

**Coupled-Cluster-Berechnungen von
Parametern der
Kernspin-Resonanz-Spektroskopie**

Dissertation zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Alexander Adalbert Auer
geb. in Köln

Mainz 2002

Jahr der mündlichen Promotionsprüfung : 2002

für Christiane

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Theoretische Grundlagen	13
2.1	Parameter der NMR-Spektroskopie	13
2.1.1	Chemische Verschiebungen	15
2.1.2	Spin-Spin-Kopplungskonstanten	17
2.2	Theoretische Beschreibung der elektronischen Molekülstruktur	19
2.2.1	Das Hartree-Fock-Verfahren	21
2.2.2	Das Configuration-Interaction-Verfahren	24
2.2.3	Møller-Plesset-Störungstheorie	25
2.2.4	Coupled-Cluster-Theorie	26
2.3	Theorie analytischer Ableitungen	34
2.4	Rotations- und Schwingungseffekte	38
2.4.1	Berechnung von Nullpunkts-Schwingungskorrekturen zu Moleküleigenschaften	39
2.4.2	Berechnung von Temperatureffekten	41
3	Quantitative Vorhersage von ^{13}C-NMR-Verschiebungen	45
3.1	Einfluß der Elektronenkorrelation	46
3.2	Einfluß der Atomorbitalbasis	50
3.3	Einfluß der Gleichgewichtsgeometrie	52
3.4	Nullpunktsschwingungseffekte	57
3.5	Vergleich berechneter und experimenteller ^{13}C -Verschiebungen	60
3.6	Zusammenfassung	67
4	Hochgenaue Berechnung indirekter Spin-Spin-Kopplungskonstanten	69
4.1	Dreifachanregungseffekte bei Coupled-Cluster-Berechnungen von indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten	70
4.2	Analyse der Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten .	74
4.3	Analyse der Hartree-Fock-Orbitalrelaxation	77

INHALTSVERZEICHNIS

4.4	Schwingungskorrekturen, Temperatureffekte und Vergleich zum Experiment	85
4.5	Korrelations- und Basissatzeffekte bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Borhydrid	87
4.6	Zusammenfassung	91
5	Spezielle Anwendungen	93
5.1	Eine Karplus-Relation zur Beschreibung der Pseudorotation von Cyclopentan	93
5.1.1	Beschreibung der Pseudorotation von Cyclopentan	94
5.1.2	Berechnung der indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten	96
5.1.3	Karplus-Kurve für die Pseudorotation in Cyclopentan	98
5.1.4	Ausblick	98
5.2	Berechnung der NMR-Parameter von Methylidinphosphan	99
5.2.1	Gleichgewichtsgeometrie	99
5.2.2	Chemische Verschiebungen	100
5.2.3	Indirekte Spin-Spin-Kopplungskonstanten	103
5.2.4	Zusammenfassung	106
6	Zusammenfassung	109
	Anhang	115
A.1	Basissatzkonvergenz bei der Berechnung chemischer NMR-Verschiebungen	115
A.2	Berechnung von Schwingungs- und Temperaturkorrekturen	120
A.2.1	Störungstheoretische Berechnung der Schwingungs- und Temperaturkorrekturen	120
A.2.2	Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten von HD unter Berücksichtigung von Schwingungs- und Temperaturkorrekturen	123
A.3	Technische Details	126
	Literaturverzeichnis	127

Kapitel 1

Einleitung

Analyseverfahren, die auf magnetischen Eigenschaften von Atomen und Molekülen basieren, sind heute aus der analytischen und synthetischen Chemie nicht mehr wegzudenken. So gehört die Kernresonanz-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance - NMR) zum festen Bestandteil der Forschung in fast allen Bereichen der modernen Chemie [1].

Die Tatsache, daß die meßbaren magnetischen Eigenschaften der Atomkerne von deren direkten elektronischen Umgebung beeinflußt werden, eröffnet die Möglichkeit mittels der NMR-Spektroskopie Aussagen über die räumliche und elektronische Struktur einer Verbindung zu treffen. Die Anwendung dieser Technik reicht von der Strukturbestimmung von Molekülen in gelösten, gasförmigen oder festen Proben [2] bis hin in den Bereich der medizinischen Diagnostik, wo die Magnetresonanz-Tomographie als bildgebendes Verfahren ohne Strahlenbelastung neue Möglichkeiten eröffnet [3].

Im analytischen Bereich ist eine Bestimmung von Bindungslängen oder -winkeln wie z.B. in der Röntgenstrukturanalyse oder Mikrowellenspektroskopie mit Hilfe der NMR-Spektroskopie in der Regel nicht möglich [4]. Die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen den NMR-Parametern und der molekularen Struktur ist deshalb entscheidend, sollen mittels experimenteller NMR-Parameter chemisch relevante Fragestellungen behandelt werden. Wie zahlreiche Beispiele in der Literatur zeigen, kommt dabei der expliziten Berechnung der NMR-Parameter mit Hilfe von quantenchemischen Verfahren eine besondere Bedeutung zu [5, 6].

Durch die Entwicklung theoretischer Methoden in den letzten Jahrzehnten und nicht zuletzt durch den Fortschritt im Bereich der Computertechnik stellt die theoretische Chemie heute eine Vielzahl von Verfahren zur Untersuchung molekularer Systeme zur Verfügung. Der Anwendungsbereich der quantenchemischen Methoden reicht von der Berechnung großer Systeme wie

Molekülclustern oder Biomolekülen [7] mit qualitativer Genauigkeit - hier seien vor allem Dichtefunktionaltheorie- (DFT) Ansätze erwähnt [8] - bis hin zur quantitativen Bestimmung der Eigenschaften kleinerer Verbindungen mittels Multikonfigurations- (MCSCF, Multiconfiguration-Self-Consistent-Field) [9] oder Coupled-Cluster-Methoden [10, 11].

