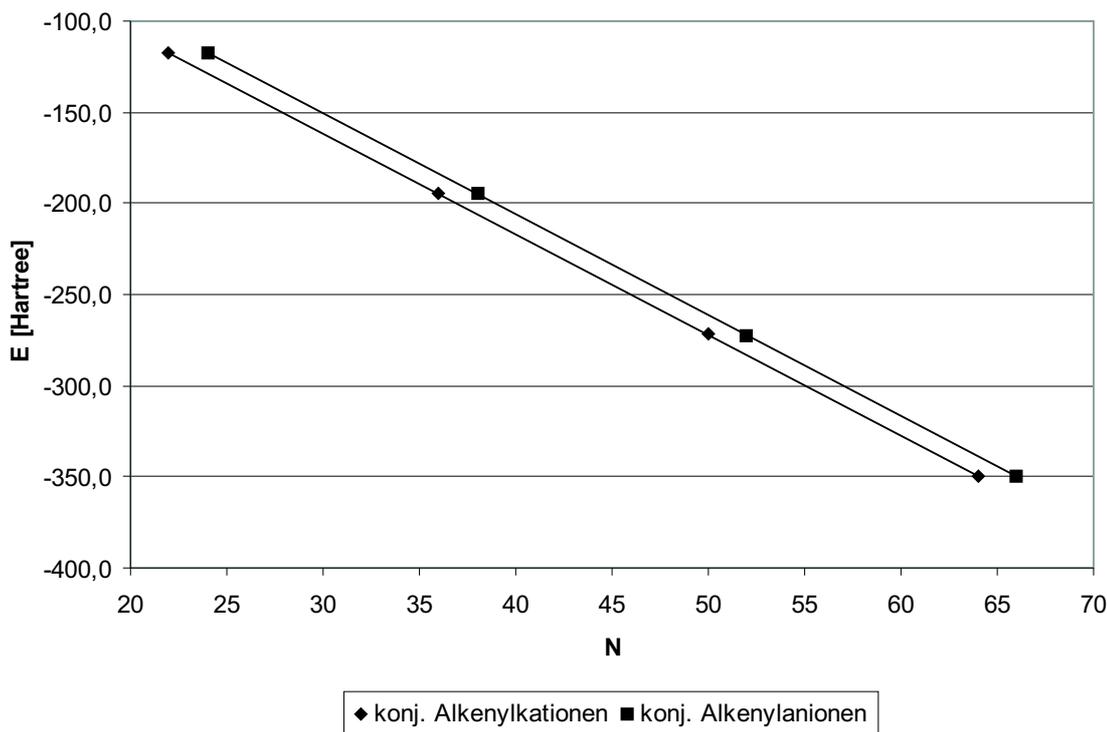


Abbildung 31: Korrelationsdiagramm für die kationische und anionische homologe Reihe der konjugierten Alkene auf B3LYP/6-31++G** Niveau.

3.2.1.3 Verhalten der Gesamtenergie pro Elektron

In diesem Unterkapitel wird das Verhalten einer normalisierten Funktion, der Energie pro Elektron $(E/N) = f(N)$ einer homologen Reihe, untersucht. Hierbei handelt es sich nicht um eine konstante Funktion, sondern um eine stetige Funktion mit einem Grenzwert für $N \rightarrow \infty$. Beispielsweise zeigt die Alkanreihe auf B3LYP/6-31G** Niveau bei dem Übergang zu immer größeren Alkanen einen stetig fallenden (E/N) -Wert. Die Funktion $(E/N) = f(N)$ konnte analytisch angepaßt werden. Es wurden Funktionen der Form

$$\frac{E}{N} = \left(\frac{E}{N}\right)_{limit} + b \cdot N^{-1} \quad (74)$$

erhalten. Für die homologe Reihe der Alkane ergab sich $\left(\frac{E}{N}\right)_{limit} = -4.91453$ und $b = 8.6217$. Der Grenzwert $\left(\frac{E}{N}\right)_{limit}$ ist eine untere Schranke für $N \rightarrow \infty$ und ist dem h -Parameter recht ähnlich ($h = -4.9146$).

Betrachtet man die homologe Reihe der Alkine, so steigt der (E/N) -Wert

bei dem Übergang zu immer größeren Alkinen stetig an ($(\frac{E}{N})_{limit} = -5.0699$). Hier ist der $(\frac{E}{N})_{limit}$ -Wert eine obere Schranke für $N \rightarrow \infty$. Abbildung 32 zeigt das Verhalten (E/N) als Funktion der Elektronenzahl N für homologe Alkane und Alkine graphisch. Derselbe Zusammenhang ist für benzoide Verbindungen (homologe lineare Acene und α -Phenole) in Abbildung 33 dargestellt. Generell kann festgestellt werden, daß das Vorzeichen des Stoffklassenparameters s eine Aussage über den steigenden oder fallenden Trend des (E/N) -Wertes innerhalb einer homologen Reihe zuläßt. So nimmt (E/N) für homologe Reihen mit $s > 0$ ab ($(\frac{E}{N})_{limit}$ ist eine untere Schranke) und steigt an für $s < 0$ ($(\frac{E}{N})_{limit}$ ist eine obere Schranke).

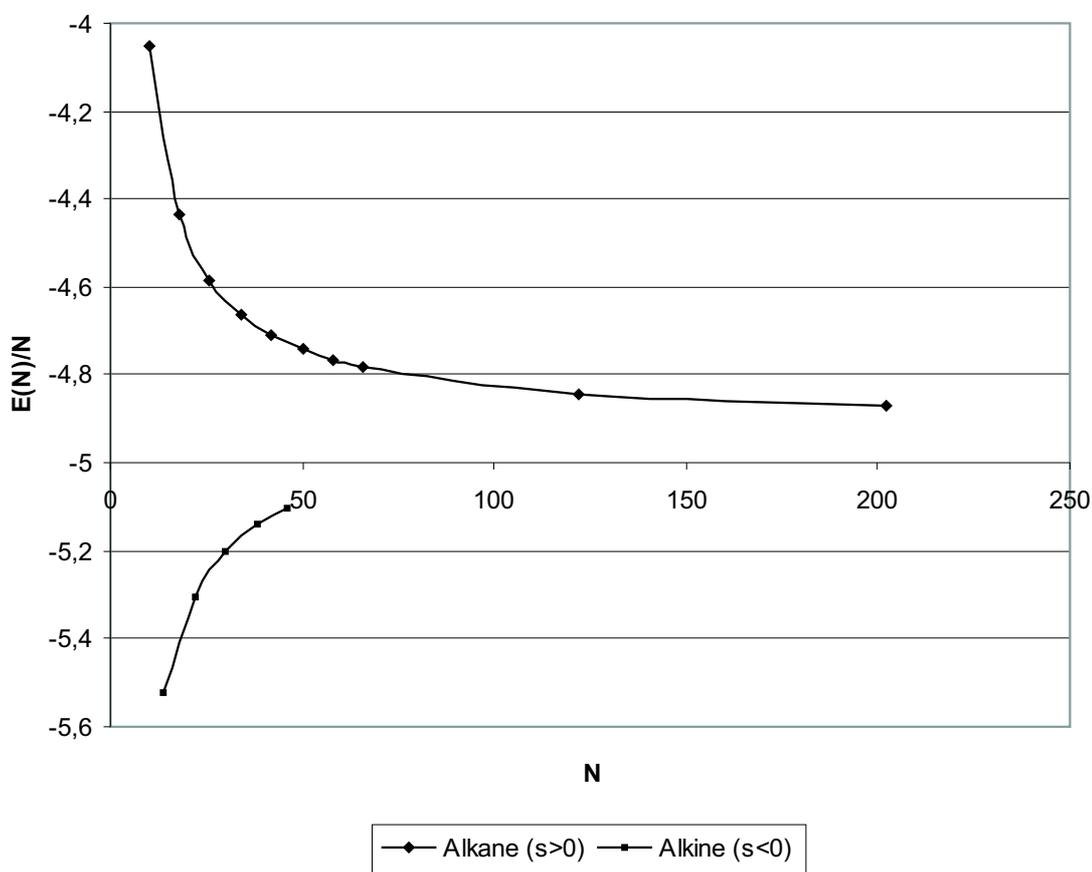


Abbildung 32: Graphische Darstellung der Energie pro Elektron (E/N) als Funktion der Elektronenzahl für homologe Reihen (Alkane und Alkine). Das Kriterium für fallende (E/N) -Werte ist $s > 0$ (Alkanreihe) und für steigende (E/N) -Werte $s < 0$ (Alkinreihe).

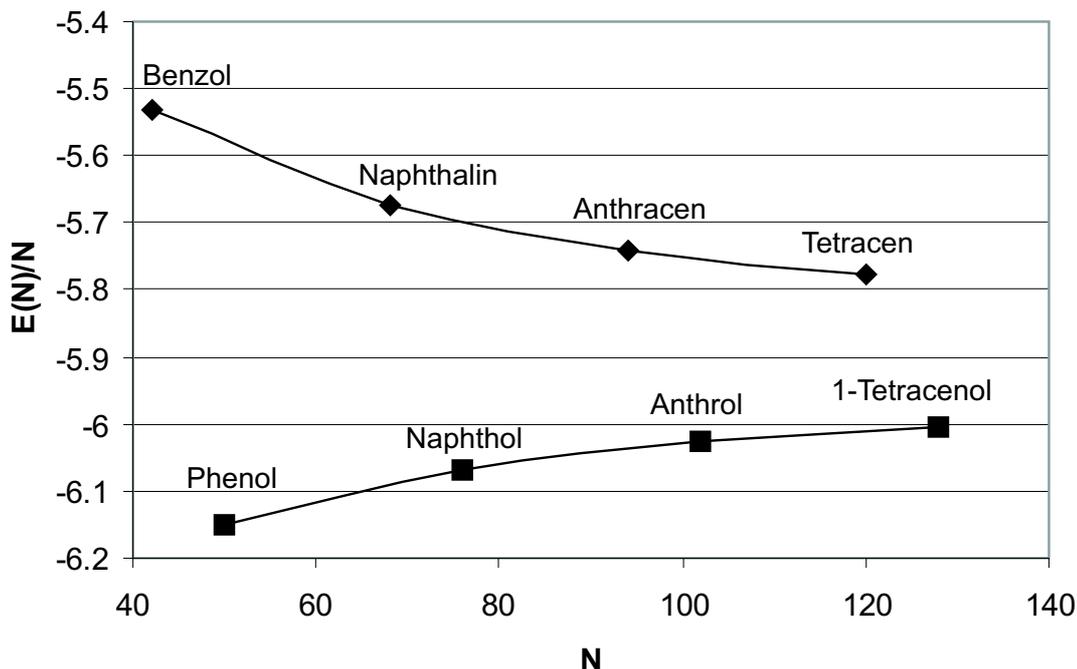


Abbildung 33: Graphische Darstellung der Energie pro Elektron (E/N) als Funktion der Elektronenzahl für benzoide homologe Verbindungen (lineare Acene: $s > 0$, α -Phenole: $s < 0$).

3.2.1.4 Aufteilung der Gesamtenergie in Teilenergien

Um einen tieferen Einblick in die Mechanismen des energiebasierten Klassifizierungsschemas zu erhalten, wird in diesem Unterkapitel die Rolle der Teilenergien, aus der sich die Gesamtenergie eines chemischen Systems zusammensetzt, untersucht. Die Gesamtenergie kann aufgeteilt werden in den Kernabstoßungsbeitrag (E_{NR}), die Ein-elektronenenergien der α -Spin ($E_{1\alpha}$) und β -Spin ($E_{1\beta}$) Elektronen (Gesamteinelektronenenergie $E_1 = E_{1\alpha} + E_{1\beta}$), der Korrelationsenergie (E_C), der Austauschenergie (E_X) und der Coulombenergie (E_J):

$$E = E_{NR} + E_{1\alpha} + E_{1\beta} + E_C + E_X + E_J \quad (75)$$

Es soll untersucht werden, wie die einzelnen Teilenergien E_i mit $i = \{NR, 1\alpha, 1\beta, C, X, J\}$ von Molekülen, die homologen Reihen angehören, mit der Elektronenzahl N korrelieren und insbesondere, ob für die Teilenergien lineare Regressionsgleichungen

der Form

$$E_i(N) = h_i \cdot N + s_i \quad (76)$$

resultieren, wobei h_i die Steigung und s_i den Achsenabschnitt der jeweiligen Regressionsgeraden bedeuten.

In der folgenden Studie wurde das BLYP^{14,19} Dichtefunktional mit dem 6-31G** Basissatz verwendet. Somit wird der Korrelationsbeitrag E_C zur Gesamtenergie mit Hilfe des LYP¹⁹ Korrelationsfunktionals berechnet und für den Austauschenergiebeitrag E_X wurde das Becke88¹⁴ Austauschfunktional verwendet. Zur Ermittlung der Teilenergien wurde das Gaussian98 rev. A.7 Programm³⁸ durch einen neuen Link erweitert, da das Programm standardmäßig nicht alle erforderlichen Teilenergien ausgibt. Standardmäßig werden lediglich die Gesamtenergie E und die Kernabstoßungsenergie E_{NR} ausgegeben. Die restlichen Energiebeiträge zur Gesamtenergie (siehe Gl. 75) können wie folgt berechnet werden: Die Einelektronenenergie der α - bzw. β -Spin Elektronen ist die Spur des Matrixproduktes der α - bzw. β -Dichtematrix (\mathbf{P}_α bzw. \mathbf{P}_β) mit der α - bzw. β -Corehamiltonmatrix \mathbf{H}_α bzw. \mathbf{H}_β :

$$E_{1\alpha} = tr\{\mathbf{P}_\alpha \cdot \mathbf{H}_\alpha\} \quad (77)$$

$$E_{1\beta} = tr\{\mathbf{P}_\beta \cdot \mathbf{H}_\beta\} \quad (78)$$

Zur Berechnung der Spur eines Matrixproduktes wurde die Routine SCFTrc des Gaussian98 Programmes verwendet. Die Austauschenergie und die Korrelationsenergie wurde mit der DFT-Toplevelroutine Ca1DSu des Gaussian98 Programmes berechnet. Der Coulombenergiebeitrag kann gemäß

$$E_J = \frac{1}{2} \cdot tr\{\mathbf{P}_T \cdot \mathbf{C}_J\} \quad (79)$$

mit $\mathbf{P}_T = \mathbf{P}_\alpha + \mathbf{P}_\beta$ (Gesamtdichtematrix) und \mathbf{C}_J (Coulombmatrix) berechnet werden. Alternativ kann E_J bei Kenntnis aller anderen Teilenergiebeiträge und der Gesamtenergie aus der Differenz zwischen Gesamtenergie und der Summe aller Teilenergien außer E_J berechnet werden:

$$E_J = E - (E_{NR} + E_{1\alpha} + E_{1\beta} + E_X + E_C) \quad (80)$$

Abbildung 34 stellt den *Source-Code* in Fortran 77 für diesen neuen Link dar.

```

*Deck TeilLink
  Subroutine TeilLink(V)
  Implicit Real*8(A-H,O-Z)
  Dimension V(*)
  Common /IO/ In, IOut, IPunch
  Parameter (MaxIOP=DEFMAXIOP)
  Common /IOP/ IOp(MaxIOP)
  Parameter (MaxAtm=DEFMAXATM)
  Common /Mol/ NAtoms, ICharg, Multip, NAE, NBE, NE, NBasis, IAn(MaxAtm),
$   NBsUse, AtmChg(MaxAtm), C(3, MaxAtm), IAtTyp(MaxATM)
  Save Pt5
  Data Pt5/0.5d0/
C
  Call Drum
  IPrint=IOp(33)
  IGrid=IOp(90)
  Write(6,*)' Dieser Link wurde erzeugt von Alexander Neugebauer'
  Write(6,*)' Inst. fuer Org. Chemie, Universitaet Tuebingen'
  Write(6,*)' -----'
C
  Call GetNB6(NBas6D)
  NTT = (NBasis*(NBasis+1))/2
  NTT6D = (NBas6D*(NBas6D+1))/2
  Call GetSCM(-1,V,MDV,'TeilLink',0)
C
  IPA=1
  IPB=IPA+NTT6D
  ICJ=IPB+NTT6D
  IV=ICJ+NTT6D
  MDV1=MDV-IV+1
  Call TstCor(IV,MDV,'TeilLink')
C In rwf 528 befindet sich die Gesamtdichte. Im restricted Fall ist
C die alpha Dichte gleich
C der beta Dichte, also je die halbe Gesamtdichte.
  Call FileIO(2,-528,NTT,V(IPA),0)
  Call AScale(NTT,Pt5,V(IPA),V(IPA))
  Call AMove(NTT,V(IPA),V(IPB))
C
  Write(6,*)' Subroutine teilenergie'
  Call teilenergie(IOut,IPrint,IGrid,NAtoms,NE,NBasis,NBas6D,NTT,NTT6D,
$   IAn,IAtTyp,AtmChg,C,V(IPA),V(IPB),V(ICJ),V(IV),MDV1)
C
  Call ChainX(0)
  Return
  End
*Deck teilenergie
  Subroutine teilenergie(IOut,IPrint,IGrid,NAtoms,NE,NBasis,NBas6D,NTT,

```

```

$ NTT6D, IAn, IAtTyp, AtmChg, C, PA, PB, CJ, V, MDV)
  Implicit Real*8(A-H, O-Z)
  Dimension IAn(NAtoms), IAtTyp(NAtoms), AtmChg(NAtoms),
$ C(3, NAtoms), PA(NTT6D), PB(NTT6D), CJ(NTT6D), V(MDV)
C
  Dimension XX(1), JJ(1), ScaDFX(4)
  Logical AllowP(50), FMM, LJJ(1)
  Integer FMFlag, FMFlg1
  Save Zero, Pt5, One, XX, JJ, LJJ
  Data Zero/0.0d0/, Pt5/0.5d0/, One/1.0d0/, XX/0.0d0/, JJ/0/,
$ LJJ/.False./
C
  Write(6,*)' Einlesen der Kernabstoßungsenergie vom Checkpoint-File'
  Call FileIO(2, -501, 1, ENR, 40)
  Write(IOut, '(\'\' ENR=    \', F12.6)') ENR
  Write(6,*)' Berechnung der Einelektronenenergie'
  Call FileIO(2, -515, NTT, CJ, 0)
  E1A=SCFTrc(PA, CJ, NBasis, 1)
C
  Call FileIO(2, 515, NTT, CJ, 0)
  E1B=SCFTrc(PB, CJ, NBasis, 1)
  Write(IOut, '(\'\' E1A=    \', F12.6)') E1A
  Write(IOut, '(\'\' E1B=    \', F12.6)') E1B
C
  Call SetPF1(IPFlag, AllowP, FMM, FMFlag, FMFlg1, NFxFlg)
C
  Write(6,*)' Bewrechnung der XC Beitrage mit CalDSu'
  ICntrl=1
  IExchn=4
  ICorr=2
  Call ASet(4, One, ScaDFX)
  Call CalDSu(IOut, IPrint, IPFlag, 1, 0, 0, .False., Ex, Ec, JJ, XX, XX, XX, XX,
$ XX, XX, ICntrl, IExchn, ICorr, IGrid, 0, 0, 0, ScaDFX, C, IAn, IAtTyp,
$ AtmChg, NAtoms, JJ, PA, XX, PB, XX, 0, XX, 0, XX, NBas6D, 1, Zero, .False.,
$ .False., 1, JJ, NE, V, MDV)
  Write(IOut, '(\'\' E(austausch)=    \', F12.6)') Ex
  Write(IOut, '/\'\' E(korrelation)=    \', F12.6)') Ec
C
  Write(6,*)' Einlesen der Gesamtenergie vom Checkpoint-File'
  Call FileIO(2, -501, 1, E, 31)
  Write(IOut, '(\'\' E=    \', F12.6)') E
C
  Write(6,*)' Berechnung des Coulombanteils'
  EJ=E-(ENR+E1A+E1B+Ex*Ec)
  Write(6,*)'Zusammenfassung:'
  Write(6,*)'-----'
  Write(IOut, '(\'\' E(Kernabstoßung)           =    \', F12.6)') ENR

```

```

Write(IOut,'('' E(Einelektronenenergie, alpha)=  '',F12.6)') E1A
Write(IOut,'('' E(Einelektronenenergie, beta) =  '',F12.6)') E1B
Write(IOut,'('' E(Austausch)                        =  '',F12.6)') Ex
Write(IOut,'('' E(Korrelation)                     =  '',F12.6)') Ec
Write(IOut,'('' E(Coulomb )                        =  '',F12.6)') EJ
Write(IOut,'('' E(Gesamtenergie)                   =  '',F12.6)') Ex
Return
End

```

C

Abbildung 34: *Source-Code* (Fortran 77) für die Berechnung der Teilenergiebeiträge (zusätzlicher Link für das Gaussian98 Programm).

Für die Betrachtung der Teilenergien wurde, verglichen mit der vorherigen Gesamtenergiestudie, nur ein kleinerer Satz von homologen Reihen verwendet. Im Detail wurden die CH₂-homologen Verbindungsreihen (8 Elektronen je homologer Einheit) der Alkane, Alkene, primäre Alkohole und Carbonsäuren sowie die Kumulenreihe (6 Elektronen je homologer Einheit) untersucht. Tabelle 42 zeigt die berechneten Teilenergien.

Tabelle 42: Teilenergien ausgewählter homologer Reihen und Moleküle unter Verwendung des BLYP Funktional mit dem 6-31G** Basissatz. Alle Energieangaben in Hartree.

Molekül	E_{NR}	E_1^a	E_C	E_X	E_J	E_{total}
Methan	13.33193	-79.65961	-0.294286	-6.564951	32.702245	-40.484674
Ethan	41.85471	-188.58700	-0.551097	-12.454972	79.966865	-79.771489
Propan	81.718128	-320.19732	-0.808788	-18.343407	138.571229	-119.060171
Butan	129.249312	-467.14392	-1.066548	-24.231802	204.844132	-158.348828
Pentan	182.854491	-626.24292	-1.324231	-30.119508	277.194750	-197.637417
Hexan	241.455673	-795.32816	-1.582113	-36.009701	354.538322	-236.925987
Heptan	304.151136	-972.60634	-1.839856	-41.898183	435.978674	-276.214569
Ethen	33.124392	-169.91372	-0.498102	-11.735445	70.479475	-78.543397
Propen	70.141014	-295.81808	-0.755986	-17.627238	126.221827	-117.838473
E-2-Buten	114.797305	-437.04172	-1.013883	-23.518494	189.644029	-157.132763
E-2-Penten	166.320379	-591.97972	-1.271274	-29.407629	259.920475	-196.417772
E-2-Hexen	223.303837	-757.82248	-1.529116	-35.296770	335.637981	-235.706560
Methanol	39.835046	-236.12178	-0.595102	-14.850320	96.054814	-115.677344
Ethanol	80.945114	-370.24238	-0.853027	-20.740505	155.919200	-154.971605
Propanol	129.041663	-518.29800	-1.110791	-26.630021	222.737090	-194.260067
Butanol	183.018705	-678.12786	-1.368535	-32.519104	295.448311	-233.548493
Ameisensäure	69.214789	-396.48194	-0.844525	-22.412822	160.797473	-189.727027
Essigsäure	119.582353	-549.17354	-1.102965	-28.313038	229.97963	-229.027562
Propionsäure	176.158692	-714.18820	-1.360995	-34.202075	305.27544	-268.317136
Buttersäure	235.566387	-884.84369	-1.618743	-40.090892	383.381218	-307.605718
Allen	58.744268	-271.69280	-0.703225	-16.907290	113.954821	-116.604224
Butatrien	88.229088	-381.17521	-0.907688	-22.083289	161.267937	-154.669163
Pentatetraen	121.073975	-497.32456	-1.112699	-27.260649	211.887074	-192.736863

$$^a E_1 = E_{1\alpha} + E_{1\beta}$$

Tabelle 43 gibt die lineare Regressionsstatistik für jeden Teilenergiebeitrag E_i wieder.

Tabelle 43: Statistische Parameter (R , esd , h , s) der ermittelten Teilenergien für BLYP/6-31G** Berechnungen.

Statistische Parameter	Familie				
	Alkane	Alkene	Alkohole (prim.)	Carbon-säuren	Kumulene
$R(E_{NR})$	0.99317	0.99656	0.99819	0.99932	0.99849
$R(E_1)$	-0.99706	-0.99855	-0.99924	-0.99969	-0.99957
$R(E_C)$	-0.99999	-0.99999	-0.99999	-0.99999	-0.99999
$R(E_X)$	-0.99999	-0.99999	-0.99999	-0.99999	-0.99999
$R(E_J)$	0.99641	0.99822	0.99907	0.99963	0.99943
$R(E_{total})$	-0.99999	-0.99999	-0.99999	-0.99999	-0.99999
$esd(E_{NR})$	13.6270	7.23255	4.55252	3.24047	2.55567
$esd(E_1)$	27.2556	14.4641	9.09601	6.43848	5.08330
$esd(E_C)$	0.00033	0.00016	0.00007	0.00025	0.00019
$esd(E_X)$	0.00066	0.00118	0.00039	0.00439	0.00200
$esd(E_J)$	13.6284	7.23377	4.54513	3.19793	2.52711
$esd(E_{total})$	0.00057	0.00378	0.00226	0.00451	0.00244
$h(E_{NR})$	6.1286	5.9567	5.9706	6.9454	4.8889
$h(E_1)$	-18.7427	-18.3997	-18.4259	-20.3762	-18.1952
$h(E_C)$	-0.0322	-0.0322	-0.0322	-0.0323	-0.0341
$h(E_X)$	-0.7361	-0.7363	-0.7362	-0.7365	-0.8625
$h(E_J)$	8.4714	8.3002	8.3125	9.2881	7.8589
$h(E_{total})$	-4.9111	-4.9113	-4.9113	-4.9116	-6.3441
$s(E_{NR})$	-66.2829	-69.0779	-70.9077	-99.9035	-46.9294
$s(E_1)$	144.4287	138.2765	102.0802	97.3731	124.8547
$s(E_C)$	0.0283	0.0172	-0.0151	-0.0705	0.0480
$s(E_X)$	0.7954	0.0441	-1.5990	-4.7392	2.0665
$s(E_J)$	-70.3427	-69.2255	-56.8345	-64.5127	-57.0760
$s(E_{total})$	8.6268	0.0344	-27.2762	-71.8528	22.9638

Wie aus Tabelle 43 ersichtlich, ist die Linearität der Regressionsgeraden (vermittelt durch den linearen Korrelationskoeffizienten R und der Standardabweichung esd) für die Teilenergiebeiträge E_{NR} , E_1 und E_J statistisch geringer als für die Teilenergiebeiträge E_C , E_X und die Gesamtenergie E_{total} . Die Werte $h(E_C)$ und $h(E_X)$ sind von großer Konstanz und relativ klein für die CH_2 -homologen Reihen und differieren signifikant von den Werten für die Kumulenreihe. Wesentlich größere Werte mit unterschiedlichen Vorzeichen erhält man für $h(E_1)$, $h(E_J)$ und $h(E_{NR})$. Die s_i Werte unterscheiden sich stark von Familie zu Familie.

Eine weitere generelle Beobachtung ist, daß die Summe der Steigungen h_i

bzw. die Summe der Achsenabschnitte s_i die Steigung h bzw. den Achsenabschnitt s der Gesamtenergiekorrelation ergeben:

$$h = \sum_i h_i \quad (81)$$

$$s = \sum_i s_i \quad (82)$$

Damit kann die lineare Regressionsgleichung der Gesamtenergiekorrelation geschrieben werden als

$$E(N) = \left(\sum_i h_i \right) \cdot N + \sum_i s_i \quad (83)$$

3.2.1.5 Vorhersage von Gesamtenergien

Gesamtenergien konnten bereits unter Verwendung von *ab initio* MO-Berechnungen von Ibrahim und Schleyer¹¹⁵ und von Wiberg¹¹⁶ vorhergesagt werden. Schleyer benutzte hierzu das Konzept der additiven Atomequivalente, während Wiberg das Konzept der additiven Gruppenequivalente verwendete. Diese Equivalente führen ebenfalls zur Vorhersage thermochemischer Daten. Eine Vorhersage von Gesamtenergien ist gleichwertig mit der Vorhersage von Bildungswärmen von Mitgliedern homologer Reihen.

Die große Linearität der Regressionsgeraden von homologen Verbindungen, die dieselbe homologe Einheit aufweisen, ist die Voraussetzung zur Vorhersage von Gesamtenergien homologer Verbindungen. Hierzu werden die Parameter h und s für einen kleinen Satz von vier bis acht Molekülen, welche zu einer homologen Reihe gehören, bestimmt. Praktischerweise wählt man die Anfangsglieder der betrachteten homologen Reihe, da hierfür der geringste Berechnungsaufwand nötig ist. Unter Benutzung dieser Werte ist eine Extrapolation auf Gesamtenergien größerer Vertreter dieser homologen Reihe möglich, wobei die erzielte Genauigkeit der experimentellen chemischen Genauigkeit entspricht. Dies soll zunächst für die Alkanreihe verifiziert werden. Die Parameter h und s wurden unter Berücksichtigung der homologen Verbindungen Methan bis Octan (8 Moleküle) und den Methoden BLYP, B3LYP, HF und MP2 bestimmt. Als Basissatz wurde jeweils der 6-31G** Basissatz verwendet. Hiermit wurden die Gesamtenergien von Pentadecan (**55**) $C_{15}H_{32}$ und Pentacosan (**56**) $C_{25}H_{52}$ approximiert. Tabelle 44 listet die bestimmten Parameter h und s sowie approximierte und vollständig berechnete Gesamtenergien auf.

Tabelle 44: Approximierte E_{approx} und vollständig berechnete E_{opt} Gesamtenergien [Hartree] von **55** und **56** bez. der BLYP, B3LYP, HF und MP2 Methode und 6-31G** Basissatz. Die approximierten Gesamtenergien wurden gemäß der linearen Regressionsgleichung 73 unter Berücksichtigung der Moleküle Methan bis Octan erhalten.

Verbindung	Methode	E_{approx}^a	E_{opt}	ΔE^b	$\Delta E^b \left[\frac{kcal}{mol} \right]$
55	BLYP	-590.5220790	-590.5231090	0.0010	0.646
	B3LYP	-590.9525499	-590.9536479	0.0011	0.684
	HF	-586.7283310	-586.7288696	0.0005	0.339
	MP2	-588.9076580	-588.9102660	0.0026	1.638
56	BLYP	-983.4066505	-983.4087830	0.0021	1.336
	B3LYP	-984.1165137	-984.1187988	0.0023	1.431
	HF	-977.1049520	-977.1060714	0.0011	0.703
	MP2	-980.7254990	-980.7310138	0.0055	3.464

^a Zur Approximation der Gesamtenergien wurden folgende h - und s -Parameter benutzt:

BLYP: $h = -4.9108$; $s = 8.6326$

B3LYP: $h = -4.9143$; $s = 8.6276$

HF: $h = -4.8797$; $s = 8.5960$

MP2: $h = -4.8977$; $s = 8.6146$

^b $\Delta E = E_{approx} - E_{opt}$

Die Abweichungen der vollständig relaxierten Grundzustandsenergien von den approximierten Gesamtenergien ist für beide Fälle für die MP2 Methode am größten. Hier wird die Gesamtenergie um 1.64 kcal/mol für **55** und 3.46 kcal/mol für **56** unterschätzt. Die kleinsten Abweichungen wurden mit der Hartree-Fock Methode erhalten mit 0.34 und 0.70 kcal/mol Differenz. Die Dichtefunktionalergebnisse finden sich zwischen den Ergebnissen für die MP2 und der HF Methode. Abweichungen von 0.34 bis 3.45 kcal/mol sind im Rahmen der experimentellen chemischen Genauigkeit. Spektroskopische Genauigkeit, die weitaus geringere Abweichungen fordert, kann mit dieser Methode nicht erreicht werden. Hält man sich die enorme Extrapolation von $C_1 - C_8$ auf C_{15} bzw. C_{25} vor Augen, so sind die beobachteten Abweichungen durchaus tolerabel.

Als nächstes sei die Gesamtenergievorhersage von Polymeren betrachtet. Die lineare Abhängigkeit der π -Bindungsenergie eines linearen konjugierten Polyens von der Anzahl der π -Bindungen wurde von Dewar et al.^{117,118} mit der PPP (Pariser-

Parr–Pople) Methode und der Hückel Methode ermittelt. Hess et al.¹¹⁹ fanden die Linearität von Gesamtenergien linearer Polyene mit den Monomereinheiten (HF/3-21G und HF/6-31G* Berechnungen).

Die Gesamtenergievorhersage beliebiger Polymere kann mit den h - und s -Parametern leicht durchgeführt werden. Die h - und s -Parameter der homologen Reihe der Alkylchloride kann z. B. für die Vorhersage der Gesamtenergie von Polyvinylchlorid (PVC) herangezogen werden. Die Gesamtenergie von PVC, welches 100 000 Monomereinheiten enthält (es wird eine unverzweigte Kette von Monomeren angenommen) beträgt etwa $-5.3822 \cdot 10^7$ Hartree. (B3LYP/6-31G** Berechnungen). Ein weiteres Beispiel für eine Gesamtenergievorhersage von Polymeren ist *high density* Polyethylen (HDPE), welches aus unverzweigten Paraffinketten mit Molekülmassen von 50 000 g/mol bis 100 000 g/mol besteht. Werden h - und s -Parameter aus B3LYP/6-31G** Rechnungen benutzt, so erhält man Gesamtenergien für ein PE Molekül, welches 7130 Molomereinheiten (CH₂-Gruppen) enthält ($\approx 100\ 000$ g/mol) von $-280\ 330$ Hartree.

3.2.1.6 Isomerie organischer Moleküle

In diesem Unterkapitel wird das Klassifizierungsschema auf isomere organische Moleküle angewendet. Als erstes werden die drei Pentanisomere Pentan, Isopentan und Neopentan betrachtet. Jedes der drei Isomere ist ein Mitglied einer CH₂-homologen Reihe mit identischem h -Parameter. Der s -Parameter ist für alle drei Moleküle verschieden, auch wenn die Unterschiede numerisch nicht sehr groß sind. Die Parameter h und s der einzelnen homologen Reihen wurden über B3LYP/6-31G** Geometrieoptimierungen bestimmt ($\bar{h} = -4.91494$). Es wurden absolute Abweichungen $s(\text{Pentan})-s(\text{Isomer})$ von 0.00061 Hartree (0.382 kcal/mol) für Isopentan und 0.00138 Hartree (0.866 kcal/mol) für Neopentan erhalten, welche die Energiedifferenz (Isomerisierungsenergie) zwischen Pentan und dem jeweiligen Isomer angibt. Aufgrund der hohen Linearität der einzelnen Regressionsgeraden können Energiedifferenzen auch zwischen anderen isomeren Systemen, welche Mitglieder der oben genannten homologen Reihen sind, bestimmt werden, ohne die Moleküle explizit berechnen zu müssen. Beispielsweise wird für das System Hexan/2-Methylpentan eine Isomerisierungsenergie von 0.00061 Hartree (0.382 kcal/mol) und für das System

Hexan/2,2-Dimethylbutan eine Isomerisierungsenergie von 0.00138 Hartree (0.866 kcal/mol) vorhergesagt, wenn die auf B3LYP/6-31G** Niveau bestimmten h - und s -Parameter zugrunde gelegt werden. Werden die h und s Parameter aus MP2/6-31G** Optimierungen verwendet, so erhält man Isomerisierungsenergien von 1.047 kcal/mol (Pentan/Isopentan) und 4.498 kcal/mol (Pentan/Neopentan), welche experimentellen Bestimmungen von 1.75 kcal/mol (Pentan/Isopentan) und 5.17 kcal/mol (Pentan/Neopentan) schon deutlich näher kommen als die B3LYP/6-31G** Berechnungen. Die thermodynamischen Daten wurden dem Buch von Cox und Pilcher¹²⁰ entnommen. Die Qualität der vorhergesagten Isomerisierungsenergien hängt bei diesem Ansatz stark von dem Berechnungsniveau ab, welches zur Bestimmung der h - und s -Parameter verwendet wird.

Weitere Beispiele für isomere Verbindungen homologer Reihen sind primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole. Wiederum kann über den s -Parameter die Isomerisierungsenergie isomerer Verbindungen leicht vorhergesagt werden. B3LYP/6-31G** Geometrieoptimierungen wurden abermals zur Bestimmung der h - und s -Parameter verwendet. Es sei angenommen, daß alle zuvorgenannten Alkoholreihen eine CH₂-Homologie aufweisen (alle h -Parameter identisch; $\bar{h} = -4.91494$). Die Energiedifferenz zwischen isomeren primären und sekundären Alkoholen beträgt 0.0065 Hartree (4.08 kcal/mol), diejenige zwischen primären und tertiären Alkoholen beträgt 0.0101 Hartree (6.34 kcal/mol). Experimentell findet man Isomerisierungsenergien von 3.95 kcal/mol¹²⁰ (primäre/sekundäre Alkohole) und 8.93 kcal/mol¹²⁰ (primäre/tertiäre Alkohole).