Um die Berechnung molekularer Systeme zu ermöglichen, liegen quantenchemischen Methoden eine Reihe von Näherungen zugrunde. Dazu zählen beispielsweise die Entwicklung der exakten Wellenfunktion in einer Basis von sogenannten Slaterdeterminanten aus Molekülorbitalen (Näherung der Elektronenkorrelation) und die Entwicklung der Molekülorbitale in einer Basis aus atomzentrierten Gaußfunktionen (allgemein als Basissatzentwicklung bezeichnet) [9, 12]. Während die Verwendung großer Basissätze die Minimierung des Basissatzfehlers ermöglicht, erweist sich der Elektronenkorrelationsbeitrag häufig als größte Fehlerquelle bei der Berechnung molekularer Eigenschaften [13, 14].

Viele Fragestellungen erfordern jedoch - gerade im spektroskopischen Bereich - die Untersuchung von Effekten, deren Berechnung entscheidend von der Beschreibung der Elektronenkorrelation abhängt. So wird häufig erst im Rahmen hochkorrelierter Methoden wie auf MCSCF-, MR-CI (Multi-Reference-Configuration-Interaction) oder Coupled-Cluster-Niveau eine Genauigkeit bei der Behandlung der Korrelationseffekte erreicht, welche eine verlässliche Vorhersage oder sinnvolle Ergänzung spektroskopischer Ergebnisse erlaubt. Aufgrund des guten Verhältnisses von Genauigkeit und Rechenaufwand hat vor allem das Coupled-Cluster-Verfahren in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen.

Ein Schwerpunkt bei der Entwicklung theoretischer Verfahren ist die Berechnung von NMR-Parametern. Von besonderem Interesse ist dabei die Berechnung der chemischen Verschiebungen und das Problem der Eichursprungsinvarianz [5, 15]. So existieren eine Reihe von Methoden zur Berechnung der chemischen Verschiebungen wie beispielsweise das IGLO (Individual Gauge for Localized Orbitals) [16, 17], LORG (Localized Orbitals / Local Origin) [18] und das GIAO- (Gauge Including Atomic Orbitals) [19–21] Verfahren. Implementierungen sind im Rahmen verschiedener quantenchemischer Methoden verfügbar. Hier seien nur die Hartree-Fock- (HF-) Methode, die Dichtefunktionaltheorie (DFT), die Møller-Plesset Störungstheorie (MP) sowie die MCSCF- und Coupled-Cluster-Methode erwähnt. So kann die Berechnung von chemischen Verschiebungen heutzutage auch für große Moleküle wie Fullereene [22–24], Al_4Cp_4 [25] oder Hexabenzocoronene [26] routinemäßig durchgeführt werden.

Bei der Analyse organischer Verbindungen stehen vor allem ^1H - und ^{13}C -Kerne im Mittelpunkt der Untersuchungen. Dabei ist die Berechnung der

^{13}C -Verschiebungen für die theoretische Chemie von besonderer Bedeutung. Meßwerte der ^{13}C -Verschiebungen zeigen keine so starke Abhängigkeit von Umgebungs- und Schwingungseffekten wie beispielsweise ^1H -Verschiebungen, sodaß eine Fülle verlässlicher Gasphasen-Daten verfügbar ist, was Berechnung und Vergleich der Verschiebungen vereinfacht.

Wird eine Kombination aus theoretischen und experimentellen Ergebnissen zur Zuordnung von NMR-Parametern angestrebt, ist eine Kenntnis der Fehler, die im Rahmen der Berechnungen durch die Näherung der Elektronenkorrelationseffekte, den Abbruch der Atomorbitalbasis usw. auftreten, essentiell. Um eine Aussage über die Größe dieser Fehler machen zu können, sind sogenannte Benchmark-Studien von besonderer Bedeutung [13, 14]. Dabei steht die Fragestellung im Vordergrund, welcher Aufwand betrieben werden muß, um im Rahmen einer Berechnung eine gewünschte Genauigkeit zu erzielen. Auf dieser Weise wird eine Einschätzung der Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Verfahren gewonnen. Während sich in der Literatur zahlreiche Studien zur Berechnung der chemischen ^{13}C -Verschiebungen in unterschiedlichen Verbindungen finden, ist eine eingehende Untersuchung aller Einflüsse im Rahmen der Berechnung von ^{13}C -Verschiebungen noch nicht durchgeführt worden.

Ein ebenso breites Spektrum an Methoden wie zur Berechnung der chemischen Verschiebungen ist für die theoretische Bestimmung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten verfügbar. Auf HF- [5], DFT- [27, 28], MCSCF- [29], und Coupled-Cluster-Niveau [30] sind Implementierungen zur Berechnung der Kopplungskonstanten als Ableitungen der Energie verfügbar. Desweiteren existieren auch alternative Verfahren z.B. im Rahmen von Sum-Over-States- (SOS-) Ansätzen wie der EOM-CCSD- (Equation of Motion-Coupled-Cluster-Singles-Doubles) [31, 32] oder der MCSCF- und CCSD-SOPPA- (Second-Order-Polarization-Propagator-) Methode [33].

Im Vergleich zu Berechnungen der chemischen Verschiebungen finden sich in der Literatur jedoch weitaus weniger Beispiele für theoretische Studien der Spin-Spin-Kopplungskonstanten [5]. Aufgrund der Komplexität der Beiträge zu den Kopplungskonstanten erweist sich deren Berechnung als problematisch, da die korrekte Beschreibung der Elektronenstruktur am Kern sowie die Berücksichtigung der Korrelationseffekte essentiell sind. Die in der Quantenchemie gängigen Basissatzentwicklungen konvergieren bei der Berechnung der Kopplungskonstanten nur langsam. Weiterhin werden ohne Verwendung korrelierter Methoden häufig keine sinnvollen Ergebnisse erhalten [5]. Während Implementierungen zur Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten sogar unter Berücksichtigung von relativistischen Effekten existieren [34], wurden bisher im Rahmen hochgenauer Methoden nur auf CCSD- und MCSCF-

Niveau Untersuchungen angestellt.