3.2.1.7 Vorhersage von Atomisierungsenergien

Die Atomisierungsenergie (bzw. Bindungsenergie) ist definiert als Differenz der Summe der Atomenergien und der Gesamtenergie eines Moleküls. Ein Vorschlag für die Abschätzung von experimentellen Bindungswärmen über Atomisierungsenergien wurde von Cohen und Benson¹²¹ 1993 in einem Übersichtsartikel ausführlich behandelt. Sie führten ein Additivitätsschema ein, welches eine willkürliche chemische Verbindung in einen Satz kleinerer struktureller Einheiten derart unterteilt, daß die thermodynamischen Eigenschaften dieser Verbindung aus Konstanten, die mit den kleinen Einheiten verknüpft sind, berechnet werden können.

Die Vorhersage von Gesamtenergien homologer Verbindungen (siehe Kapitel 3.2.1.5) bietet ebenso einen direkten Zugang zu Abschätzungen von Atomisierungsenergien. Atomisierungsenergien können experimentell bestimmt werden, so daß ein direkter Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Werten möglich ist. Experimentelle Atomisierungsenergien bei 0 K wurden dem Buch von Cox und Pilcher¹²⁰ entnommen.

Für jede homologe Verbindungsreihe läßt sich eine Gleichung für die Abschätzung der Atomisierungsenergie in Abhängigkeit von der Anzahl der Elektronen der Mitglieder der homologen Reihen formulieren. Die folgenden Gleichungen 84 bis 89 beschreiben Atomisierungsenergien unter Verwendung der Homologieparameter h und der Stoffklassenparameter s für eine Auswahl homologer Reihen (Alkane, Alkene, Alkine, primäre Alkohole, lineare Acene und Kumulene).

$$\Delta H_a = \left(\frac{N-2}{8}\right)(E_C + 2E_H) + 2E_H - hN - s \quad \text{Alkane} \quad (84)$$

$$\Delta H_a = (E_C + 2E_H)\frac{N}{8} - hN - s \quad \text{Alkene} \quad (85)$$

$$\Delta H_a = \left[(E_C + 2E_H)\left(\frac{N+2}{8}\right) - 2E_H\right] - hN - s \quad \text{Alkine} \quad (86)$$

$$\Delta H_a = (E_C + 2E_H)\left(\frac{N-10}{8}\right) + 2E_H + 2E_O - hN - s \quad (87)$$

prim. Alkohole

$$\Delta H_a = \left[4\left(\frac{N+10}{26}\right) - 2\right]E_C + \left[2\left(\frac{N+10}{26}\right) + 2\right]E_H - hN - s \quad (88)$$

lineare Acene

$$\Delta H_a = E_C\left(\frac{N-4}{6}\right) + 4E_H - hN - s \quad \text{Kumulene} \quad (89)$$

ΔH_a bezeichnet die vorhergesagte Atomisierungsenergie, N die Anzahl der Elektronen der betrachteten homologen Verbindungen, E_C , E_H und E_O sind die methode- und basissatzabhängigen atomaren Gesamtenergien (Atomenergien) der C, H und O Atome in ihrem Grundzustand und h und s sind die in Kapitel 3.2.1.1 abgeleiteten Klassifizierungsparameter. $hN + s$ repräsentiert die vorhergesagte Gesamtenergie homologer Verbindungen, welche in Kapitel 3.2.1.5 diskutiert wurde. Die Atomenergien der Atome C, H und O sind für BLYP/6-31G**, B3LYP/6-31G**, BLYP/cc-pVTZ, B3LYP/cc-pVTZ, HF/6-31G** und MP2/6-31G** in Tabelle 45 dargestellt.

Tabelle 45: Zusammenstellung der Atomenergien der Atome C, H und O für die Berechnungsniveaus BLYP/6-31G**, B3LYP/6-31G**, BLYP/cc-pVTZ, B3LYP/cc-pVTZ, HF/6-31G** und MP2/6-31G**. Alle Energiewerte in Hartree.

	BLYP/ 6-31G**	B3LYP/ 6-31G**	BLYP/ cc-pVTZ	B3LYP/ cc-pVTZ	HF/ 6-31G**	MP2/ 6-31G**
E_C	-37.826119	-37.846279	-37.844469	-37.858575	-37.680860	-37.733829
E_H	-0.495446	-0.500273	-0.497555	-0.502156	-0.498233	-0.498233
E_O	-75.046647	-75.060611	-75.079907	-75.091857	-74.783932	-74.880037

Tabelle 46 zeigt Beispiele für vorhergesagte und experimentell bestimmte Atomisierungsenergien für Vertreter der Alkanreihe. Die Klassifizierungsparameter h und s sowie die Atomenergien E_C , E_H und E_O wurden mit Hilfe von B3LYP/6-31G** Berechnungen bestimmt. Die Abweichung der vorhergesagten von den experimentellen Atomisierungsenergien beträgt im besten Fall (Methan) 5.08 kcal/mol. Bei Hexan steigt diese Abweichung auf 11.13 kcal/mol an. Betrachtet man jedoch die prozentualen Fehler der Abweichungen bezüglich der experimentellen Werte, so weist die Methanbestimmung einen prozentualen Fehler von 1.21 %, die Hexanbestimmung einen prozentualen Fehler von nur 0.59 % auf. Im allgemeinen hängt die Qualität der Vorhersage sehr stark vom verwendeten Berechnungsniveau der Parameter h und s ab. Werden die Parameter h und s mit einer für Atomisierungsenergien zuverlässigen Methode/Basissatz Kombination bestimmt, so sind für die Abschätzungen mit den Gleichungen 84 bis 89 bessere Ergebnisse zu erwarten.

Tabelle 46: Vorhersagen für Atomisierungsenergien homologer Verbindungen unter Verwendung der Klassifizierungsparameter h und s . Alle Werte in kcal/mol.

Verbindung	N	ΔH_a ^a	ΔH_a , vorhergesagt ^b	ΔH_a , exp. ^c	$\Delta\Delta H_a$ ^d
Methan	10	424.60	424.03	418.95	5.08
Ethan	18	718.21	718.94	710.75	8.19
Propan	26	1013.02	1013.85	1004.23	9.62
Butan	34	1307.80	1308.77	1299.17	9.60
Pentan	42	1602.54	1603.68	1593.19	10.49
Hexan	50	1897.28	1898.60	1887.47	11.13

^a $\Delta H_a = \sum E_{\text{atom}} - E_{\text{Molekül}}$

^b ΔH_a , vorhergesagt durch Gl. 84 mit $h = -4.9146$ und $s = 8.6229$ (B3LYP/6-31G** Berechnungen).

^c Exp. Werte aus Lit.¹²⁰ auf 0 K bezogen

^d $\Delta\Delta H_a = \Delta H_a$, vorhergesagt - ΔH_a , exp.

Tabelle 46 zeigt weiterhin ΔH_a -Werte, welche direkt aus B3LYP/6-31G** Rechnungen gewonnen wurden. Diesbezüglich wurde die Summe der Atomisierungsenergien des betrachteten Moleküls von der vollständig relaxierten Energie subtrahiert. Die Abweichungen der so gewonnenen Atomisierungsenergien von den ΔH_a -Vorhersagen mit Hilfe der Parameter h und s sind relativ klein (0.93 kcal/mol im Durchschnitt).

3.2.1.8 Bestimmung experimenteller Klassifizierungsparameter

Experimentelle Klassifizierungsparameter h_{exp} und s_{exp} können aus experimentellen Atomisierungsenergien abgeleitet werden. Hierzu werden Atomisierungsenergien ΔH_a homologer Verbindungen mit der Anzahl der Elektronen N der Mitglieder der homologen Reihen korreliert. Da experimentelle Atomisierungsenergien bei 0 K nur sehr selten in der Literatur beschrieben sind, wurden ΔH_a -Werte bei 298 K herangezogen, was eine prinzipielle Klassifizierung nicht beeinflusst. Es werden Regressionsgeraden der Form

$$\Delta H_a(N) = h_{exp} \cdot N + s_{exp} \quad (90)$$

erhalten. Die Parameter h_{exp} und s_{exp} verhalten sich genauso wie die h - und s -Parameter des gesamtenergieabhängigen Klassifizierungsschemas. Für die statistische Untersuchung wurden die CH_2 -homologen Reihen der Alkane (homologe Ver-

bindungen mit 10 bis 50 Elektronen), der Alkene (16 bis 64 Elektronen), der Cycloalkane (24 bis 72 Elektronen) sowie der primären Alkohole (18 bis 74 Elektronen) ausgewählt. In Tabelle 47 sind die statistischen Parameter R (linearer Regressionskoeffizient), esd (geschätzte Standardabweichung), h_{exp} (Steigung der Regressionsgeraden; experimenteller Homologieparameter) und s_{exp} (Achsenabschnitt der Regressionsgeraden; experimenteller Stoffklassenparameter) gezeigt. Die zugrundegelegten experimentellen Atomisierungsenergien bei 298 K sind Inhalt von Tabelle 48.

Tabelle 47: Experimentell bestimmte Klassifizierungsparameter h_{exp} und s_{exp} . Grundlage für die Bestimmung von h_{exp} und s_{exp} sind Atomisierungsenergien bei 298 K.

Homologe Reihe	R	esd	h_{exp}	s_{exp} [kcal/mol]
Alkane	0.9999987	0.9515	34.9599	46.3110
Alkene	0.9999989	0.9769	35.0335	-21.2168
Cycloalkane*	0.9999010	9.4165	35.3525	-29.4507
Alkohole (primär)	0.9999987	1.1893	35.0172	-141.3357
<i>Mittelwert ohne *</i>	<i>0.9999987</i>	<i>1.0392</i>	<i>35.0035</i>	–

Tabelle 48: Experimentelle Atomisierungsenergien¹²⁰ bei 298 K. Alle Werte in kcal/mol.

Molekül	No.	ΔH_a (298 K) [kcal/mol]
Alkane		
Methan	1	397.19
Ethan	2	674.64
Propan	23	954.33
Butan	50	1234.96
Pentan	51	1514.80
Hexan	52	1794.72
Alkene		
Ethen	3	537.75
Propen	24	820.42
2-Buten	58	1100.60
2-Penten	59	1380.83
2-Hexen	60	1660.55
2-Hepten	153	1940.51
2-Octen	154	2220.21
Cycloalkane		
Cyclopropan	41	812.57
Cyclobutan	42	1093.62
Cyclopentan	43	1393.94
Cyclohexan	44	1680.10
Cycloheptan	155	1953.91
Cyclooctan	156	2230.53
Cyclononan	157	2507.63
Alkohole (primär)		
Methanol	32	486.93
Ethanol	77	770.20
Propanol	78	1050.23
Butanol	79	1329.95
Pentanol	158	1609.92
Hexanol	159	1890.01
Heptanol	160	2168.55
Octanol	161	2449.86

R ist in allen untersuchten Fällen größer als 0.9999, was auf eine hohe Linearität des Zusammenhangs $\Delta H_a = f(N)$ hindeutet. Die experimentellen Homologieparameter der homologen Reihen sind, wie das Klassifizierungsmodell fordert, nahezu identisch. Deutliche Unterschiede sind in den experimentellen Stoffklassenparametern s_{exp} festzustellen. Abbildung 35 verdeutlicht die Parallelität der Regres-

sionsgeraden der obengenannten CH_2 -homologen Reihen.

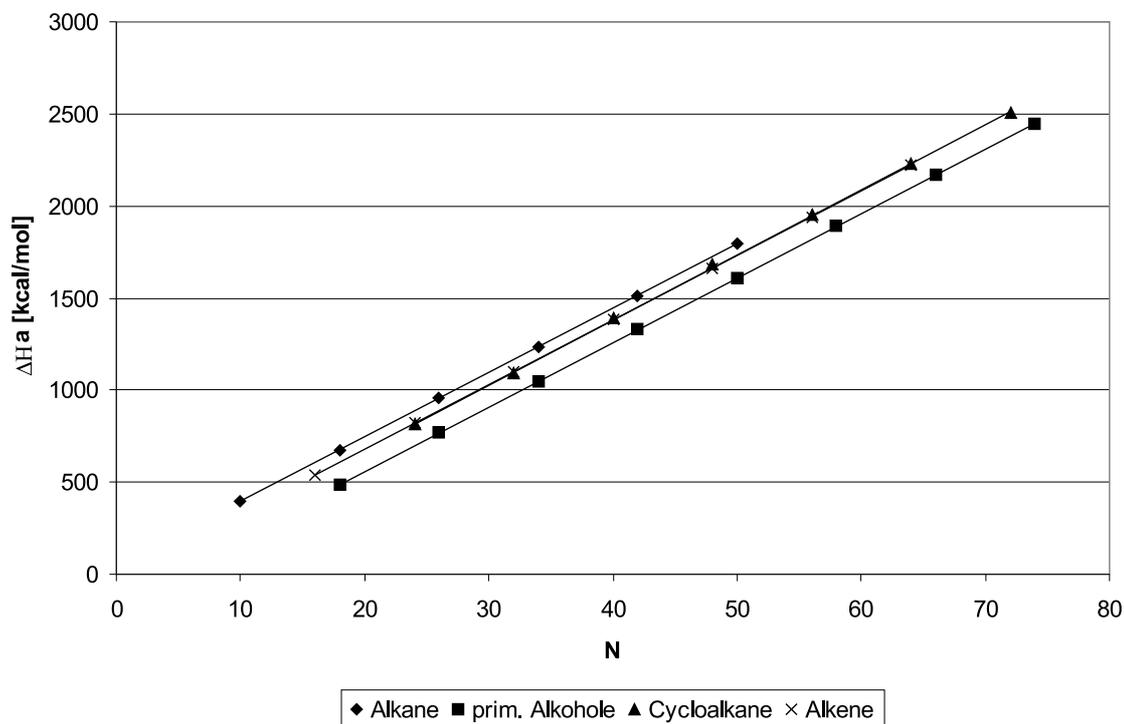


Abbildung 35: Korrelationsdiagramm der Atomisierungsenergien ΔH_a bei 298 K mit der Anzahl der Elektronen N von CH_2 -homologen Reihen der Alkane, Alkene, Cycloalkane und primären Alkoholen.

Die Werte der experimentellen Klassifizierungsparameter h_{exp} und s_{exp} sind natürlich nicht direkt mit den Parametern h und s des gesamtenergiebasierten Klassifizierungsschemas vergleichbar. Die Parameter h_{exp} und s_{exp} zeigen jedoch, daß sich das Klassifizierungsschema ebenfalls durch ausschließliche Verwendung experimenteller Daten ableiten läßt und somit die theoretische Variante stützt.

3.2.2 Theoretische Betrachtungen des energiebasierten Klassifizierungsschemas

3.2.2.1 Einführung

Denkt man sich die Gesamtheit der möglichen Systeme (Atome und Moleküle) als eine Menge M von Wellenfunktionen $\Psi \in M$ und ordnet man jeder Wellenfunktion dieser Menge ein mögliches chemisches System zu, so zeigt sich das Klassifizierungsproblem als ein Problem der Klassifizierung von Wellenfunktionen Ψ im Sinne der

Quantenmechanik. Jedes durch diese Zuordnung definierte chemische System wird durch die ihm eigene Wellenfunktion Ψ vollständig beschrieben. Die Wellenfunktion ist jedoch i. A. unbekannt, so daß auf Näherungen zurückgegriffen werden muß. Bei Kenntnis der Wellenfunktion läßt sich die Gesamtenergie des Systems berechnen, über die in Kapitel 3.2.1.1 eine Klassifizierung der organisch chemischen Systeme vorgenommen wurde.

Eine homologe Verbindungsreihe H kann als Untermenge $M_{homolog}$ der Menge aller chemischen Systeme M aufgefaßt werden ($M_{homolog} \in M$). Demnach beschreibt ein Satz von Wellenfunktionen $\{\Psi_{Homolog}^H\}$ alle Elemente einer homologen Verbindungsreihe H . Setzt man voraus, daß jedes chemische System ein Element einer homologen Verbindungsreihe ist, so ergibt sich die Menge M als Vereinigungsmenge aller Untermengen $M_{Homolog}^\zeta$ mit $\zeta = \{i, j, k, \dots\}$

$$M = M_{Homolog}^i \cup M_{Homolog}^j \cup M_{Homolog}^k \cup \dots \quad (91)$$

Verschiedene homologe Verbindungsreihen werden durch die Indizes i, j, k, \dots unterschieden.

Die Wellenfunktionen $\Psi_{Homolog}$ einer homologen Verbindungsreihe müssen bestimmte Ähnlichkeiten aufweisen, welche das Verhalten der linearen Regression $E(N) = h \cdot N + s$ (Gl. 73) auf der Energieseite bedingen. Andererseits müßten Wellenfunktionen nicht-homologer Verbindungen bestimmte Unterschiede aufweisen, die innerhalb einer homologen Verbindungsreihe nicht beobachtet werden. Ziel ist demnach das Auffinden der Gemeinsamkeiten von Wellenfunktionen homologer Verbindungen bzw. der Unterschiede in Wellenfunktionen nicht-homologer Verbindungen. Als ersten Ansatzpunkt kann die Expansion der Wellenfunktion Ψ der N -Elektronensysteme in einen möglichst einfachen Ansatz betrachtet werden. Dieser Ansatz sollte auf der Seite der Gesamtenergie zu einer qualitativ richtigen Klassifizierung der homologen Reihen der Organischen Chemie führen. Hierbei bietet sich das Modell der unabhängigen Teilchen an. Ein weiterer möglicher Ansatz wäre ein Eindeterminantenansatz, wie ihn die Hartree-Fock Theorie darstellt. Mit einem solchen Ansatz kann versucht werden, die Eigenfunktionen der entsprechenden Lösungen der Schrödingergleichung für eine Menge von homologen N -Elektronensystemen $M_{Homolog}^\zeta$ im obigen Sinne auszuwerten. Können die Gemeinsamkeiten der Wel-

lenfunktionen homologer Verbindungsreihen $\Psi_{Homolog}$ mathematisch eindeutig gefaßt werden, spricht dies für einen quantenmechanischen Zusammenhang der N -Elektronensysteme homologer Verbindungsreihen.

3.2.2.2 Das Modell der unabhängigen Teilchen

Eine sehr einfache Darstellung einer N -Elektronenwellenfunktion Ψ beschreibt das Modell der unabhängigen Teilchen. Die Elektronenwechselwirkung wird hierbei vernachlässigt und der elektronische Hamiltonoperator (Gl. 92) besteht nur noch aus Einteilchenoperatoren, die in atomaren Einheiten in Gl. 93 dargestellt sind.