Zur Anwendung theoretischer Berechnungen von Spin-Spin-Kopplungskonstanten besteht - ähnlich wie auch für die chemischen Verschiebungen - der Bedarf nach Benchmark-Rechnungen. In einer systematischen Untersuchung sollen die Effekte der Elektronenkorrelation, der Basissatzentwicklung und anderer Einflüsse bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen untersucht werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

In Kapitel 2 wird eine Einleitung in die Grundlagen zur theoretischen Beschreibung der NMR-Parameter gegeben, die sowohl die gängigen Verfahren zur Beschreibung der elektronischen Struktur molekularer Systeme als auch die Berechnung molekularer Eigenschaften beinhaltet. Desweiteren wird an dieser Stelle auch eine Möglichkeit erläutert, über das Modell der starren Kerne hinauszugehen und Schwingungs- und Rotationskorrekturen für molekulare Eigenschaften zu erhalten.

Eine eingehende Studie der Einflüsse auf berechnete ^{13}C -Verschiebungen ist Gegenstand von Kapitel 3. Dies schließt die separate Betrachtung der Korrelations- und Basissatzeffekte, der Einflüsse der verwendeten Gleichgewichtsgeometrie und der Nullpunktsschwingung sowie einen Vergleich mit experimentellen Ergebnissen ein.

Die Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten auf Coupled-Cluster-Niveau steht im Mittelpunkt der in Kapitel 4 beschriebenen Studie. Im Rahmen einer eingehenden Untersuchung der Elektronenkorrelationseffekte wird der Einfluß der Dreifachanregungseffekte diskutiert. Dies beinhaltet die Berechnung der Kopplungskonstanten auf verschiedenen Coupled-Cluster-Näherungsniveaus bis hin zum Coupled-Cluster-Singles-Doubles-Triples-Verfahren (CCSDT). Im Rahmen einer formalen Analyse wird auf Probleme bei der Beschreibung der Kopplungskonstanten aufgrund von Triplettinstabilitäten der Referenzfunktion eingegangen. Anschließend wird ein Vergleich der berechneten Kopplungskonstanten unter Berücksichtigung von Schwingungs- und Temperatureffekten mit experimentellen Ergebnissen angestellt. Ein Vergleich der Coupled-Cluster-Werte mit Full-Configuration-Interaction-(FCI-) Daten der Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Borhydrid (BH) schließt dieses Kapitel ab.

In Abschnitt 5.1 stehen die berechneten Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Cyclopentan im Mittelpunkt, mit Hilfe derer eine Karplus-Relation zur

Konformationsbestimmung in zyklischen Systemen beispielhaft für Fünfringe aufgestellt wird.

Gegenstand der Untersuchungen in Abschnitt 5.2 ist die Berechnung der NMR-Parameter von HCP. Diese Verbindung ist als Prototypverbindung für Moleküle mit Kohlenstoff-Phosphor Dreifachbindung (Phosphaalkine) von besonderem Interesse.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Parameter der NMR-Spektroskopie

Die chemische Relevanz der NMR-Spektroskopie beruht darauf, daß aus den Signalen der magnetischen Resonanz Informationen über die elektronische und geometrische Struktur einer Verbindung erhalten werden können. Die Auswertung der chemischen Verschiebung und der Spin-Spin-Kopplungskonstanten ermöglicht so eine (qualitative) Strukturbestimmung [2, 35].

Die physikalische Beschreibung der NMR-Parameter gibt Aufschluß darüber, wie aus einer Messung der Energieniveaus der Kernmomente Informationen über die Molekülstruktur abgeleitet werden können. Die direkte Wechselwirkung der magnetischen Momente \mathbf{m}_K der Atomkerne mit einem äußeren Magnetfeld \mathbf{B} führt durch die Aufspaltung der Kernenergieniveaus zu folgendem Korrekturterm der Energie:

$$\Delta E = -\mathbf{m}_K \mathbf{B} . \quad (2.1)$$

In einem Molekül induziert das Magnetfeld einen Strom und dieser nach dem Biot-Savartschen Gesetz wiederum ein magnetisches Feld, welches das angelegte Feld überlagert. Am Ort des Kerns wirkt also in Gegenwart der Elektronen ein effektives Feld \mathbf{B}_{eff} :

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\mathbf{m}_K \mathbf{B}_{eff} \\ &= -\mathbf{m}_K (1 - \sigma_K) \mathbf{B} . \end{aligned} \quad (2.2)$$

Zusätzlich zur direkten Wechselwirkung (Gl. 2.1) ergibt sich ein durch die Elektronen induzierter Anteil, der mittels des chemischen Verschiebungstensors σ_K charakterisiert wird.

Neben der chemischen Verschiebung treten im Molekül Kopplungen der Kernspins untereinander auf, die zu weiteren Aufspaltungen der NMR-Signale

führen. Bei den Kopplungsmechanismen wird zwischen den direkten und indirekten Spin-Spin-Kopplungen unterschieden. Die direkte Kopplung der magnetischen Momente der Atomkerne ist eine anisotrope, d.h. gerichtete Größe, die sich in Gasphase und Lösung ausmittelt. Die indirekte Kopplung wird über den Spin- und Bahndrehimpuls der Elektronen vermittelt und ist damit, wie die chemische Verschiebung, ein elektronischer Effekt [35].