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i \hat{h}(i) \quad (92)$$

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z_K}{r_i} \quad (93)$$

Die Lösungen der Einteilchen-Schrödinger-Gleichungen seien bekannt

$$\hat{h}(i)\phi_k(\mathbf{r}_i) = \epsilon_k\phi(\mathbf{r}_i) \quad (94)$$

wobei $\phi_k(\mathbf{r}_i)$ die Einteilchen-Wellenfunktionen (Orbitale) und ϵ_k die Eigenwerte (Orbitalenergien) darstellen. Gl. 94 besitzt in einer endlichen orthonormalen Basis endlich viele Eigenlösungen, wobei N Eigenlösungen mit Elektronen besetzt werden (besetzte Orbitale). Berücksichtigt man nun noch den Spin der Elektronen, so ergibt sich die N -Elektronen Schrödinger-Gleichung zu

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_n^{(0)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (95)$$

Im Modell unabhängiger Teilchen sind die Eigenfunktionen $\Psi_n^{(0)}$ des N -Teilchenoperators $\hat{H}^{(0)}$ Produkte der N besetzten Spinorbitale

$$\Psi_n^{(0)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \psi_k(\mathbf{x}_1) \cdot \psi_l(\mathbf{x}_2) \cdots \psi_p(\mathbf{x}_N) \quad (96)$$

und die Gesamtenergie $E_n^{(0)}$ setzt sich additiv aus den Orbitalenergien zusammen

$$E_n^{(0)} = \epsilon_k + \epsilon_l + \cdots + \epsilon_p \quad (97)$$

Der Index n steht für jeweils einen Satz von N besetzten Orbitalen, die durch die Indizes k, l, \dots, p spezifiziert sind. Betrachtet man nun die homologe Reihe der Alkane

mit Methan, Ethan und Propan als niedere Homologen dieser Reihe, so ergibt sich für Methan (so man überhaupt davon sprechen kann, die 10–Elektronen–Wellenfunktion von Methan so zu formulieren)

$$\Psi_{CH_4,n}^{(0)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{10}) = \prod_{m=1}^6 \psi_{Cm}(\mathbf{x}_m) \cdot \prod_{m=7}^{10} \psi_{Hm}(\mathbf{x}_m) \quad (98)$$

und

$$E_{CH_4,n}^{(0)} = E_C + E_H = \sum_{m=1}^6 \epsilon_{Cm} + \sum_{m=7}^{10} \epsilon_{Hm} \quad (99)$$

Für Ethan, C_2H_6 mit 18 Elektronen bzw. für Propan, C_3H_8 mit 26 Elektronen ergibt sich

$$\Psi_{C_2H_6,n}^{(0)} = \prod_{m=1}^{12} \psi_{Cm}(\mathbf{x}_m) \cdot \prod_{m=13}^{18} \psi_{Hm}(\mathbf{x}_m) \quad (100)$$

$$\Psi_{C_3H_8,n}^{(0)} = \prod_{m=1}^{18} \psi_{Cm}(\mathbf{x}_m) \cdot \prod_{m=19}^{26} \psi_{Hm}(\mathbf{x}_m) \quad (101)$$

bzw.

$$E_{C_2H_6,n}^{(0)} = \sum_{m=1}^{12} \epsilon_{Cm} + \sum_{m=13}^{18} \epsilon_{Hm} \quad (102)$$

$$E_{C_3H_8,n}^{(0)} = \sum_{m=1}^{18} \epsilon_{Cm} + \sum_{m=19}^{26} \epsilon_{Hm} \quad (103)$$

Formuliert man nun für jede CH_2 –Gruppe (homologe Einheit) ein Orbitalprodukt,

$$\psi_{CH_2,n} = \prod_{m=1}^6 \psi_{Cm}(\mathbf{x}_m) \cdot \prod_{m=7}^8 \psi_{Hm}(\mathbf{x}_m) \quad (104)$$

so ist die Gesamtwellenfunktion für die Alkanreihe das Produkt dieser CH_2 –Orbitalprodukte und der verbleibenden zwei H–Orbitale

$$\Psi_{Alkane,n}^{(0)} = p \cdot \psi_{CH_2,n} \cdot \psi_{H,n} \cdot \psi_{H,n} \quad (105)$$

Hierbei bedeutet p die Anzahl der homologen Einheiten (p=1: Methan, p=2: Ethan, p=3: Propan, ...). Da die Elektronen nicht wechselwirken und auch nicht unterscheidbar sind, sollte jedes CH_2 –Orbitalprodukt den gleichen Beitrag zur Gesamtwellenfunktion liefern. Es kommt auf aufeinanderfolgende homologe Verbindungen immer dasselbe Strukturelement (CH_2 –Gruppe) hinzu, welches sich durch eine konstante Anzahl von Elektronen bzw. konstanter Anzahl von Orbitalen ψ auszeichnet. Auf der Energieseite kommt von einer homologen Verbindung zur nächsten immer der gleiche Beitrag zur Gesamtenergie hinzu, was sich in der Korrelation der Gesamtenergien mit der Elektronenzahl N als lineare Funktion auswirkt.

Die Annahme unabhängiger Teilchen ist jedoch eine sehr starke Vereinfachung, so daß obiger Zusammenhang nur eine qualitative Erklärung für das gesamtenergiebasierte Klassifizierungsschema sein kann, denn gerade die Wechselwirkungen nicht-unabhängiger Teilchen sind für Energie und Struktur von entscheidender Bedeutung. Zudem beachtet dieser Ansatz das Pauli'sche Antisymmetrieprinzip nicht, welches für die gesamte Quantenchemie von großer Bedeutung ist. Trotz aller Schwächen wird das gesamtenergiebasierte Klassifizierungsschema qualitativ richtig beschrieben.

Für eine verfeinerte Betrachtung scheint ein Ansatz, der die N -Elektronenwellenfunktion in eine Slaterdeterminante expandiert (und das Pauli-Prinzip somit beachtet) realistischer.

3.2.3 Klassifizierung organischer Verbindungen homologer Reihen auf Grundlage der Elektronendichte

3.2.3.1 Einleitung

Das Klassifizierungsschema basierend auf Gesamtenergien isolierter organischer Moleküle, welches in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben wurde, sollte sich ebenfalls aus der Elektronendichte aufgrund der fundamentalen Zusammenhänge zwischen Grundzustandsdichte und Gesamtenergie ableiten lassen. In diesem Kapitel wird ein Ansatz vorgestellt, wie die SCF-Dichte isolierter organischer Moleküle zur Klassifizierung homologer Reihen herangezogen werden kann.

Die Gesamtdichte $P_1(\mathbf{r}_1)$ am Orte \mathbf{r}_1 eines *closed-shell* Systems ist die doppelte Summe der Eielektronendichten für jeweils ein Elektron in einem Spinorbital ϕ_i

$$P_1(\mathbf{r}_1) = 2 \cdot \sum_{i=1}^{N/2} |\phi(\mathbf{r}_1)|^2. \quad (106)$$

N bedeutet die Gesamtzahl der Elektronen. Entwickelt man die Molekülorbitale als Linearkombination von Basisfunktionen χ_μ (LCAO (*linear combination of atomic orbitals*)-Näherung)

$$\phi_i(\mathbf{r}_1) = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \quad (107)$$

und setzt diese Entwicklung in Gl. 106 ein, so erhält man für die Gesamtdichte

$$P_1(\mathbf{r}_1) = \sum_{\mu\nu} \left[2 \cdot \sum_{i=1}^{N/2} c_{\nu i}^* c_{\mu i} \right] \chi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \quad (108)$$

$$= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \chi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \chi_\mu(\mathbf{r}_1). \quad (109)$$

Hierbei bedeuten c die LCAO Expansionskoeffizienten und $D_{\mu\nu}$ die Matrixelemente der Einelektronendichtematrix

$$D_{\mu\nu} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{N/2} c_{\nu i}^* c_{\mu i}. \quad (110)$$

Die Kenntnis der Matrix $D_{\mu\nu}$ für eine vorgegebene Basis χ_ν erlaubt es, die Elektronendichte an jedem beliebigen Punkt \mathbf{r}_1 zu berechnen.

3.2.3.2 Klassifizierungsmodell

In einem ersten Ansatz wurde die Spur der α -Spin Dichtematrix des Grundzustandes $tr\{\mathbf{D}_\alpha\}$ gegen die Gesamtzahl der Elektronen entsprechender isolierter organischer Moleküle korreliert. Dies bedeutet, daß alle Außerdiagonalelemente von \mathbf{D}_α vernachlässigt wurden. Für Moleküle, die einer homologen Reihe angehören, resultiert ein fast perfekter linearer Zusammenhang der Form

$$tr\{\mathbf{D}_\alpha\} = h_D \cdot N + s_D. \quad (111)$$

Hierbei bedeutet N die Gesamtzahl der Elektronen, h_D die Steigung und s_D der Achsenabschnitt der linearen Regressionsgleichung. Die Steigung h_D (dichtebasierter Homologieparameter) und der Achsenabschnitt s_D (dichtebasierter Stoffklassenparameter) können wiederum als Parameter zur Klassifizierung von homologen Reihen organischer Verbindungen herangezogen werden. Analog zu den Parametern h und s des energiebasierten Klassifizierungsschemas bilden homologe Reihen mit gleicher homologer Einheit parallele Regressionsgeraden mit der Steigung h_D . Die Unterscheidung der Stoffklassen innerhalb eines Satzes von homologen Reihen mit gleichem Homologieparameter h_D wird von s_D bewirkt.

Für die Untersuchung des Klassifizierungsansatzes wurden die homologen Reihen der Alkane, Cycloalkane, Alkene, Alkine, primäre Alkohole, Carbonsäuren und Kumulene herangezogen. Eine Übersicht der jeweiligen Vertreter der homologen

Reihen findet sich in Tabelle 34. Tabelle 49 stellt die Klassifizierungsparameter h_D und s_D zusammen.

Tabelle 49: Statistische Parameter R , esd , h_D und s_D aus der linearen Regression der Spuren der α -Spin Dichtematrizen und der Anzahl der Elektronen von Vertretern homologer Familien.

Familie	R	esd	h_D	s_D
Alkane	0.9999987	0.0062	0.3031	-0.3140
Cycloalkane	0.9999616	0.0338	0.3050	-0.1202
Alkene	0.9999991	0.0051	0.3032	-0.1288
Alkine	0.9983543	0.1980	0.3046	0.1402
primäre Alkohole	0.9999994	0.0042	0.3044	0.3241
Carbonsäuren	0.9999986	0.0064	0.3037	1.1254
Kumulene	0.9958507	0.4194	0.4838	-3.3043

Bei den CH_2 -homologen Verbindungsreihen (Alkane, Cycloalkane, Alkene, Alkine, primäre Alkohole und Carbonsäuren) ist der Homologieparameter h_D für jede homologe Reihe nahezu gleich. Der Mittelwert \bar{h}_D beträgt 0.3040, die Standardabweichung beträgt 0.00071. Der Homologieparameter der Kumuleneihe (Homologie Einheit: $\text{C} \hat{=} 6$ Elektronen) hebt sich hiervon mit 0.4838 deutlich ab. Eine Unterscheidung der homologen Reihen mit unterschiedlichen homologen Einheiten ist sicher möglich. Innerhalb der CH_2 -homologen Reihen sorgt der s_D Parameter für die Differenzierung der Stoffklassen. s_D reicht hier von -0.3140 für die Alkanreihe bis 1.1254 für die homologe Reihe der Carbonsäuren. Wie Tabelle 49 zeigt, ist auch hier eine sichere Unterscheidung der Stoffklassen der CH_2 -homologen Reihen möglich.

Ebenfalls in Tabelle 49 sind der lineare Korrelationskoeffizient R und der geschätzte Standardfehler esd zu sehen, die eine Aussage über die Linearität des betrachteten Zusammenhangs erlauben. Die linearen Korrelationskoeffizienten R sind für die untersuchten CH_2 -homologen Reihen sehr nahe an $R=1.0$ ($R > 0.9999$). Eine Ausnahme bildet die Alkinreihe mit $R = 0.998$ und $esd = 0.198$. R ist für die Kumuleneihe mit $R = 0.996$ noch etwas niedriger. Dennoch ist die Linearität der Regressionsgeraden hoch genug, um eine Klassifizierung der betrachteten Verbindungen zu erwirken. Abbildung 36 zeigt ein Korrelationsdiagramm der Spuren der α -Spin Dichtematrizen mit der Anzahl der Elektronen für ausgewählte homologe Verbindungsreihen.

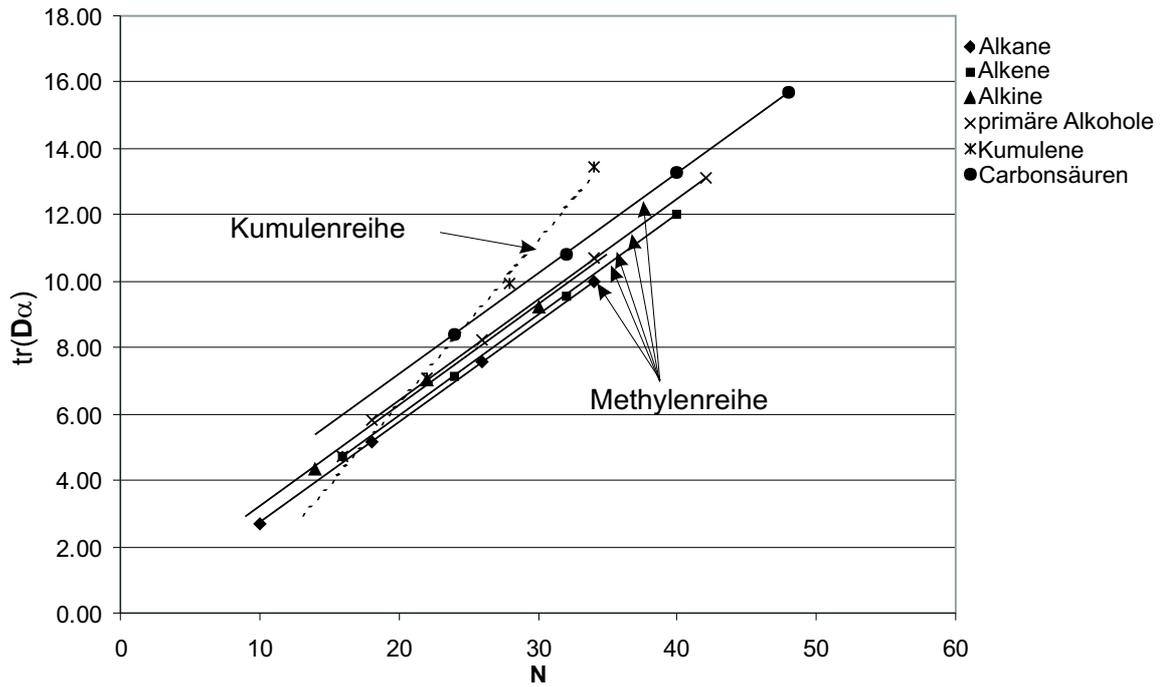


Abbildung 36: Korrelationsdiagramm der Spuren der α -Spin Dichtematrizen mit der Anzahl der Elektronen für CH_2 -homologe Reihen (Alkane, Alkene, Alkine, primäre Alkohole und Carbonsäuren) sowie die Kumulenreihe.

Zur Verdeutlichung der Klassifizierung durch die Parameter h_D und s_D zeigt Abbildung 37 das hs -Diagramm, welches bereits bei der Diskussion des energiebasierten Klassifizierungsschemas (s. d.) eingeführt wurde.

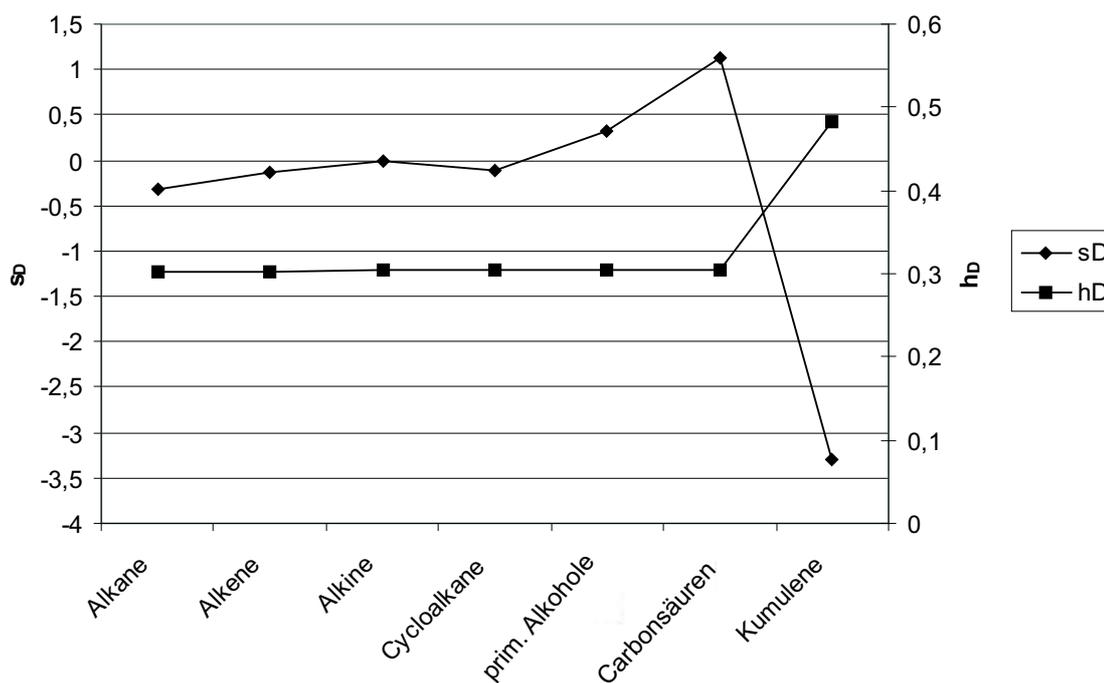


Abbildung 37: hs-Diagramm der CH_2 -homologen Reihen (Alkane, Alkene, Alkine, Cycloalkane, primäre Alkohole und Carbonsäuren) sowie der Kumuleneihe.

Der Vergleich mit dem energiebasierten Klassifizierungsschema (siehe Kapitel 3.2.1.1) zeigt, daß beide Ansätze zu einer Klassifizierung organischer Verbindungen homologer Reihen führen, die Linearitäten der Regressionsgeraden des energiebasierten Klassifizierungsschemas jedoch i. A. höher sind. Somit ist der energiebasierte Ansatz dem approximierten dichte-basierten Ansatz vorzuziehen. Um den dichte-basierten Ansatz dem energiebasierten Ansatz gleichzustellen, wäre eine verfeinerte Evaluierung der Dichtematrizen erforderlich, in welchem alle Matrixelemente der Dichtematrix ausgewertet werden. Außerdem muß beachtet werden, daß die Spur der Dichtematrix keine physikalisch definierte Größe darstellt und daß sie nicht rotationsinvariant ist.

4 Zusammenfassung

4.1 Berechnung und Vorhersage von Gleichgewichtsabständen organischer Moleküle

Die Genauigkeit und Präzision der Berechnung von Gleichgewichtsabständen organischer Moleküle mit Dichtefunktionalmethoden (SVWN, Becke88, BLYP, B3LYP, B3PW91 und BHandH) wurde für CC, CH und CO Bindungsabstände untersucht. Für die CO Bindungen wurde der Methodenbereich zusätzlich auf post-HF Berechnungen (MP2, LMP2, MP4(SDQ) und CCSD(T)) erweitert. Zur Auswertung der Berechnungsdaten wurde eine Fehlerstatistik, eine Korrelationsstatistik sowie eine eigens für diese Problematik entwickelte Auswertungsmethode (Bestimmung der abstandsabhängigen besten Methode/Basissatz-Kombination aus einem Satz von n Methoden, m Basissätzen und p Molekülen) eingesetzt. Es wurden Vorhersagen für experimentell bekannte und unbekannte r_e -Abstände aus der Korrelationsstatistik abgeleitet. Weiterhin konnten abstandsabhängige Skalierungsfaktoren entwickelt werden, die es erlauben, Abstände höherer Basissätze mit hoher Genauigkeit aus moderaten Berechnungen zu erhalten (z. B. double-zeta \rightarrow triple-zeta Approximation). Dieses Skalierungssystem wurde auf kleine und größere Moleküle (Vitamin A, Alanindipeptid, Thymin und Vanillin) sowie auf anspruchsvolle Testfälle (z. B. gespannte Ringsysteme und Singulett-Methylencarben) angewandt. Durch geschickte Ausnutzung dieses Skalierungsschemas lassen sich r_e -Abstände mit moderatem Berechnungsaufwand erhalten. In einigen Fällen konnte das Skalierungsschema zur Gesamtenergieapproximation eingesetzt werden.

Um schließlich sehr genaue Gleichgewichtsabstände auf theoretischer Basis zu erhalten, wurde nach einem sog. Referenzmodell gesucht, welches unabhängig vom betrachteten Bindungstyp Gleichgewichtsabstände mit sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Bestimmungen liefert. Hierzu wurde ein Bestimmungsschema für das oben erwähnte Referenzmodell entwickelt. Es zeigte sich, daß die einzige Bestimmungsgleichung $r_e^{exp} = r_e(CCSD(T)/cc-pV\infty Z) - 0.0018 \text{ \AA}$ zu sehr guten Ergebnissen für CH, CC, CO und CN Werte führt. Weiterhin wurde der Einfluß der *core*-Elektronenkorrelation auf Gleichgewichtsabstände untersucht. Es zeigte sich,

daß über alle betrachteten Bindungstypen eine mittlere Verkürzung der Gleichgewichtsabstände im Basissatzlimit der CCSD(T)–Methode von 0.0009 Å gegenüber der *frozen-core* Approximation auftritt.

Mit diesem Referenzmodell konnten Vorhersagen für die Gleichgewichtsabstände in Methanol (32), Methylamin (48) und Methylenimin (49), für welche keine experimentellen Bestimmungen vorliegen, angegeben werden.

Eine Kopplung dieses Referenzmodells an kostengünstige Dichtefunktionalberechnungen erlaubt schließlich die Behandlung größerer Systeme mit reduzierter Genauigkeit.

4.2 Klassifizierung organischer Verbindungen

Die Problematik der intuitiven Klassifizierung organischer Verbindungen homologer Reihen der klassischen Organischen Chemie wurde auf eine quantenchemische Behandlung ausgedehnt. Hierzu wurden zwei Klassifizierungsschemata für organische Verbindungen, die homologen Reihen angehören, basierend auf der Gesamtenergie isolierter Moleküle bzw. auf der Dichtematrix dieser Moleküle, eingeführt. In diesen Klassifizierungsschemata wird jedes Molekül $X(N)$, welches N Elektronen enthält und Element einer homologen Familie Y ist, durch einen Punkt P auf einer Regressionsgeraden der allgemeinen Form

$$E(N) = h \cdot N + s \quad \text{bzw.}$$

$$\text{tr}\{D_\alpha\} = h_D \cdot N + s_D$$

repräsentiert. Die Familie Y ist wiederum ein Element eines Satzes von homologen Familien $\{Y\}$ mit gleicher homologen Einheit, die Regressionsgeraden mit identischer Steigung h bzw. h_D bilden. Es wurde gefunden, daß eine Klassifizierung organischer Verbindungen homologer Reihen anhand der numerischen Parameter h bzw. h_D (Steigung der Regressionsgerade) und s bzw. s_D (Achsenabschnitt der Regressionsgerade) eindeutig möglich ist. Der Parameter h bzw. h_D wird als Homologieparameter, der Parameter s bzw. s_D als Stoffklassenparameter bezeichnet. Für den gesamtenergiebasierten Ansatz wurden 30 Familien mit insgesamt 118 Molekülen untersucht. Das Verhalten bezüglich ionischer Systeme und der Isomerie organischer

Moleküle wurde ermittelt. Schließlich konnten Vorhersagen für Gesamtenergien und Atomisierungsenergien für homologe Verbindungen angegeben werden. Unter Verwendung von experimentellen Bindungsenergien konnten Klassifizierungsparameter h_{exp} und s_{exp} auf ausschließlich experimenteller Basis gewonnen werden.

Zur Vertiefung der theoretischen Vorstellungen des Klassifizierungsschemas wurden Teilenergien zur Gesamtenergie sowie ein Modell der unabhängigen Teilchen betrachtet.

5 Anhänge (numerische Detailangaben)

5.1 Anhang A: Genaue Berechnung und Vorhersage von Gleichgewichtsabständen

5.1.1 A.1: Trainingsatz-Moleküle 1 bis 13

Trainingsatz-Moleküle **1** bis **13** zur Ableitung der Fehlerstatistik (3.1.2), Korrelationsstatistik (3.1.2), Methoden-/und Basissatz Ranking (3.1.2), r_e -Vorhersagen aus der Korrelationsstatistik (3.2.3) und abstandsabhängige Skalierungsfaktoren für CH-, CC- und CO-Bindungen (3.1.4).

I. SVWN

Optimierte Abstände unter Verwendung des SVWN Dichtefunktional (Alle Abstände in Å).

Verbindung	Bindung	STO-3G	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-311G	6-311G(3df,3pd)	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ	AUG-cc-pVTZ
1	C-H	1.0960	1.0998	1.0996	1.0982	1.0962	1.0949	1.1059	1.1034	1.0954	1.0954
2	C-H	1.1004	1.1044	1.1035	1.1025	1.1005	1.0987	1.1099	1.1070	1.0992	1.0992
	C-C	1.5325	1.5156	1.5109	1.5102	1.5140	1.5060	1.5102	1.5118	1.5064	1.5065
3	C-H	1.0979	1.0959	1.0962	1.0954	1.0930	1.0921	1.1027	1.1002	1.0923	1.0923
	C=C	1.3311	1.3335	1.3293	1.3285	1.3276	1.3196	1.3317	1.3330	1.3211	1.3216
4	C-H	1.0840	1.0750	1.0765	1.0757	1.0721	1.0726	1.0818	1.0807	1.0725	1.0726
	C≡C	1.2071	1.2155	1.2107	1.2110	1.2060	1.1991	1.2154	1.2150	1.2002	1.2003
5	C-H	1.0932	1.0913	1.0915	1.0906	1.0888	1.0876	1.0980	1.0957	1.0878	1.0880
	C=C	1.3238	1.3101	1.3110	1.3104	1.3037	1.3015	1.3146	1.3138	1.3025	1.3026
	C=O	1.2212	1.1928	1.1733	1.1732	1.1883	1.1597	1.1705	1.1700	1.1620	1.1618
6	C-H	1.1002	1.0963	1.0971	1.0962	1.0936	1.0928	1.1030	1.1006	1.0930	1.0930
	C=C	1.3114	1.3083	1.3049	1.3045	1.3028	1.2956	1.3082	1.3091	1.2969	1.2969
7	C-H	1.0992	1.0951	1.0960	1.0954	1.0918	1.0918	1.1015	1.0999	1.0920	1.0920
	CC	1.4024	1.3946	1.3905	1.3902	1.3911	1.3833	1.3926	1.3928	1.3838	1.3841
8	C-H	1.0925	1.0772	1.0810	1.0795	1.0750	1.0770	1.0868	1.0850	1.0769	1.0774

Verbindung	Bindung	STO-3G	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-311G	6-311G(3df,3pd)	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ	AUG-cc-pVTZ
9	C≡N	1.1998	1.1730	1.1622	1.1623	1.1639	1.1493	1.1630	1.1615	1.1503	1.1499
	C-H	1.1295	1.1161	1.1235	1.1236	1.1132	1.1203	1.1329	1.1266	1.1206	1.1196
	C=O	1.2496	1.2290	1.2053	1.2055	1.2255	1.1947	1.2030	1.2062	1.1973	1.1984
10	C≡O	1.1948	1.1592	1.1409	1.1409	1.1488	1.1259	1.1379	1.1371	1.1281	1.1276
11	C=O	1.2293	1.1888	1.1713	1.1713	1.1852	1.1603	1.1697	1.1695	1.1622	1.1622
12	H-C	1.1233	1.1027	1.1114	1.1118	1.0992	1.1091	1.1209	1.1151	1.1094	1.1089
	C-O	1.4089	1.3591	1.3357	1.3350	1.3581	1.3304	1.3352	1.3370	1.3321	1.3322
	C=O	1.2492	1.2268	1.2063	1.2065	1.2227	1.1955	1.2045	1.2065	1.1980	1.1987
13	C≡C	1.2128	1.2106	1.2079	1.2082	1.2004	1.1967	1.2125	1.2115	1.1977	1.1975

II. Becke88

Optimierte Abstände unter Verwendung des Becke 88 Dichtefunktional (Alle Abstände in Å).

Verbindung	Bindung	STO-3G	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-311G	6-311G(3df,3pd)	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ	AUG-cc-pVTZ
1	C-H	1.1154	1.1138	1.1136	1.1118	1.1095	1.1075	1.1201	1.1168	1.1078	1.1079
2	C-H	1.1198	1.1174	1.1168	1.1153	1.1127	1.1104	1.1233	1.1195	1.1106	1.1106
	C-C	1.5887	1.5753	1.5691	1.5688	1.5762	1.5676	1.5679	1.5712	1.5679	1.5680
3	C-H	1.1154	1.1070	1.1073	1.1061	1.1034	1.1016	1.1137	1.1105	1.1014	1.1012
	C=C	1.3580	1.3610	1.3563	1.3555	1.3574	1.3483	1.3585	1.3615	1.3497	1.3509
4	C-H	1.0966	1.0818	1.0830	1.0818	1.0786	1.0776	1.0883	1.0869	1.0773	1.0774
	C≡C	1.2208	1.2317	1.2262	1.2265	1.2244	1.2161	1.2308	1.2312	1.2170	1.2177
5	C-H	1.1102	1.1016	1.1018	1.1005	1.0981	1.0960	1.1081	1.1051	1.0959	1.0963
	C=C	1.3552	1.3409	1.3403	1.3398	1.3370	1.3320	1.3441	1.3442	1.3325	1.3334
	C=O	1.2460	1.2190	1.1963	1.1961	1.2153	1.1828	1.1933	1.1932	1.1850	1.1852
6	C-H	1.1179	1.1078	1.1086	1.1073	1.1044	1.1028	1.1144	1.1111	1.1027	1.1025
	C=C	1.3370	1.3348	1.3306	1.3302	1.3317	1.3230	1.3338	1.3359	1.3238	1.3243
7	C-H	1.1173	1.1057	1.1068	1.1058	1.1022	1.1011	1.1121	1.1100	1.1009	1.1005
	CC	1.4378	1.4297	1.4253	1.4251	1.4280	1.4192	1.4273	1.4195	1.4201	1.4284
8	C-H	1.1064	1.0850	1.0881	1.0862	1.0823	1.0823	1.0940	1.0914	1.0819	1.0822
	C≡N	1.2172	1.1923	1.1800	1.1801	1.1850	1.1682	1.1808	1.1798	1.1689	1.1688
9	C-H	1.1488	1.1273	1.1348	1.1342	1.1239	1.1298	1.1450	1.1364	1.1295	1.1279
	C=O	1.2749	1.2568	1.2299	1.2302	1.2547	1.2199	1.2273	1.2323	1.2229	1.2250
10	C≡O	1.2141	1.1820	1.1613	1.1613	1.1728	1.1460	1.1581	1.1575	1.1490	1.1488
11	C=O	1.2565	1.2162	1.1949	1.1949	1.2139	1.1840	1.1938	1.1936	1.1858	1.1860
12	H-C	1.1432	1.1123	1.1204	1.1203	1.1083	1.1161	1.1307	1.1227	1.1159	1.1150
	C-O	1.4674	1.4210	1.3909	1.3902	1.4229	1.3884	1.3908	1.3952	1.3898	1.3906
	C=O	1.2744	1.2513	1.2281	1.2283	1.2484	1.2171	1.2262	1.2287	1.2200	1.2210
13	C≡C	1.2277	1.2273	1.2230	1.2233	1.2193	1.2131	1.2277	1.2274	1.2138	1.2140

III. BLYP

Optimierte Abstände unter Verwendung des BLYP Dichtefunktional (Alle Abstände in Å).

Verbindung	Bindung	STO-3G	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-311G	6-311G(3df,3pd)	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ	AUG-cc-pVTZ
1	C-H	1.1044	1.1005	1.1003	1.0986	1.0958	1.0941	1.1069	1.1035	1.0945	1.0945
2	C-H	1.1087	1.1042	1.1036	1.1022	1.0992	1.0971	1.1101	1.1063	1.0974	1.0974
	C-C	1.5641	1.5467	1.5412	1.5406	1.5465	1.5382	1.5400	1.5426	1.5384	1.5384
3	C-H	1.1049	1.0945	1.0948	1.0937	1.0905	1.0890	1.1013	1.0981	1.0889	1.0888
	C=C	1.3452	1.3454	1.3408	1.3400	1.3409	1.3322	1.3430	1.3451	1.3334	1.3343
4	C-H	1.0880	1.0714	1.0727	1.0715	1.0677	1.0671	1.0780	1.0765	1.0669	1.0669
	C≡C	1.2129	1.2204	1.2150	1.2154	1.2123	1.2045	1.2196	1.2195	1.2053	1.2057
5	C-H	1.1002	1.0898	1.0900	1.0888	1.0863	1.0845	1.0964	1.0932	1.0844	1.0845
	C=C	1.3410	1.3247	1.3243	1.3236	1.3200	1.3154	1.3276	1.3272	1.3158	1.3161
	C=O	1.2355	1.2058	1.1845	1.1843	1.2019	1.1713	1.1816	1.1811	1.1735	1.1734
6	C-H	1.1075	1.0951	1.0959	1.0947	1.0913	1.0900	1.1018	1.0986	1.0899	1.0898
	C=C	1.3247	1.3196	1.3156	1.3152	1.3156	1.3075	1.3188	1.3203	1.3082	1.3085
7	C-H	1.1064	1.1064	1.0944	1.0934	1.0895	1.0886	1.0998	1.0977	1.0888	1.0882
	CC	1.4217	1.4109	1.4067	1.4064	1.4086	1.4001	1.4086	1.4093	1.4004	1.4008
8	C-H	1.0974	1.0742	1.0775	1.0756	1.0712	1.0717	1.0836	1.0808	1.0712	1.0715
	C≡N	1.2086	1.1808	1.1691	1.1691	1.1729	1.1569	1.1697	1.1684	1.1575	1.1573
9	C-H	1.1370	1.1137	1.1209	1.1204	1.1099	1.1159	1.1309	1.1229	1.1156	1.1142
	C=O	1.2646	1.2435	1.2182	1.2184	1.2409	1.2079	1.2155	1.2196	1.2107	1.2123
10	C≡O	1.2055	1.1700	1.1505	1.1505	1.1604	1.1358	1.1471	1.1463	1.1379	1.1376
11	C=O	1.2452	1.2027	1.1828	1.1828	1.2000	1.1719	1.1815	1.1811	1.1736	1.1737
12	H-C	1.1316	1.1001	1.1080	1.1079	1.0957	1.1039	1.1181	1.1107	1.1036	1.1029
	C-O	1.4434	1.3930	1.3660	1.3653	1.3936	1.3625	1.3657	1.3687	1.3639	1.3645
	C=O	1.2640	1.2389	1.2169	1.2171	1.2356	1.2059	1.2149	1.2170	1.2086	1.2095
13	C≡C	1.2194	1.2156	1.2119	1.2122	1.2070	1.2015	1.2165	1.2156	1.2022	1.2022

IV. B3LYP

Optimierte Abstände unter Verwendung des B3LYP Dichtefunktionals (Alle Abstände in Å).

Verbindung	Bindung	STO-3G	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-311G	6-311G(3df,3pd)	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ	AUG-cc-pVTZ
1	C-H	1.0968	1.0932	1.0933	1.0919	1.0890	1.0879	1.0999	1.0969	1.0883	1.0883
2	C-H	1.1008	1.0965	1.0962	1.0951	1.0921	1.0908	1.1028	1.0995	1.0911	1.0910
	C-C	1.5515	1.5353	1.5305	1.5300	1.5344	1.5269	1.5291	1.5311	1.5272	1.5271
3	C-H	1.0971	1.0868	1.0875	1.0867	1.0833	1.0826	1.0943	1.0914	1.0826	1.0825
	C=C	1.3328	1.3356	1.3309	1.3302	1.3313	1.3226	1.3334	1.3352	1.3241	1.3248
4	C-H	1.0806	1.0647	1.0666	1.0657	1.0613	1.0618	1.0724	1.0709	1.0616	1.0616
	C≡C	1.2006	1.2110	1.2050	1.2053	1.2029	1.1951	1.2099	1.2097	1.1960	1.1963
5	C-H	1.0918	1.0823	1.0827	1.0817	1.0789	1.0780	1.0893	1.0865	1.0780	1.0780
	C=C	1.3274	1.3145	1.3148	1.3143	1.3098	1.3071	1.3186	1.3183	1.3076	1.3079
	C=O	1.2193	1.1922	1.1714	1.1712	1.1883	1.1583	1.1681	1.1678	1.1603	1.1602
6	C-H	1.0992	1.0872	1.0882	1.0873	1.0839	1.0832	1.0944	1.0915	1.0832	1.0832
	C=C	1.3130	1.3107	1.3068	1.3065	1.3066	1.2991	1.3102	1.3115	1.3000	1.3001
7	C-H	1.0983	1.0858	1.0870	1.0863	1.0821	1.0822	1.0927	1.0908	1.0821	1.0819
	CC	1.4093	1.4005	1.3966	1.3963	1.3982	1.3903	1.3987	1.3992	1.3907	1.3910
8	C-H	1.0885	1.0665	1.0705	1.0691	1.0639	1.0656	1.0770	1.0745	1.0653	1.0656
	C≡N	1.1929	1.1686	1.1571	1.1572	1.1609	1.1455	1.1579	1.1568	1.1463	1.1460
9	C-H	1.1249	1.1026	1.1104	1.1104	1.0996	1.1070	1.1203	1.1140	1.1068	1.1058
	C=O	1.2506	1.2316	1.2065	1.2067	1.2288	1.1964	1.2040	1.2073	1.1990	1.2002
10	C≡O	1.1878	1.1562	1.1379	1.1379	1.1473	1.1241	1.1345	1.1341	1.1262	1.1258
11	C=O	1.2272	1.1879	1.1692	1.1692	1.1851	1.1588	1.1674	1.1674	1.1604	1.1605
12	H-C	1.1224	1.0912	1.0996	1.0999	1.0874	1.0968	1.1096	1.1034	1.0966	1.0960
	C-O	1.4182	1.3715	1.3473	1.3465	1.3707	1.3432	1.3470	1.3495	1.3447	1.3451
	C=O	1.2494	1.2266	1.2047	1.2049	1.2232	1.1944	1.2027	1.2049	1.1969	1.1977
13	C≡C	1.2049	1.2045	1.2004	1.2007	1.1957	1.1908	1.2053	1.2045	1.1915	1.1914

Optimierte Abstände unter Verwendung des B3PW91 Dichtefunktional (Alle Abstände in Å).