Die Interpretation der NMR-Spektren geschieht phänomenologisch mittels eines effektiven NMR-Hamiltonoperators [5]:

$$\hat{H}_{NMR} = - \sum_K \gamma_K \hbar \mathbf{B} (1 - \sigma_K) \mathbf{I}_K + \sum_{K>L} h \mathbf{I}_K \mathbf{J}_{KL} \mathbf{I}_L . \quad (2.3)$$

Der erste Term beschreibt die chemische Verschiebung mittels des Verschiebungstensors σ_K , wobei das kernmagnetische Moment über das gyromagnetische Verhältnis γ_K mit dem Kernspin \mathbf{I}_K verknüpft ist ($\mathbf{m}_k = \gamma_K \mathbf{I}_K$).

Die Feinstruktur des Spektrums wird durch den zweiten Term charakterisiert, der den Spin-Spin-Kopplungstensor \mathbf{J}_{KL} beinhaltet. In Lösung und Gasphase sind aufgrund der statistischen Ausrichtung der Moleküle nur die isotropen NMR-Parameter meßbar, die sich aus der Spur der tensoriellen Größen ergeben :

$$\begin{aligned} \sigma_K^{isotrop} &= \frac{1}{3} Tr(\sigma_K) , \\ J_{KL}^{isotrop} &= \frac{1}{3} Tr(\mathbf{J}_{KL}) . \end{aligned} \quad (2.4)$$

Desweiteren bezieht man sich bei der Messung der chemischen Verschiebung auf eine Referenzsubstanz (für ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen wird z.B. Tetramethylsilan (TMS) verwendet [2]) und bestimmt nur relative chemische Verschiebungen

$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma_K . \quad (2.5)$$

Grund dafür ist, daß die Bestimmung der absoluten Verschiebung eine exakte Bestimmung der Stärke des Magnetfeldes in der Probe erfordert, was aufgrund der hohen Feldstärke und Inhomogenitäten des Feldes nicht möglich ist [2]. Auf indirektem Wege kann die Bestimmung von absoluten Verschiebungen über Spin-Rotations-Konstanten aus Rotationsspektren erfolgen [36, 37]. Einen Ansatz zur theoretischen Berechnung der NMR-Parameter aus Gl. 2.3 liefert eine Taylor-Entwicklung der elektronischen Energie des Systems (siehe

Kapitel 2.2) nach \mathbf{B} und \mathbf{m}_k .

$$\begin{aligned}
 E_{el}(\mathbf{B}, \mathbf{m}_K) &= E_{el}(0) \\
 &+ \left(\frac{d E_{el}}{d \mathbf{B}} \right)_{\mathbf{B}=0} \mathbf{B} \\
 &+ \sum_K \left(\frac{d E_{el}}{d \mathbf{m}_K} \right)_{\mathbf{m}_K=0} \mathbf{m}_K \\
 &+ \frac{1}{2} \mathbf{B}^T \left(\frac{d^2 E_{el}}{d \mathbf{B}^2} \right)_{\mathbf{B}=0} \mathbf{B} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{KL} \mathbf{m}_K^T \left(\frac{d^2 E_{el}}{d \mathbf{m}_K d \mathbf{m}_L} \right)_{\mathbf{m}_{K,L}=0} \mathbf{m}_L \\
 &+ \sum_K \mathbf{B}^T \left(\frac{d^2 E_{el}}{d \mathbf{B} d \mathbf{m}_K} \right)_{\mathbf{B}, \mathbf{m}_K=0} \mathbf{m}_K + \dots \quad (2.6)
 \end{aligned}$$

Ausdrücke für $\boldsymbol{\sigma}$ und \mathbf{J} erhält man durch Vergleich mit den Energiebeiträgen, die sich aus dem NMR-Hamiltonoperator (Gl. 2.3) ergeben:

$$\boldsymbol{\sigma}^K = \left. \frac{d^2 E_{el}}{d \mathbf{B} d \mathbf{m}_K} \right|_{\mathbf{B}, \mathbf{m}_K=0} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{J}_{KL} = \frac{1}{h \gamma_K \gamma_L} \left. \frac{d^2 E_{el}}{d \mathbf{m}_K d \mathbf{m}_L} \right|_{\mathbf{m}_K, \mathbf{m}_L=0} . \quad (2.8)$$

Die obigen Gleichungen liefern die Grundlage zur quantenchemischen Berechnung der chemischen Verschiebung und Spin-Spin Kopplungskonstanten [15].

2.1.1 Chemische Verschiebungen

Zur Berechnung der Größen σ_K und J_{KL} im Rahmen eines theoretischen Ansatzes muß zunächst der Hamiltonoperator aufgestellt werden, welcher die Wechselwirkung eines Moleküls mit einem magnetischen Feld beschreibt. Im Folgenden soll dies am Beispiel eines Einelektronensystems diskutiert werden, für welches der Hamiltonoperator im feldfreien Fall (in atomaren Einheiten) folgende Form annimmt [12, 38] :

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{p}}^2 + V(\mathbf{r}) . \quad (2.9)$$

Dabei bezeichnet $\hat{\mathbf{p}}$ den Impulsoperator des Elektrons und $V(\mathbf{r})$ das Potential der Kerne.