Verbindung	Bindung	STO-3G	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-311G	6-311G(3df,3pd)	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ	AUG-cc-pVTZ
1	C-H	1.0955	1.0927	1.0930	1.0916	1.0893	1.0885	1.0989	1.0965	1.0889	1.0889
2	C-H	1.0995	1.0962	1.0960	1.0949	1.0927	1.0915	1.1020	1.0993	1.0918	1.0918
	C-C	1.5442	1.5300	1.5255	1.5250	1.5284	1.5213	1.5233	1.5250	1.5218	1.5218
3	C-H	1.0962	1.0869	1.0877	1.0869	1.0842	1.0838	1.0941	1.0916	1.0839	1.0838
	C=C	1.3302	1.3347	1.3301	1.3294	1.3304	1.3223	1.3322	1.3337	1.3234	1.3239
4	C-H	1.0962	1.0869	1.0877	1.0869	1.0842	1.0838	1.0941	1.0916	1.0839	1.0838
	C≡C	1.2000	1.2114	1.2055	1.2059	1.2035	1.1961	1.2101	1.2098	1.1969	1.1970
5	C-H	1.0906	1.0822	1.0829	1.0818	1.0795	1.0790	1.0891	1.0866	1.0791	1.0791
	C=C	1.3242	1.3132	1.3137	1.3132	1.3081	1.3065	1.3168	1.3167	1.3069	1.3071
	C=O	1.2171	1.1904	1.1697	1.1695	1.1865	1.1571	1.1665	1.1663	1.1591	1.1589
6	C-H	1.0982	1.0871	1.0883	1.0874	1.0845	1.0843	1.0941	1.0917	1.0843	1.0843
	C=C	1.3109	1.3101	1.3064	1.3060	1.3058	1.2989	1.3094	1.3104	1.2996	1.2997
7	C-H	1.0974	1.0859	1.0873	1.0866	1.0829	1.0835	1.0926	1.0912	1.0834	1.0833
	CC	1.4052	1.3984	1.3946	1.3944	1.3960	1.3885	1.3963	1.3966	1.3888	1.3890
8	C-H	1.0883	1.0668	1.0711	1.0698	1.0646	1.0673	1.0772	1.0752	1.0671	1.0673
	C≡N	1.1918	1.1682	1.1569	1.1571	1.1610	1.1461	1.1579	1.1569	1.1468	1.1465
9	C-H	1.1240	1.1023	1.1106	1.1107	1.1002	1.1085	1.1196	1.1146	1.1084	1.1076
	C=O	1.2476	1.2298	1.2046	1.2048	1.2267	1.1950	1.2023	1.2051	1.1974	1.1983
10	C≡O	1.1865	1.1555	1.1371	1.1371	1.1471	1.1241	1.1339	1.1337	1.1260	1.1257
11	C=O	1.2244	1.1859	1.1675	1.1675	1.1831	1.1577	1.1655	1.1657	1.1592	1.1592
12	H-C	1.1214	1.0908	1.0998	1.1002	1.0878	1.0983	1.1090	1.1040	1.0981	1.0978
	C-O	1.4115	1.3668	1.3427	1.3418	1.3650	1.3384	1.3423	1.3445	1.3400	1.3400
	C=O	1.2466	1.2255	1.2034	1.2037	1.2219	1.1938	1.2014	1.2035	1.1960	1.1966
13	C≡C	1.2039	1.2047	1.2009	1.2012	1.1959	1.1919	1.2053	1.2046	1.1926	1.1924

VI. BHandH

Optimierte Abstände unter Verwendung des BHandH Dichtefunktional (Alle Abstände in Å).

Verbindung	Bindung	STO-3G	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-311G	6-311G(3df,3pd)	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ	AUG-cc-pVTZ
1	C-H	1.0847	1.0877	1.0881	1.0874	1.0846	1.0847	1.0949	1.0927	1.0851	1.0850
2	C-H	1.0883	1.0911	1.0910	1.0906	1.0879	1.0876	1.0978	1.0955	1.0880	1.0879
	C-C	1.5244	1.5110	1.5076	1.5070	1.5092	1.5032	1.5064	1.5077	1.5035	1.5035
3	C-H	1.0854	1.0819	1.0829	1.0828	1.0795	1.0800	1.0902	1.0879	1.0801	1.0801
	C=C	1.3122	1.3210	1.3164	1.3158	1.3167	1.3090	1.3196	1.3213	1.3105	1.3111
4	C-H	1.0711	1.0618	1.0644	1.0644	1.0589	1.0612	1.0709	1.0697	1.0611	1.0611
	C≡C	1.1833	1.1997	1.1931	1.1931	1.1913	1.1839	1.1987	1.1986	1.1851	1.1853
5	C-H	1.0800	1.0775	1.0783	1.0778	1.0750	1.0752	1.0852	1.0830	1.0753	1.0754
	C=C	1.3045	1.2995	1.3011	1.3006	1.2943	1.2944	1.3053	1.3055	1.2953	1.2956
	C=O	1.1949	1.1729	1.1530	1.1529	1.1689	1.1403	1.1496	1.1496	1.1425	1.1422
6	C-H	1.0869	1.0819	1.0832	1.0829	1.0796	1.0801	1.0898	1.0876	1.0802	1.0802
	C=C	1.2937	1.2974	1.2940	1.2936	1.2928	1.2866	1.2979	1.2989	1.2877	1.2878
7	C-H	1.0863	1.0811	1.0826	1.0826	1.0781	1.0795	1.0887	1.0873	1.0795	1.0795
	CC	1.3870	1.3834	1.3802	1.3799	1.3810	1.3743	1.3825	1.3829	1.3749	1.3752
8	C-H	1.0771	1.0625	1.0676	1.0671	1.0607	1.0647	1.0746	1.0729	1.0644	1.0648
	C≡N	1.1707	1.1529	1.1420	1.1422	1.1454	1.1311	1.1433	1.1425	1.1321	1.1318
9	C-H	1.1089	1.0948	1.1035	1.1045	1.0930	1.1027	1.1132	1.1090	1.1026	1.1021
	C=O	1.2277	1.2134	1.1892	1.1893	1.2104	1.1794	1.1869	1.1897	1.1819	1.1826
10	C≡O	1.1629	1.1380	1.1213	1.1213	1.1293	1.1081	1.1179	1.1178	1.1102	1.1098
11	C=O	1.2007	1.1675	1.1510	1.1510	1.1646	1.1412	1.1488	1.1494	1.1428	1.1429
12	H-C	1.1086	1.0855	1.0949	1.0959	1.0828	1.0944	1.1046	1.1002	1.0944	1.0942
	C-O	1.3799	1.3380	1.3171	1.3162	1.3354	1.3123	1.3166	1.3187	1.3138	1.3133
	C=O	1.2259	1.2089	1.1879	1.1881	1.2054	1.1785	1.1859	1.1883	1.1808	1.1815
13	C≡C	1.1853	1.1915	1.1874	1.1877	1.1821	1.1787	1.1926	1.1920	1.1797	1.1796

5.1.2 A.2: Gesamtenergien und Basissatzlimits

Gesamtenergien der Moleküle **1** bis **4**, **8** bis **10** für die Referenzmodellbestimmung. Zusätzlich sind die Energien für **32** angegeben. Extrapolation auf das Basissatzlimit nach dem Vorschlag von Feller et al.¹⁰⁶

Methode	Verbindung	Energie [Hartree]				
		cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	Limit
MP4(SDQ)	1	-40.3833970	-40.4318170	-40.4439835	-40.4474391	-40.4484 ^a
	2	-79.5741366	-79.6610674	-79.6840826	-79.6907681	-79.6929 ^a
	3	-78.3445847	-78.4236706	-78.4453715	-78.4517162	-78.4543 ^a
	4	-77.0984034	-77.1712029	-77.1916309	-77.1975856	-77.1998 ^a
	8	-93.1775177	-93.2584008	-93.2830568	-93.2904806	-93.2937 ^a
	9	-114.2094573	-114.3187231	-114.3521585	-114.3627398	-114.3680 ^a
	10	-113.0461906	-113.1411870	113.1719095	-113.1814965	-113.1860 ^a
	32	-115.4125102	-115.5365243	-115.5728411	–	-115.5880 ^b
CCSD(T)	1	-40.3833901	-40.4318109	-40.4508878	-40.4545469	-40.4585 ^a
	2	-79.5741220	-79.6744449	-79.6987180	–	-79.7065 ^b
	3	-78.3541680	-78.4387000	-78.4616830	-78.4708090	-78.4731 ^a
	4	-77.0983368	-77.1876481	77.2093210	-77.2151410	-77.2168 ^a
	8	-93.1895593	-93.2752183	-93.3013030	-93.3093306	-93.3128 ^a
	9	-114.2190336	-114.3338719	-114.3690090	–	-114.3840 ^b
	10	-113.0549760	-113.1555787	-113.1879057	-113.1981883	-113.2030 ^a
	32	-115.4207815	-115.5507858	-115.5889326	–	-115.6050 ^b
B3LYP	1	-40.5163536	-40.5382436	-40.5415319	-40.5426304	-40.5425 ^a
	2	-79.8292865	-79.8643362	-79.8704809	-79.8726306	-79.8726 ^a
	3	-78.5912043	-78.6231807	-78.6291936	-78.6313739	-78.6314 ^a
	4	-77.333227419	-77.363552101	-77.369333369	-77.3712739	-77.3714 ^a
	8	-93.4301757	-93.4613721	-93.4686270	-93.4708135	-93.4713 ^a
	9	-114.5076407	-114.5494080	-114.5596687	-114.5628966	-114.5640 ^a

Fortsetzung

Methode	Verbindung	Energie [Hartree]				
		cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	Limit
	10	-113.3213694	-113.3572538	-113.3667644	-113.3695070	-113.3700 ^a
	32	-115.7205789	-115.7722494	-115.7837789	-115.7876994	-115.7880 ^a
BLYP	1	-40.4758668	-40.5007784	-40.5043185	-40.5056500	-40.5055 ^a
	2	-79.7605689	-79.8000391	-79.8068036	79.8093122	-79.8092 ^a
	3	-78.5399063	-78.5752114	-78.5817490	-78.5844148	-78.5844 ^a
	4	-77.2988576	-77.3315754	-77.3378827	-77.3403035	-77.3403 ^a
	8	-93.4068746	-93.4403687	-93.4481971	-93.4508772	-93.4513 ^a
	9	-114.4784285	-114.5231323	-114.5341084	-114.5378949	-114.5340 ^a
	10	-113.3056590	-113.3437494	-113.3538316	-113.3571272	-113.3580 ^a
	32	-115.6749917	-115.7286413	-115.7411664	-115.7457936	-115.7460 ^a

$${}^a r(X) = r(\infty) + a \cdot e^{-b \cdot X}, X= 3-5 \text{ (TQ5-Limit)}$$

$${}^b r(X) = r(\infty) + a \cdot e^{-b \cdot X}, X= 2-4 \text{ (DTQ-limit)}$$

5.2 Anhang B: Klassifizierung organischer Verbindungen

5.2.1 B.1: Gesamtenergien für das energiebasierte Klassifizierungsschema

I. BLYP

Gesamtenergien auf BLYP Niveau (6-31G**, cc-pVDZ, AUG-cc-pVDZ, cc-pVTZ) für das energiebasierte Klassifizierungsschema. Alle Angaben in Hartree.

Verbindung	No.	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ
Methan	1	-40.484674	-40.475867	-40.481851	-40.500778
Ethan	2	-79.771489	-79.760569	-79.769820	-79.800039
Propan	23	-119.060171	-119.047075	-119.059800	-119.101066
Butan	50	-158.348828	-158.333438	-158.349561	-158.401929
Pentan	51	-197.637417	-197.619660	-197.639283	-197.702719
Hexan	52	-236.925987	-236.905851	–	–
Heptan	53	-276.214569	-276.192053	–	–
Octan	54	-315.503097	-315.478206	–	–
Pentadecan	55	-590.523109	-590.481517	–	–
Pentacosan	56	-983.408783	-983.343338	–	–
Ethan (eclipsed)	2a	-79.767144	-79.756078	-79.765767	-79.796011
Propan (eclipsed)	32a	-119.049912	-119.036461	-119.050320	-119.091451
Butan (eclipsed)	57	-158.327667	-158.311775	-158.329587	-158.381522
Ethen	3	-78.543397	-78.539906	-78.548969	-78.575211
Propen	24	-117.838473	-117.832265	-117.844085	-117.882207
(E)-Buten-2	58	-157.132763	-157.123544	-157.138286	-157.188116
(E)-Penten-2	59	-196.417772	-196.406141	-196.424677	-196.485546
(E)-Hexen-2	60	-235.706560	-235.692554	-235.714491	-235.786545
Ethin	4	-77.295214	-77.298858	-77.305509	-77.331575
Propin	25	-116.597605	-116.597208	-116.606987	-116.644991
2-Butin	28	-155.898017	-155.893660	-155.905901	-155.956398
2-Pentin	61	-195.186440	-195.179511	-195.195452	-195.257125
2-Hexin	62	-234.475364	-234.466136	-234.485572	-234.558271
Cyclopropan	41	-117.822786	-117.815494	-117.828397	-117.865092
Cyclobutan	42	-157.115004	-157.105650	-157.120919	-157.166542
Cyclopentan	43	-196.432235	-196.420891	-196.439460	–
Cyclohexan	44	-235.729773	-235.716297	-235.736894	-235.804082
Methanol	32	-115.677344	-115.674992	-115.698103	-115.728641
Ethanol	77	-154.971605	-154.967172	-154.993227	-155.035550
Propanol	78	-194.260067	-194.253403	-194.282551	-194.336248
Butanol	79	-233.548493	-233.539533	-233.572147	-233.636942
Isopropanol	80	-194.266368	-194.260191	-194.287166	-194.341571
2-Hydroxybutan	81	-233.555306	-233.547085	-233.576354	-233.642347
2-Hydroxypentan	82	-272.843876	-272.833303	-272.865968	-272.943074
tert.-Butanol	83	-233.558454	-233.549407	-233.580274	-233.645637
1-Ethyl-1,1-dimethyl- methanol	84	-272.845457	-272.834288	-272.867690	-272.944390

Fortsetzung

Verbindung	No.	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ
1,1-Dimethyl-1-propyl- methanol	85	-312.133873	-312.120371	-312.157225	-312.244959
Ammoniak	101	-56.528225	-56.523714	-56.542948	-56.557112
Methylamin	48	-95.807074	-95.799999	-95.818957	-95.846176
Ethylamin	102	-135.099714	-135.090811	-135.111702	-135.150961
Propylamin	103	-174.388400	-174.377215	-174.401340	-174.451851
Butylamin	141	-213.676869	-213.663299	-213.690925	-213.752542
Cyanwasserstoff	8	-93.401726	-93.406875	-93.415249	-93.440369
Acetonitril	111	-132.708445	-132.709700	-132.721461	-132.758917
Propionitril	112	-171.997017	-171.995614	-172.075706	-172.059819
Butyronitril	113	-211.286063	-211.282298	-211.301349	-211.361156
Ameisensäure	12	-189.727027	-189.737493	-189.762954	-189.808848
Essigsäure	91	-229.027562	-229.035252	-229.063922	-229.121837
Propionsäure	92	-268.317136	-268.322732	-268.353783	-268.423307
Butansäure	93	-307.605718	-307.608965	-307.643272	-307.724043
Pentansäure	142	-346.894301	-346.895216	-346.933023	-347.024905
Formaldehyd	9	-114.474829	-114.478429	-114.493522	-114.523132
Acetaldehyd	33	-153.779533	-153.780852	-153.798814	-153.840655
Propanal	86	-193.069538	-193.068638	-193.089122	-193.142536
Butanal	87	-232.358013	-232.354704	-232.378424	-232.443092
Propanon	143	-193.079781	-193.078367	-193.099348	-193.153116
Butanon	88	-232.369428	-232.365749	-232.389241	-232.454501
Pentan-2-on	89	-271.657882	-271.651768	-271.678551	-271.755030
Hexan-2-on	90	-310.946497	–	–	–
Sulfan	97	-399.362590	-399.380064	-399.386576	-399.403075
Methylmercaptan	98	-438.649473	-438.661679	-438.671352	-438.701796
Ethylmercaptan	99	-477.938764	-477.948637	-477.962213	-478.003646
Propylmercaptan	100	-517.227361	-517.234871	-517.251926	-517.304517
Nitromethan	107	-244.972089	-244.984616	-245.015726	-245.071273
Nitroethan	108	-284.265842	-284.276225	-284.309062	-284.376491
Nitropropan	109	-323.544490	-323.562156	-323.598779	-323.677302
Nitrobutan	110	-362.842717	-362.848470	-362.888621	-362.978198
Chlormethan	16	-500.061984	-500.076805	-500.086307	-500.116125
Chlorethan	71	-539.354697	-539.367327	-539.380327	-539.421250
Chlorpropan	72	-578.643331	-578.653503	-578.669999	-578.722147
Chlorbutan	73	-617.931881	-617.939697	-617.959745	-618.022948
Fluormethan	15	-139.698060	-139.700956	-139.724348	-139.763354
Fluorethan	74	-178.995593	-178.995991	-179.021383	-179.072513
Fluorpropan	75	-218.284351	-218.282378	-218.310662	-218.373305
Fluorbutan	76	-257.572770	-257.568542	-257.600237	-257.674031
Formamid	104	-169.851417	-169.856483	-169.882435	-169.923338
Acetamid	105	-209.148962	-209.151264	-209.180214	-209.233150
Propionsäureamid	106	-248.438376	-248.438666	-248.469701	-248.534285
Ameisensäuremethylester	94	-229.006920	-229.013057	-229.039002	-229.098627
Essigsäuremethylester	34	-268.306630	-268.310064	-268.338921	-268.410679
Propionsäuremethylester	95	-307.596079	-307.597334	-307.628632	-307.712017

Fortsetzung

Verbindung	No.	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ
Butansäuremethylester	96	-346.884644	-346.883566	-346.918139	-347.012748
Glycin	63	-284.356986	-284.366581	-284.405040	-284.472981
Alanin	64	-323.647979	-323.655265	-323.696413	-323.775933
2-Aminobutansäure	65	-362.936693	-362.942012	-362.985669	-363.076754
2-Aminopentansäure	66	-402.225275	-402.228284	-402.275356	-402.377532
α -Chloressigsäure	67	-688.600694	-688.632064	-688.662899	-688.732593
α -Chlorpropionsäure	68	-727.894808	-727.924278	-727.957456	-728.038590
α -Chlorbuttersäure	69	-767.183122	-767.210269	-767.246587	-767.339033
α -Chlorpentansäure	70	-806.471576	-806.496384	-806.536205	-806.639757
Benzol	7	-232.141779	-232.145505	-232.160047	-232.221488
Naphthalin	130	-385.724195	-385.733230	-385.754959	-385.850707
Anthracen	131	-539.301021	-539.315404	—*	-539.474489
Tetracen	132	-692.875773	-692.895503	—	—
Phenol	133	-307.355532	-307.365881	-307.392210	-307.468422
Naphthol	134	-460.935686	-460.951856	-460.985098	-461.095697
Anthrol	135	-614.512597	-614.534151	—*	-614.719528
Tetracen-1-ol	136	-768.087353	-768.431770	—	—
Ethen	3	-78.543397	-78.539906	-78.548969	-78.575211
Allen	6	-116.604224	-116.603329	-116.613200	-116.649659
Butatrien	27	-154.669164	-154.670521	-154.681219	-154.728069
Pentatetraen	128	-192.736863	-192.740726	-192.752800	-192.809751
(E)-2-Buten	116	-157.132763	-157.123544	-157.138286	-157.188116
(E,E)-2,4-Hexadien	117	-234.503506	-234.495488	-234.515232	-234.584854
(E,E,E)-2,4,6-Octatrien	118	-311.876083	-311.869198	-311.893888	-311.983423
(E,E,E,E)-2,4,6,8-Deca- tetraen	119	-389.249453	-389.243703	-389.273344	-389.382804
Ethen	3	-78.543397	-78.539906	-78.548969	-78.575211
1,3-Butadien	114	-155.913638	-155.911561	-155.925564	-155.971569
1,3,5-Hexatrien	115	-233.285954	-233.285070	-233.304021	-233.369930
(Z)-2-Buten	120	-157.130604	-157.121451	-157.135937	-157.186039
(Z,Z)-2,4-Hexadien	121	-234.498576	-234.490629	-234.510511	-234.580138
(Z,Z,Z)-2,4,6-Octatrien	122	-311.867891	-311.861101	-311.886248	-311.975518
(Z,Z,Z,Z)-2,4,6,8-Deca- tetraen	123	-389.237675	-389.232012	-389.262214	-389.371325

* SCF Konvergenz nach 64 Iterationen nicht erreicht.

II. B3LYP

Gesamtenergien auf B3LYP Niveau (6-31G**, cc-pVDZ, AUG-cc-pVDZ, cc-pVTZ) für das energiebasierte Klassifizierungsschema. Alle Angaben in Hartree.

Verbindung	No.	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ
Methan	1	-40.524019	-40.516354	-40.520627	-40.538244
Ethan	2	-79.838739	-79.829286	-79.836079	-79.864336
Propan	23	-119.155365	-119.144078	-119.153607	-119.192336
Butan	50	-158.471958	-158.458773	-158.470958	-158.520213
Pentan	51	-197.788486	-197.773326	-197.788251	-197.848007
Hexan	52	-237.105001	-237.087873	–	–
Heptan	53	-276.421526	-276.402423	–	–
Octan	54	-315.738008	-315.716936	–	–
Pentadecan	55	-590.953648	-590.918712	–	–
Pentacosan	56	-984.118799	-984.064067	–	–
Ethan (eclipsed)	2a	-79.834272	-79.824622	-79.831759	-79.860127
Propan (eclipsed)	32a	-119.144332	-119.133069	-119.143475	-119.182220
Butan (eclipsed)	57	-158.449993	-158.436277	-158.449777	-158.498805
Ethen	3	-78.593808	-78.591204	-78.598363	-78.623181
Propen	24	-117.916555	-117.911691	-117.920867	-117.956909
(E)-Buten-2	58	-157.238518	-157.231138	-157.242472	-157.289556
(E)-Penten-2	59	-196.551400	-196.541951	-196.556284	-196.613826
(E)-Hexen-2	60	-235.868145	-235.856722	-235.873690	-235.941835
Ethin	4	-77.329567	-77.333227	-77.338507	-77.363552
Propin	25	-116.659427	-116.659753	-116.667400	-116.703632
2-Butin	28	-155.987341	-155.984412	-155.993837	-156.041703
2-Pentin	61	-195.300633	-195.298511	-195.310814	-195.369258
2-Hexin	62	-234.620509	-234.613479	-234.628514	-234.693624
Cyclopropan	41	-117.904162	-117.897884	-117.907713	-117.942683
Cyclobutan	42	-157.224450	-157.216396	-157.227991	-157.271413
Cyclopentan	43	-196.571045	-196.561400	-196.575616	–
Cyclohexan	44	-235.897140	-235.885811	-235.901728	-235.965445
Methanol	32	-115.723965	-115.722818	-115.742402	-115.772249
Ethanol	77	-155.046214	-155.043279	-155.065092	-155.105993
Propanol	78	-194.362694	-194.357888	-194.382079	-194.433729
Butanol	79	-233.679057	-233.672352	-233.699243	-233.761417
Isopropanol	80	-194.368735	-194.364274	-194.386725	-194.438885
2-Hydroxybutan	81	-233.685586	-233.679448	-233.703590	-233.766669
2-Hydroxypentan	82	-273.002071	-272.993986	-273.020769	-273.094384
tert.-Butanol	83	-233.689185	-233.682267	-233.707798	-233.770357
1-Ethyl-1,1-dimethyl- methanol	84	-273.004221	-272.995540	-273.023024	-273.096296
1.1-Dimethyl-1-propyl- methanol	85	-312.320548	-312.309937	-312.340120	-312.423852
Ammoniak	101	-56.557769	-56.554254	-56.570798	-56.584725
Methylamin	48	-95.863690	-95.858030	-95.873899	-95.899979
Ethylamin	102	-135.184072	-135.176877	-135.194111	-135.231467
Propylamin	103	-174.500741	-174.491658	-174.511383	-174.559393

Fortsetzung

Verbindung	No.	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ
Butylamin	141	-213.817149	-213.806085	-213.828542	-213.887084
Cyanwasserstoff	8	-93.424581	-93.430176	-93.437053	-93.461372
Acetonitril	111	-132.759146	-132.761506	-132.770899	-132.806801
Propionitril	112	-172.075595	-172.075706	-172.088062	-172.134571
Butyronitril	113	-211.392596	-211.390723	-211.405829	-211.462900
Ameisensäure	12	-189.762218	-189.773274	-189.795363	-189.840657
Essigsäure	91	-229.091479	-229.100171	-229.124611	-229.181173
Propionsäure	92	-268.409105	-268.416086	-268.442219	-268.509723
Butansäure	93	-307.725615	-307.730640	-307.759281	-307.837447
Pentansäure	142	-347.042154	-347.045252	-347.076617	-347.165319
Formaldehyd	9	-114.503199	-114.507641	-114.520557	-114.549408
Acetaldehyd	33	-153.835727	-153.838154	-153.853210	-153.893532
Propanal	86	-193.153759	-193.154384	-193.171225	-193.222480
Butanal	87	-232.470170	-232.468790	-232.488119	-232.550047
Propanon	143	-193.164213	-193.164304	-193.181612	-193.233158
Butanon	88	-232.481878	-232.480139	-232.499256	-232.561652
Pentan-2-on	89	-271.798269	-271.794504	-271.816155	-271.889192
Hexan-2-on	90	-311.114834	–	–	–
Sulfan	97	-399.391627	-399.409765	-399.415121	-399.431047
Methylmercaptan	98	-438.705660	-438.718875	-438.726544	-438.755747
Ethylmercaptan	99	-478.022879	-478.034107	-478.044908	-478.084444
Propylmercaptan	100	-517.339438	-517.348685	-517.362216	-517.412310
Nitromethan	107	-245.013374	-245.027285	-245.054716	-245.109453
Nitroethan	108	-284.334951	-284.347063	-284.375670	-284.441520
Nitropropan	109	-323.651222	-323.661407	-323.692970	-323.769391
Nitrobutan	110	-362.967781	-362.976081	-362.976081	-363.097355
Chlormethan	16	-500.112545	-500.128529	-500.135986	-500.164476
Chlorethan	71	-539.433049	-539.447192	-539.457438	-539.496323
Chlorpropan	72	-578.749680	-578.761725	-578.774731	-578.824234
Chlorbutan	73	-618.066150	-618.076243	-618.092040	-618.152020
Fluormethan	15	-139.738293	-139.741760	-139.761382	-139.799832
Fluorethan	74	-179.063519	-179.064760	-179.085890	-179.135615
Fluorpropan	75	-218.380262	-218.379479	-218.402828	-218.463415
Fluorbutan	76	-257.696627	-257.693978	-257.719974	-257.791130
Formamid	104	-169.897022	-169.902813	-169.925367	-169.965524
Acetamid	105	-209.223222	-209.226716	-209.251406	-209.302904
Propionsäureamid	106	-248.540685	-248.542554	-248.568685	-248.631134
Ameisensäuremethylester	94	-229.068343	-229.075655	-229.097871	-229.156167
Essigsäuremethylester	34	-268.396757	-268.401800	-268.426143	-268.495798
Propionsäuremethylester	95	-307.714262	-307.717514	-307.743604	-307.824220
Butansäuremethylester	96	-347.030754	-347.032068	-347.060680	-347.151934
Glycin	63	-284.438207	-284.449090	-284.482216	-284.548743
Alanin	64	-323.757175	-323.766108	-323.801178	-323.878653
2-Aminobutansäure	65	-363.073854	-363.081172	-363.118088	-363.206468
2-Aminopentansäure	66	-402.390357	-402.395758	-402.435343	-402.534239
α -Chloressigsäure	67	-688.675510	-688.707882	-688.734321	-688.802529
α -Chlorpropionsäure	68	-727.997116	-728.025868	-728.056196	-728.135101

Fortsetzung

Verbindung	No.	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ
α -Chlorbuttersäure	69	-767.313422	-767.340679	-767.372964	-767.462585
α -Chlorpentansäure	70	-806.629821	-806.655212	-806.690161	-806.790310
Benzol	7	-232.258214	-232.258214	-232.274590	-232.333366
Naphthalin	130	-385.905386	-385.915896	-385.933617	-386.0255579
Anthracen	131	-539.546299	-539.562630	*	-539.711605
Tetracen	132	-693.184712	-693.206861	–	–
Phenol	133	-307.478469	-307.489751	-307.511945	-307.585696
Naphthol	134	-461.123164	-461.140707	-461.168825	-461.275772
Anthrol	135	-614.764124	-614.787518	*	-614.961850
Tetracen-1-ol	136	-768.402526	–	–	–
Ethen	3	-78.593808	-78.591204	-78.598363	-78.623181
Allen	6	-116.664061	-116.664081	-116.671943	-116.706613
Butatrien	27	-154.737027	-154.739345	-154.747891	-154.792517
Pentatetraen	128	-192.813038	-192.817820	-192.827470	-192.881872
(E)-2-Buten	116	-157.238518	-157.242472	-157.289556	-157.290790
(E,E)-2,4-Hexadien	117	-234.646834	-234.641061	-234.656527	-234.722604
(E,E,E)-2,4,6-Octatrien	118	-312.056668	-312.052450	-312.071980	-312.157159
(E,E,E,E)-2,4,6,8-Deca- tetraen	119	-389.467117	-389.464455	-389.488053	-389.592340
Ethen	3	-78.593808	-78.591204	-78.598363	-78.623181
1,3-Butadien	114	-156.001661	-156.000851	-156.012125	-156.055923
1,3,5-Hexatrien	115	-233.411259	-233.412049	-233.427395	-233.490294
(Z)-2-Buten	120	-157.236400	-157.229100	-157.240179	-157.287530
(Z,Z)-2,4-Hexadien	121	-234.641987	-234.636343	-234.651902	-234.717995
(Z,Z,Z)-2,4,6-Octatrien	122	-312.048675	-312.044642	-312.064525	-312.149494
(Z,Z,Z,Z)-2,4,6,8-Deca- tetraen	123	-389.455699	-389.453252	-389.477270	-389.581292

* SCF Konvergenz nach 64 Iterationen nicht erreicht.

III. HF und MP2

Gesamtenergien auf Hartree–Fock und MP2 Niveau (6-31G** Basissatz) für das energie-basierte Klassifizierungsschema. Alle Angaben in Hartree.

Verbindung	No.	HF/6-31G**	MP2/6-31G**
Methan	1	-40.201705	-40.364626
Ethan	2	-79.238235	-79.543401
Propan	23	-118.276159	-118.725385
Butan	50	-157.313950	-157.907453
Pentan	51	-196.351664	-197.089520
Hexan	52	-235.389386	-236.271595
Heptan	53	-274.427107	-275.453669
Octan	54	-313.464828	-314.635744
Pentadecan	55	-586.728870	-588.910266
Pentacosan	56	-977.106071	-980.731014
Ethen	3	-78.038841	-78.317282
Propen	24	-117.081614	-117.503914
(E)-Buten-2	58	-156.123518	-156.690392
(E)-Penten-2	59	-195.157606	-195.868878
(E)-Hexen-2	60	-234.195504	-235.051150
Ethin	4	-76.821837	-77.081668
Propin	25	-115.871246	-116.272996
2-Butin	28	-154.918940	-155.463208
2-Pentin	61	-193.956663	-194.645333
2-Hexin	62	-232.994732	-233.827667
Methanol	32	-115.046710	-115.382009
Ethanol	77	-154.090161	-154.569068
Propanol	78	-193.127959	-193.750753
Butanol	79	-232.165563	-232.932580

5.2.2 B.2: Statistischer Parameter *esd* für das energiebasierte Klassifizierungsschema

I. BLYP

Statistischer Parameter *esd* für die BLYP Methode und die Basissätze 6-31G**, cc-pVDZ, AUG-cc-pVDZ, cc-pVTZ bezüglich dem energiebasierten Klassifizierungsschema. Alle Angaben in Å.

Homologe Reihe	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ
Homologie für 8 Elektronen				
Alkane (staggered)	0.0005	0.0004	0.0007	0.0006
Alkane (all eclipsed)	0.0020	0.0021	0.0022	0.0022
Cycloalkane	0.0073	0.0073	0.0077	0.0093
Alkene (trans)	0.0038	0.0037	0.0032	0.0035
Amine (primär)	0.0038	0.0047	0.0058	0.0052
Alkine	0.0062	0.0055	0.0051	0.0056
Nitrile	0.0069	0.0064	0.0399	0.0067
Alkohole (primär)	0.0041	0.0023	0.0022	0.0024
Alkohole (sekundär)	0.0002	0.0003	0.0002	0.0000
Alkohole (tertiär)	0.0006	0.0005	0.0009	0.0007
Aldehyde	0.0061	0.0061	0.0061	0.0064
Ketone	0.0004	0.0006	0.0002	0.0003
Amide (primär)	0.0033	0.0030	0.0034	0.0043
Alkylfluoride	0.0035	0.0034	0.0029	0.0033
Carbonsäuren	0.0044	0.0042	0.0041	0.0045
Methylester	0.0042	0.0040	0.0040	0.0043
Nitroalkane (primär)	0.0057	0.0021	0.0014	0.0017
α -Aminosäuren	0.0009	0.0009	0.0007	0.0008
Mercaptane	0.0008	0.0019	0.0021	0.0010
Alkylchloride	0.0016	0.0017	0.0017	0.0017
α -Chlorcarbonsäuren	0.0022	0.0020	0.0020	0.0021
Homologie für 14 Elektronen				
Konj. Alkene (all-trans) ^a	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008
Konj. Alkene (all-trans) ^b	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009
Konj. Alkene (all-cis, s-trans)	0.0007	0.0006	0.0005	0.0006
Homologie für 26 Elektronen				
Lineare Acene	0.0028	0.0028	– ^d	0.0022
α -Phenole	0.0019	0.0015	– ^d	0.0014
Homologie für 6 Elektronen				
Kumulene	0.0024	0.0024	0.0026	0.0026
Homologie für 32 Elektronen				
Oligovinylchloride ^c	0.0019	–	–	–

^a Keine terminalen Methylgruppen

^b Terminale Methylgruppen

^c Berechnungen der Oligovinylchloride wurden nur mit dem 6-31G** Basissatz durchgeführt.

^d SCF Konvergenz nicht für alle Mitglieder der homologen Reihe erreicht.

II. B3LYP

Statistischer Parameter *esd* für die B3LYP Methode und die Basissätze 6-31G**, cc-pVDZ, AUG-cc-pVDZ, cc-pVTZ bezüglich dem energiebasierten Klassifizierungsschema. Alle Angaben in Å.