Die Wechselwirkung mit magnetischen Feldern läßt sich einführen, indem der kanonische Impuls $\hat{\mathbf{p}}$ durch den kinetischen Impuls $\hat{\boldsymbol{\pi}}$ ersetzt wird

$$\hat{\mathbf{p}} \rightarrow \hat{\boldsymbol{\pi}} = \hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A} \quad . \quad (2.10)$$

Dieser beinhaltet das Vektorpotential \mathbf{A} , welches das magnetische Feld über $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ beschreibt [39]. Für den Hamiltonoperator ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2} \hat{\boldsymbol{\pi}}^2 + V(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r}) \quad . \end{aligned} \quad (2.11)$$

Für ein statisches, homogenes Magnetfeld \mathbf{B} läßt sich das Vektorpotential in der Coulomb-Eichung ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) wie folgt wählen

$$\mathbf{A}_{ext}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \quad . \quad (2.12)$$

Das Vektorpotential zur Beschreibung der NMR-Parameter eines Moleküls muß zudem auch die Vektorpotentiale der Kernmomente enthalten

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{r}) &= \mathbf{A}_{ext}(\mathbf{r}) + \sum_K \mathbf{A}_{nuc}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) + \sum_K \frac{\mathbf{m}_K \times \mathbf{r}_K}{|\mathbf{r}_K|^3} \quad . \end{aligned} \quad (2.13)$$

Hierbei steht \mathbf{r}_K für die Elektronenposition relativ zum Atomkern K mit den Koordinaten \mathbf{R}_K ($\mathbf{r}_K = \mathbf{r} - \mathbf{R}_K$). Durch Einsetzen von Gl. 2.13 in Gl. 2.11 erhält man den Hamiltonoperator für ein (Eielektronen-)Molekül im Magnetfeld

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2} \hat{\mathbf{p}}^2 + V(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot \mathbf{l} \\ &+ \sum_K \frac{\mathbf{m}_K \cdot \mathbf{l}_K}{|\mathbf{r}_K|^3} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_K \frac{(\mathbf{B} \times \mathbf{r})(\mathbf{m}_K \times \mathbf{r}_K)}{|\mathbf{r}_K|^3} \\ &+ \frac{1}{4} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{KL} \frac{(\mathbf{m}_K \times \mathbf{r}_K)(\mathbf{m}_L \times \mathbf{r}_L)}{r_K^3 r_L^3} \quad , \end{aligned} \quad (2.14)$$

wobei der Bahndrehimpuls des Elektrons durch $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ definiert ist. Klassifiziert man die Terme aus Gl. 2.14 nach Ordnungen von \mathbf{m}_K und \mathbf{B} , so erhält man in kompakter Schreibweise :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(00)} + \hat{H}^{(01)} + \hat{H}^{(10)} + \hat{H}^{(11)} + \hat{H}^{(02)} + \hat{H}^{(20)} \quad . \quad (2.15)$$

Zur Berechnung der chemischen Verschiebung (siehe Gl. 2.7) als zweite Ableitung nach \mathbf{m}_K (erster hochgestellter Index) und \mathbf{B} (zweiter hochgestellter Index) werden somit folgende Terme benötigt:

$$\hat{H}_\sigma = \hat{H}^{(00)} + \hat{H}^{(01)} + \hat{H}^{(10)} + \hat{H}^{(11)} \quad , \quad (2.16)$$

während die zweite Ordnungs Terme $\hat{H}^{(02)}$ und $\hat{H}^{(20)}$ Beiträge zu den Spin-Spin-Kopplungskonstanten (siehe Abschnitt 2.1.2) und zum Magnetisierbarkeitstensor liefern.

Ein Problem bei der quantenchemischen Berechnung von chemischen Verschiebungen ist die Eichursprungsinvarianz der Ergebnisse [5, 15]. Das Vektorpotential zu einem gegebenen magnetischen Feld ist nicht eindeutig festgelegt. Dieses kann z.B. für ein statisches, homogenes Magnetfeld (Gl. 2.12) allgemein als

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) \quad (2.17)$$

mit \mathbf{R}_0 als einem beliebigen Parameter, dem sogenannten Eichursprung, gewählt werden. Das Prinzip der Eichinvarianz fordert, daß die Ergebnisse, die bei Berechnungen mit unterschiedlichen Eichursprüngen erhalten werden, identisch, also eichursprungsinvariant, sein müssen [39]. Quantenchemische Rechnungen genügen dieser Forderung aufgrund der üblichen Entwicklung der Molekülorbitale in einer unvollständige Atomorbitalbasis (siehe Kapitel 2.2) nicht [5]. Dieses Problem läßt sich durch die Verwendung lokaler Eichursprünge beheben, wobei sich vor allem der GIAO (Gauge-Including Atomic Orbitals) Ansatz bewährt hat, bei dem lokale Eichursprünge auf der Ebene individueller Atomorbitale eingeführt werden [5, 19–21, 40]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bei der Berechnung der chemischen Verschiebungen ausschließlich das GIAO-Verfahren verwendet (siehe Kapitel 3).

2.1.2 Spin-Spin-Kopplungskonstanten

Im Gegensatz zu den chemischen Verschiebungen handelt es sich bei den Spin-Spin-Kopplungskonstanten um feldunabhängige Parameter, welche als Größen zweiter Ordnung in den Kernmomenten im NMR-Hamiltonoperator

aufzutreten.

Wie bereits am Anfang dieses Abschnitts angesprochen, ergeben sich die Spin-Spin-Kopplungskonstanten aus der direkten und der indirekten Kopplung der Kernspins. Die direkte dipolare Kopplung der magnetischen Momente der Kernspins ist im Festkörper der dominante Kopplungsmechanismus, mittelt sich allerdings in Gasphase und Lösemittel aufgrund der Molekülbewegung aus [35]. Die Feinstruktur von Gasphasen- und Lösemittel-NMR-Spektren ergibt sich somit aufgrund der indirekten Kopplung. Die magnetischen Momente der Atomkerne treten dabei sowohl über den Bahndrehimpuls als auch über den Spin der Elektronen in Wechselwirkung (siehe Abbildung 2.1.2). Im Hamiltonoperator aus Gleichung 2.14 gibt es einen Term erster und einen Term zweiter Ordnung, welche die Wechselwirkung der Kernspins über den Bahndrehimpuls \mathbf{l}_{iK} der Elektronen beschreiben.

$$\hat{H}_{PSO}^{(10)} = \sum_i \sum_K \frac{\mathbf{m}_K \cdot \mathbf{l}_{iK}}{r_{iK}^3} \quad (2.18)$$

$$\hat{H}_{DSO}^{(02)} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{KL} \frac{(\mathbf{m}_K \times \mathbf{r}_{iK})(\mathbf{m}_L \times \mathbf{r}_{iL})}{r_{iK}^3 r_{iL}^3} \quad (2.19)$$

Diese Terme werden als diamagnetischer (DSO) und paramagnetischer (PSO) Spin-Bahn-Term (engl. Spin-Orbit) bezeichnet.