Homologe Reihe	6-31G**	cc-pVDZ	AUG-cc-pVDZ	cc-pVTZ
Homologie für 8 Elektronen				
Alkane (staggered)	0.0005	0.0004	0.0007	0.0006
Alkane (all eclipsed)	0.0018	0.0021	0.0022	0.0022
Cycloalkane	0.0086	0.0087	0.0089	0.0098
Alkene (trans)	0.0037	0.0035	0.0032	0.0035
Amine (primär)	0.0041	0.0049	0.0059	0.0055
Alkine	0.0060	0.0054	0.0051	0.0066
Nitrile	0.0069	0.0064	0.0063	0.0067
Alkohole (primär)	0.0048	0.0023	0.0022	0.0023
Alkohole (sekundär)	0.0001	0.0003	0.0001	0.0000
Alkohole (tertiär)	0.0005	0.0005	0.0008	0.0007
Aldehyde	0.0061	0.0060	0.0060	0.0062
Ketone	0.0005	0.0006	0.0003	0.0004
Amide (primär)	0.0036	0.0033	0.0036	0.0045
Alkylfluoride	0.0034	0.0033	0.0029	0.0031
Carbonsäuren	0.0047	0.0045	0.0044	0.0046
Methylester	0.0045	0.0044	0.0043	0.0045
Nitroalkane (primär)	0.0020	0.0020	0.0142	0.0016
α -Aminosäuren	0.0009	0.0009	0.0007	0.0008
Mercaptane	0.0011	0.0022	0.0024	0.0014
Alkylchloride	0.0015	0.0016	0.0016	0.0016
α -Chlorcarbonsäuren	0.0020	0.0013	0.0019	0.0019
Homologie für 14 Elektronen				
Konj. Alkene (all-trans) ^a	0.0007	0.0006	0.0006	0.0007
Konj. Alkene (all-trans) ^b	0.0008	0.0051	0.0189	0.0012
Konj. Alkene (all-cis, s-trans)	0.0005	0.0005	0.0004	0.0005
Homologie für 26 Elektronen				
Lineare Acene	0.0032	0.0049	– ^d	0.0025
α -Phenole	0.0022	0.0017	– ^d	0.0016
Homologie für 6 Elektronen				
Kumulene	0.0020	0.0020	0.0021	0.0021
Homologie für 32 Elektronen				
Oligovinylchloride ^c	0.0006	–	–	–

^a Keine terminalen Methylgruppen

^b Terminale Methylgruppen

^c Berechnungen der Oligovinylchloride wurden nur mit dem 6-31G** Basissatz durchgeführt.

^d SCF Konvergenz nicht für alle Mitglieder der homologen Reihe erreicht.

5.3 Anhang C: Index der Verbindungszuordnungen und Strukturformeln

Verbindungen ohne Strukturformel	Seite
1 bis 22	26 bis 27
48 bis 49	93
50 bis 148	104 bis 106
149 bis 152	117
153 bis 161	137

Strukturformel	No.	Seite
Propan	23	62
Propen	24	62
Propin	25	62
1,3-Butadien	26	62
Butatrien	27	62
2-Butin	28	62
Butadiin	29	62
Vinylethin	30	62
Hexatrien	31	62
Methanol	32	62
Acetaldehyd	33	62
Essigsäuremethylester	34	62
Formaldehydhydrat	35	62
Kohlensäure	36	62
Vitamin A	37	71
Alanindipeptid	38	71
Thymin	39	71
Vanillin	40	71
Cyclopropan	41	77
Cyclobutan	42	77
Cyclopentan	43	77
Cyclohexan	44	77
Singulett-Methylencarben	45	77
Cyclopropantrion	46	77
Cyclobutantetraon	47	77
Propenylanion	149	118

Literatur

- [1] E. Schrödinger; Ann. Physik **79**, 361 (1926).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer; Ann. Physik **84**, 457 (1927).
- [3] J. C. Slater; Phys. Rev. **34**, 1293 (1929).
- [4] J. C. Slater; Phys. Rev. **35**, 509 (1930).
- [5] W. Kohn, L. J. Sham; Phys. Rev. **A 140**, 1133 (1965).
- [6] J. C. Slater; Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [7] C. C. J. Roothaan; Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [8] G. G. Hall; Proc. Roy. Soc. (London) **A205**, 541 (1951).
- [9] J. A. Pople, R. K. Nesbet; J. Chem. Phys. **22**, 571 (1954).
- [10] W. Koch, M. C. Holthausen: A Chemist's Guide to Density Funktional Theory, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn; Phys. Rev. **B 136**, 864 (1964).
- [12] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair; Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [13] A. D. Becke; J. Chem. Phys. **84**, 4524 (1986).
- [14] A. D. Becke; Phys. Rev. **A 38**, 3098 (1988).
- [15] J. P. Perdew: "Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation" in Electronic Structures of Solids, P. Ziesche, H. Eschrig (Hrsg.), Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof; Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [17] J. P. Perdew; Phys. Rev. **B 33**, 8822 (1986).
- [18] J. P. Perdew, Y. Wang; Phys. Rev. **B 45**, 13244 (1992).
- [19] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr; Phys. Rev. **B 37**, 785 (1988).

- [20] A. D. Becke; J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
- [21] A. D. Becke; J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [22] A. D. Becke; J. Chem. Phys. **104**, 1040 (1996).
- [23] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke; Phys. Rev. Lett. **78**, 1396 (1997).
- [24] K. Burke, M. Ernzerhof, J. P. Perdew; Chem. Phys. Lett. **265**, 115 (1997).
- [25] C. Møller, M. S. Plesset; Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- [26] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley; Int. J. Quant. Chem. **14**, 545 (1978).
- [27] R. J. Bartlett, G. D. Purvis; Int. J. Quant. Chem. **14**, 516 (1978).
- [28] J. Cizek; Adv. Chem. Phys. **14**, 35 (1969).
- [29] G. D. Purvis, R. J. Bartlett; J. Chem. Phys. **76**, 1910 (1982).
- [30] G. E. Scuseria, C. L. Janssen, H. F. Schaefer, III; J. Chem. Phys. **89**, 7382 (1988).
- [31] G. E. Scuseria, H. F. Schaefer, III; J. Chem. Phys. **90**, 3700 (1989).
- [32] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari; J. Chem. Phys. **87**, 5968 (1987).
- [33] E. Clementi, D. L. Raimondi; J. Chem. Phys. **38**, 2686 (1993).
- [34] T. Schlick, Rev. Comput. Chem. **3**, 1 (1992).
- [35] H. B. Schlegel; Adv. Chem. Phys. **67**, 249 (1987).
- [36] H. B. Schlegel: Modern Electronic Structure Theory, Part I, D. Yarkony (Hrsg.), World Scientific, Singapore, 1995.
- [37] R. Fletcher: Practical Methods of Optimizations, Wiley, New York, 1980.

- [38] 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, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople; Gaussian 98 Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [39] A. Banerjee, N. Adams, J. Simons, R. Shepard; *J. Phys. Chem.* **89**, 52 (1985).
- [40] W. C. Davidon; AEC Research and Development Report ANL-5990 (1959).
- [41] R. Fletcher, M. J. D. Powell; *Comput. J.* **6**, 163 (1963).
- [42] C. G. Broyden; *J. Inst. Math. Appl.* **6**, 222 (1975).
- [43] R. Fletcher; *Comput. J.* **13**, 317 (1970).
- [44] D. Goldfarb; *Math. Comput.* **24**, 22 (1970).
- [45] D. F. Shanno; *Math. Comput.* **24**, 647 (1970).
- [46] M. J. D. Powell; *Comput. J.* **7**, 155 (1964).
- [47] R. B. Murphy, M. D. Beachy, R. A. Friesner, M. N. Ringnalda; *J. Chem. Phys.* **103**, 1481 (1995).
- [48] R. Krishnan, J. A. Pople; *Int. J. Quant. Chem.* **14**, 91 (1978).
- [49] Jaguar 4.1, Schrödinger, Inc., Portland, OR, 1991–2000.
- [50] J. Kong, C. A. White, A. I. Krylov, C. D. Sherrill, R. D. Adamson, T. R. Furlani, M. S. Lee, A. M. Lee, S. R. Gwaltney, T. R. Adams, C. Ochsenfeld,

- A. T. B. Gilbert, G. S. Kedziora, V. A. Rassolov, D. R. Maurice, N. Nair, Y. Shao, N. A. Besley, P. E. Maslen, J. P. Dombroski, H. Daschel, W. Zang, P. P. Korambath, J. Baker, E. F. C. Byrd, T. Van Voorhis, M. Oumi, S. Hirata, C. P. Hsu, N. Ishikawa, J. Florian, A. Warshel, B. G. Johnson, P. M. W. Gill, M. Head-Gordon, J. A. Pople; *J. Comput. Chem.* **21**, 1532 (2000).
- [51] W. J. Hehre, R. F. Steward, J. A. Pople; *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- [52] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople; *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [53] P. C. Hariharan, J. A. Pople; *Theor. Chim. Acta* **28**, 213 (1973).
- [54] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople; *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [55] T. H. Dunning; *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [56] D. E. Woon, T. H. Dunning; *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
- [57] L. V. Vilkov, V. S. Mastryukov, N. I. Sadova: *Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules*, Mir Publishers, Moscow, 1983.
- [58] K. Kuchitsu: *MTP International Review of Science, Phys. Chem. Series 1, Vol. 2*, Medical and Technical Publ. Co. and University Park Press, 1972.
- [59] W. Gordy, R. L. Cook: *Microwave Molecular Spectra*, Wiley, New York, 1984.
- [60] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure, II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1945.
- [61] J. Kraitchman; *Am. J. Phys.* **21**, 17 (1953).
- [62] A. Domenicano, I. Hargittai (Hrsg.): *Accurate Molecular Structures*, Oxford University Press, Oxford, New York, Toronto, 1992.
- [63] L. S. Bartell, H. K. Kuchitsu; *J. Chem. Phys.* **68**, 1213 (1978).
- [64] D. L. Gray, A. G. Robiette; *Mol. Phys.* **37**, 1901 (1979).
- [65] J. L. Duncan, D. C. McKean, A. J. Bruce; *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 361 (1979).

- [66] M. D. Harmony; *J. Chem. Phys.* **93**, 7522 (1990).
- [67] J. M. L. Martin, P. R. Taylor; *Chem. Phys. Lett.* **248**, 336 (1996).
- [68] A. Baldacci, S. Ghersetti, S. C. Hurlock, K. Narahari, J. Rao; *Mol. Spectrosc.* **59**, 116 (1976).
- [69] E. Kostyk, H. L. Welsh; *Can. J. Phys.* **58**, 912 (1980).
- [70] J. M. L. Martin, T. J. Lee, P. R. Taylor; *J. Chem. Phys.* **108**, 676 (1998).
- [71] A. L. L. East, A. D. Wesley, S. J. Klippenstein; *J. Chem. Phys.* **102**, 8506 (1995).
- [72] Y. Ohshima, S. Yamamoto, M. Nakata, K. Kuchitsu; *J. Phys. Chem.* **91**, 4696 (1987).
- [73] J. Gauss, J. F. Stanton; *J. Phys. Chem.* **104**, 2865 (2000).
- [74] E. F. Pearson, M. Greswell, M. Winnewisser, G. Winnewisser; *Z. Naturforsch.* **31a**, 1394 (1976).
- [75] S. Carter, I. M. Mills; *J. Chem. Phys.* **97**, 1606 (1992).
- [76] S. Carter, N. C. Handy; *J. Mol. Spectrosc.* **179**, 65 (1996).
- [77] O. Sorkhabi, W. M. Jackson, I. Daizadeh; *J. Chem. Ed.* **75**, 238 (1998).
- [78] B. Rosenblum, A. H. Methcote, C. H. Townes; *Phys. Rev.* **109**, 400 (1958).
- [79] G. Graner, C. Rossetti, D. Bailly; *Mol. Phys.* **58**, 627 (1986).
- [80] A. G. Gershikov, V. P. Spiridonov; *J. Mol. Struct.* **96**, 141 (1982).
- [81] C. P. Courtoy; *Ann. Soc. Sci. Bruxelles* **73**, 5 (1959).
- [82] R. W. Davis, A. G. Robiette, M. C. L. Gerry, E. Bjarnov, G. Winnewisser; *J. Mol. Spectrosc.* **81**, 93 (1980).
- [83] B. J. Persson, P. R. Taylor, J. M. L. Martin; *J. Phys. Chem. A* **102**, 2483 (1998).

- [84] M. Horn, P. Botschwina, J. Flügge; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 3669 (1993).
- [85] J. Demaison, J. Breidung, W. Thiel, D. Papoušek; *Struct. Chem.* **10**, 129 (1999).
- [86] S. Kondo, Y. Koga, T. Nakanaga; *J. Mol. Spectrosc.* **100**, 332 (1983).
- [87] G. Graner; *J. Mol. Spectrosc.* **90**, 394 (1981).
- [88] C. D. Esposti, F. Tamassia, C. Puzzarini, R. Tarroni, Z. Zelinger; *Mol. Phys.* **88**, 1603 (1996).
- [89] P. Botschwina, M. Horn, S. Seeger, J. Flügge; *Mol. Phys.* **78**, 191 (1993).
- [90] P. Botschwina, J. Flügge; *Chem. Phys. Lett.* **180**, 589 (1991).
- [91] J. Vázquez, J. Demaison, J. J. López-González, J. E. Boggs, H. D. Rudolph; *J. Mol. Spectrosc.* **207**, 224 (2001).
- [92] P. R. Bunker, P. Jensen; *J. Chem. Phys.* **79**, 1224 (1983).
- [93] J. Andzelm, E. Wimmer; *J. Chem. Phys.* **96**, 1280 (1992).
- [94] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople; *J. Chem. Phys.* **98**, 5612 (1993).
- [95] A. C. Scheiner, J. Baker, J. W. Andzelm; *J. Comput. Chem.* **18**, 775 (1997).
- [96] A. Neugebauer, G. Häfeling; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **578**, 229 (2002).
- [97] A. Neugebauer, G. Häfeling; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **585**, 35 (2002).
- [98] G. Häfeling, C. U. Regelman, T. M. Krygowski, K. Wozniak; *J. Comput. Chem.* **10**, 329 (1989).
- [99] L. Margules, J. Demaison, J. E. Boggs; *Struct. Chem.* **11**, 145 (2000).
- [100] G. Häfeling: "Properties of hydrogen as a substituent in planar organic pi-systems", in R. I. Zalewski, T. M. Krygowski, J. Shorter (Editors) *Similarity Models in Organic Chemistry, Biochemistry and Related Fields*, Elsevier, Amsterdam, 1991.

- [101] K. A. Peterson, T. H. Dunning; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **400**, 93 (1997).
- [102] P. J. Bruna, M. R. J. Hachey, F. Grein; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **400**, 177 (1997).
- [103] J. Koput; *J. Phys. Chem. A* **104**, 10017 (2000).
- [104] J. M. L. Martin, J. El-Yazal, J. P. François; *Mol. Phys.* **86**, 1437 (1995).
- [105] A. Neugebauer, G. Häfeling; *J. Phys. Org. Chem.* (zur Publikation eingereicht).
- [106] D. Feller; *J. Chem. Phys.* **96**, 6104 (1992).
- [107] W. Kloppert, K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker; *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, R103 (1999).
- [108] J. M. L. Martin; *Chem. Phys. Lett.* **242**, 343 (1995).
- [109] A. Halkier, P. Jørgensen, J. Gauss, T. Helgaker; *Chem. Phys. Lett.* **247**, 235 (1997).
- [110] How to use the Beilstein Handbook of Organic Chemistry, Springer, Berlin, 1995.
- [111] Beilstein Handbook of Organic Chemistry, Beilstein Institut für Literatur der Organischen Chemie, Frankfurt am Main, 1881–2002.
- [112] D. Šatkovskiene, V. Gineityte; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **311**, 137 (1994).
- [113] P. R. Taylor: *Lecture Notes in Quantum Chemistry: European Summer School*, Springer, Berlin, 1994.
- [114] A. Neugebauer, G. Häfeling; *J. Phys. Org. Chem.* **15(10)**, 677 (2002).
- [115] M. R. Ibrahim, P. v. R. Schleyer; *J. Comput. Chem.* **6**, 157 (1985).
- [116] K. B. Wiberg; *J. Comput. Chem.* **5**, 197 (1984).
- [117] M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher; *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 685, 692 (1965).

- [118] M. J. S. Dewar, C. de Llauer; *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 789 (1969).
- [119] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad; *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7500 (1983).
- [120] J. D. Cox, G. Pilcher: *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- [121] N. Cohen, S. W. Benson; *Chem. Rev.* **93**, 2419 (1993).

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

G. Becker (Vordiplom-/Diplomprüfung, Anorganische Chemie), H. Bertagnolli (Diplomprüfung, Physikalische Chemie), F. Effenberger (Vordiplom, Organische Chemie), B. Föhlich, G. Häfelinger (Doktorvater), Hangleitner (Vordiplomprüfung, Physik), B. Hartke, H. Hausen, M. Hunger, V. Jäger (Diplomprüfung, Organische Chemie), W. Kaim (Diplomprüfung, Anorganische Chemie), K. W. Klinkhammer, K. Müller (Vordiplomprüfung Physikalische Chemie), H. Paus, J. Pleiss, G. Rauhut, E. Roduner, Th. Schleid, A. Schmid, R. D. Schmid (Diplomarbeit), H. Stoll, B. Schwederski, J. Weidlein, H.-J. Werner (Diplomprüfung Theoretische Chemie), F. Zabel

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Alexander Neugebauer
Geburtsdatum	07.01.1974
Geburtsort	Pforzheim
Eltern	Norbert Neugebauer Agnes Neugebauer
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

Sept. 1980 – Juli 1984	Grundschule in Pforzheim–Eutingen
Sept. 1984 – Juli 1989	Hauptschule in Pforzheim–Eutingen, Abschluss: Hauptschulabschluss
Sept. 1989 – Juli 1991	Zweijährige gewerblich technische Berufsfachschule für Elektrotechnik an der Heinrich–Wieland Schule in Pforzheim, Abschluss: Fachschulabschluss
Sept. 1991 – Juni 1994	Technisches Gymnasium an der Heinrich–Wieland Schule in Pforzheim, Abschluss: Abitur

Zivildienst

Aug. 1994 – Aug. 1995	Zivildienst beim Arbeiter–Samariter–Bund (ASB) in Pforzheim
-----------------------	--

Hochschulbildung

Okt. 1995	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Stuttgart
Okt. 1997	Diplomvorprüfung
Nov. 1999 – Feb. 2000	mündliche Diplomhauptprüfung, 4. Diplomprüfungsfach: Theoretische Chemie bei Prof. Dr. H.-J. Werner
März 2000 – Okt. 2000	Diplomarbeit am Institut für Technische Biochemie (Zentrum für Bioverfahrenstechnik) der Universität Stuttgart unter Anleitung von Prof. Dr. R. D. Schmid Thema: <i>Validierung eines in silico Assays zur Vorhersage der Enantioselektivität von Pseudomonas cepacia Lipase gegenüber primären Alkoholen</i>
Nov. 2000 – Juli 2002	Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. G. Häfelinger Thema: <i>Methoden– und Basissatzabhängigkeit von Dichte- funktional– und Post–Hartree–Fock ab initio Methoden zur Berechnung und Vorhersage genauer Gleichgewichtsabstände in organischen Molekülen sowie die Einführung eines energetischen Klassifizierungsschemas für organische Verbindungsklassen homologer Funktionalitäten auf quantenchemischer Grundlage</i>