Zur Behandlung der Elektronenspin-Kernspin Wechselwirkungen ist eine Erweiterung des Hamiltonoperators aus Gleichung 2.14 nötig, die nur im Rahmen der relativistischen Quantenmechanik erklärt werden kann [5, 9]. Aus einem solchen Ansatz geht der Breit-Pauli-Hamiltonoperator hervor, der neben den klassischen Spin-Orbit-Termen zwei weitere Beiträge enthält, die zu den Spin-Spin-Kopplungskonstanten beitragen und explizit den Elektronenspinoperator \mathbf{s}_i enthalten [9].

Der Fermi-Kontakt (FC-) Term beschreibt die nichtklassische Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenspin, die vermittelt wird, wenn Elektron und Kern sich berühren

$$\hat{H}_{FC} = \frac{8\pi}{3} \sum_{ik} \delta(\mathbf{r}_{ik}) \mathbf{m}_k \mathbf{s}_i \quad (2.20)$$

$\delta(\mathbf{r}_{ik})$ bezeichnet die Diracsche Delta-Distribution. Der zweite Term

$$\hat{H}_{SD} = \sum_{ik} \mathbf{m}_k^T \frac{3 \mathbf{r}_{ik} \mathbf{r}_{ik}^T - r_{ik}^2}{r_{ik}^5} \mathbf{s}_i \quad (2.21)$$

beschreibt das nichtklassische Analogon zur dipolaren Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenspin und wird als Spin-Dipol- (SD-) Term bezeichnet.

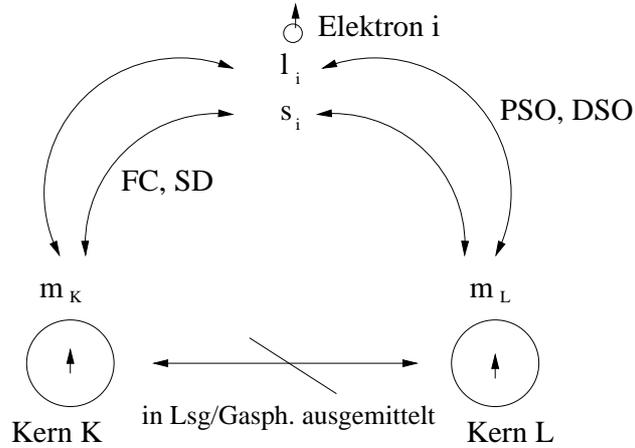


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Beiträge zu den Spin-Spin-Kopplungskonstanten

Die indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten werden mittels der vier durch Gl. 2.18 - 2.21 gegebenen Terme des Hamiltonoperators beschrieben. Durch Produktbildung der Operatoren erster Ordnung in \mathbf{m}_k erhält man zusätzlich zum DSO-Beitrag vier weitere Terme ($PSO \times PSO$, $FC \times FC$, $SD \times SD$ und $FC \times SD$). Zum isotropen Kopplungstensor tragen allerdings nur die ersten drei Terme bei, der anisotrope $FC \times SD$ -Term mittelt sich analog zur direkten Kopplung aus. Zur Berechnung der indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten (in Gasphase und Lösemittel) ergeben sich somit insgesamt vier Terme.

2.2 Theoretische Beschreibung der elektronischen Molekülstruktur

Ausgangspunkt zur theoretischen Beschreibung von Atomen und Molekülen ist die zeitunabhängige, nichtrelativistische Schrödingergleichung

$$\hat{H} \Psi = E \Psi . \quad (2.22)$$

Für ein im Rahmen der Quantenmechanik beschriebenes System wird die Wellenfunktion als Eigenfunktion und die Energie als Eigenwert des Hamiltonoperators erhalten. Der Hamiltonoperator wird durch Quantisierung der klassischen Hamiltonfunktion konstruiert und ist für ein System aus Elektronen und Kernen im feldfreien Fall (in atomaren Einheiten) wie folgt aufge-

baut [12]

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_K \frac{1}{2M_K} \nabla_K^2 - \sum_{i,K} \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K<L} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} . \quad (2.23)$$

Die ersten beiden Terme beinhalten die kinetische Energie der Elektronen (Index i) und der Kerne (Index K), der dritte Term beschreibt die Elektron-Kern-Anziehung, während die letzten beiden Terme aus der Coulombabstoßung der Elektronen und Kerne untereinander hervorgehen. Hierbei stehen r_{iK} , r_{ij} und R_{KL} für die Elektron-Kern-, die Elektron-Elektron- und die Kern-Kern-Abstände, Z_k für die Kernladungszahl und M_K für die Kernmasse.

Die Tatsache, daß die Masse der Atomkerne mehrere tausend mal größer ist als die der Elektronen motiviert die Born-Oppenheimer-Näherung [41] :

$$\Psi(r, R) = \psi_{el}(r, R) \psi_{Kern}(R) . \quad (2.24)$$

Unter Vernachlässigung der expliziten Kopplung von Kern- und Elektronenbewegung lassen sich diese separieren, wobei die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt

$$\hat{H}_{el} \psi_{el}(r, R) = E_{el} \psi_{el}(r, R) \quad (2.25)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el} &= - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i,K} \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} , \\ &= \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} . \end{aligned} \quad (2.26)$$

Wird zur elektronischen Energie die Kernwechselwirkungsenergie addiert

$$E = E_{el} + V_{KK} , \quad (2.27)$$

erhält man die Gesamtenergie des Systems bei festen Kernkoordinaten. Da die elektronische Schrödingergleichung für Mehrelektronensysteme nicht analytisch lösbar ist, müssen Methoden zur näherungsweise Lösung herangezogen werden, um die Eigenschaften von Atomen und Molekülen zu berechnen. In den nächsten Abschnitten sollen eine Reihe von *ab-initio* Methoden vorgestellt werden, die zu Näherungslösungen der elektronischen Schrödingergleichung führen.

2.2.1 Das Hartree-Fock-Verfahren

Ein Standardverfahren zur Bestimmung einer solchen Näherungslösung ist die Hartree-Fock-Methode. Grundlage dieses Verfahrens ist die Näherung, die Wellenfunktion eines Mehrelektronensystems als sogenannte Slaterdeterminante zu formulieren [9, 12].

Dabei handelt es sich um ein antisymmetrisches Produkt aus Einelektronenfunktionen, den Orbitalen:

$$\Psi(1, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} . \quad (2.28)$$

Die ϕ_i stehen für orthonormale Spinorbitale ($\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$) bestehend aus Ortsorbital und Spinfunktion

$$\phi_n(r, \sigma) = \begin{cases} \varphi_n(r) \alpha \\ \text{oder} \\ \varphi_n(r) \beta \end{cases} \quad (2.29)$$

mit den Integralen über den Spinanteil σ :

$$\int \alpha \beta \, d\sigma = 0 , \quad \int \alpha \alpha \, d\sigma = 1 , \quad \int \beta \beta \, d\sigma = 1 . \quad (2.30)$$

Die in Gleichung 2.28 angegebene Form der Näherungswellenfunktion beinhaltet den Elektronenspin und gewährleistet die Antisymmetrie der Mehrelektronenwellenfunktion.

Der Energieerwartungswert für diese Näherungswellenfunktion ergibt sich zu

$$E_{HF} = \sum_i \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | | kl \rangle , \quad (2.31)$$

wobei für die Einelektronenintegrale über den Operator \hat{h} (siehe Gl. 2.23) folgende Notation verwendet wird:

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int d\tau_1 \phi_i^*(1) \hat{h}_i \phi_i(1) . \quad (2.32)$$

Für die Zweielektronenintegrale gilt

$$\langle pq | rs \rangle = \langle pq | rs \rangle - \langle pq | sr \rangle \quad (2.33)$$

$$\langle pq | rs \rangle = \int d\tau_1 \int d\tau_2 \phi_p^*(1) \phi_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_r(1) \phi_s(2) . \quad (2.34)$$

Dabei steht die Integrationsvariable τ für die Integration über die Orts- und Spinkoordinaten der Elektronen. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen werden im Rahmen der Hartree-Fock Theorie über effektive Einteilchenoperatoren beschrieben:

$$\hat{J}_j(1)\phi_i(1) = \int d\tau_2 \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2)\phi_i(1) . \quad (2.35)$$

$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1) = \int d\tau_2 \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2)\phi_j(1) . \quad (2.36)$$

Der Coulomboperator \hat{J} ergibt sich aus der Wechselwirkung eines Elektrons mit dem gemittelten Feld der anderen Elektronen, der Austauschoperator \hat{K} beschreibt die Austauschwechselwirkung der ununterscheidbaren Elektronen.

Nach dem Variationsprinzip ist die beste Wellenfunktion im Rahmen der Hartree-Fock Näherung diejenige, die den Energieerwartungswert der Näherungswellenfunktion minimiert. Durch Minimierung des Energieausdrucks aus Gl. 2.31 ergeben sich die Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i , \quad (2.37)$$

die den Fockoperator \hat{F} , einen effektiven Einteilchenoperator, enthalten

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) . \quad (2.38)$$

Da der Fockoperator durch die Form von Austausch- und Coulomboperator von den gewählten Eielektronenfunktionen abhängt, muß das erhaltene Pseudo-Eigenwertproblem (Gl. 2.37) iterativ gelöst werden.

In der Praxis wird der räumliche Anteil φ_i der Molekülorbitale ϕ_i in einer endlichen Basis aus wasserstoffähnlichen Atomorbitalen (AO) χ_μ entwickelt (LCAO-Ansatz, Linear Combination of Atomic Orbitals) [42]

$$\varphi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu . \quad (2.39)$$

Aufgrund der Nichtorthogonalität der Atomorbitale wird dabei die Überlappmatrix definiert

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \langle \mu | \nu \rangle . \quad (2.40)$$

Im Variationsverfahren werden dann ausschließlich die Orbitalkoeffizienten $c_{\mu i}$ optimiert. Die Matrixelemente des Fockoperators aus Gl. 2.38 lauten dann:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda} \langle \mu\kappa | | \nu\lambda \rangle \quad , \quad (2.41)$$

wobei die Dichtematrix $D_{\kappa\lambda}$ aus den Molekülorbitalkoeffizienten wie folgt aufgebaut wird

$$D_{\kappa\lambda} = \sum_i c_{\kappa i}^* c_{\lambda i} \quad . \quad (2.42)$$

Für den Energieerwartungswert (Gl. 2.31) ergibt sich in Atomorbitaldarstellung :

$$E_{HF} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} D_{\mu\nu} D_{\kappa\lambda} \langle \mu\kappa | | \nu\lambda \rangle \quad . \quad (2.43)$$

Vorteil der AO-Basissatzdarstellung ist, daß die auftretenden Größen als Matrizen formuliert werden können. Zur Lösung der auftretenden Gleichungssysteme können somit Standardmethoden der linearen Algebra verwendet werden. Zur Bestimmung der Orbitalkoeffizienten ergibt sich die als Roothaan-Hall-Gleichungen bezeichnete Matrixdarstellung der HF-Gleichungen [12]:

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} \\ \mathbf{F} \mathbf{C} &= \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\epsilon} \quad . \end{aligned} \quad (2.44)$$

Die Orbitalenergien werden als Eigenwerte und die Koeffizienten, die die Form der Wellenfunktion bestimmen, als Eigenvektoren der Fockmatrix erhalten.

Die im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie erhaltene Grundzustandsenergie und Wellenfunktion beinhalten die korrekte Austauschwechselwirkung der Elektronen. Die Coulombwechselwirkung zweier Elektronen wird mittels des Coulombintegrals aus Gl. 2.35 als Wechselwirkung zwischen deren Ladungsdichten ρ beschrieben :

$$\int d\tau_1 \int d\tau_2 \phi_p^*(1) \phi_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_p(1) \phi_q(2) = \int d\tau_1 \int d\tau_2 |\rho_p(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\rho_q(2)|^2 \quad (2.45)$$

Die elektrostatische Wechselwirkung eines Elektrons erfolgt also nur mit dem gemittelten Feld der anderen Elektronen. Die Bewegung der einzelnen Elektronen ist somit im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie unabhängig voneinander und somit nicht korreliert. Der durch diese sogenannte Mean-Field-Näherung eingeführte Fehler wird aus diesem Grund als Korrelationsenergie

bezeichnet. Diese stellt die Differenz der Hartree-Fock-Energie zur exakten, nichtrelativistischen Energie des Mehrelektronensystems dar.

Die Korrelationsenergie beträgt in der Regel nur wenige tausendstel der Gesamtenergie. Die Gesamtenergien von Atomen und Molekülen sind jedoch für die Spektroskopie oder Reaktionskinetik von geringer Bedeutung. Ausschlaggebend sind stets Energiedifferenzen, z.B. zwischen Edukten und Produkten einer Reaktion oder Energieniveaus des Moleküls. Da die Größe dieser Differenzen meist nur ein Bruchteil der Gesamtenergien der Systeme beträgt, sind Korrelationseffekte bei der quantitativen Berechnung von Atom- und Moleküleigenschaften häufig essentiell [9, 15, 43]. In den folgenden Kapiteln sollen deshalb Verfahren zur Berechnung korrelierter Wellenfunktionen diskutiert werden.

2.2.2 Das Configuration-Interaction-Verfahren

Als Lösung des Hartree-Fock-Verfahrens wird ein Satz von besetzten und unbesetzten Molekülorbitalen erhalten. Die HF-Grundzustandswellenfunktion wird durch die Slaterdeterminante aus den besetzten Molekülorbitalen (engl. Molecular Orbitals, MOs) beschrieben. Die Determinanten, die durch sukzessives Ersetzen der besetzten MOs durch unbesetzte Orbitale erhalten werden, spannen die Basis eines vollständigen Funktionenraums auf, nach der die exakte Wellenfunktion entwickelt werden kann [44]. Die exakte, nichtrelativistische Lösung der elektronischen Schrödingergleichung im Rahmen der verwendeten AO-Basis kann somit durch eine Linearkombination aller substituierten Determinanten ausgedrückt werden.

Zur Konstruktion einer solchen Wellenfunktion läßt sich die Substitution von Orbitalen in der HF-Grundzustandsdeterminante in Form des CI- (Configuration Interaction-) Operators in zweiter Quantisierung definieren [9, 12]:

$$\begin{aligned}
 |\Psi_{CI}\rangle &= |\Psi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a \hat{a}_a^+ \hat{a}_i |\Psi_0\rangle + \frac{1}{4} \sum_{ijab} c_{ij}^{ab} \hat{a}_a^+ \hat{a}_i \hat{a}_b^+ \hat{a}_j |\Psi_0\rangle + \dots \\
 &= |\Psi_0\rangle + \hat{C}_1 |\Psi_0\rangle + \hat{C}_2 |\Psi_0\rangle + \dots \\
 &= \hat{C} |\Psi_0\rangle \quad .
 \end{aligned}
 \tag{2.46}$$

Dabei steht Ψ_0 für die im Hartree-Fock-Verfahren erhaltene Referenzdeterminante, \hat{a}_i^+ und \hat{a}_i sind Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, die Elektronen im Orbital i erzeugen bzw. vernichten. Besetzte Orbitale werden mit den Indizes i, j, k, \dots , unbesetzte Orbitale mit den Indizes a, b, c, \dots bezeichnet.

Im Rahmen des CI-Verfahrens werden die Parameter $c_{ij\dots}^{ab\dots}$ variationell bestimmt. Die exakte Lösung des Korrelationsproblems, das Lösen von Gl. 2.46 mit allen substituierten Determinanten, wird als Full-Configuration-Interaction (FCI) Verfahren bezeichnet. Aufgrund der Anzahl der CI-Koeffizienten ist eine praktische Durchführung von FCI-Rechnungen nur für kleine Systeme (heutzutage bis ca. 10 Elektronen) möglich [44]. Derartige Rechnungen dienen z.B. dazu, die Ergebnisse von Näherungsverfahren anhand von FCI-Richtwerten zu bewerten (siehe auch Kapitel 4.5). Näherungsverfahren, die auf einer linearen Entwicklung wie in Gl. 2.46 basieren (generell als Configuration-Interaction-Verfahren bezeichnet), haben den entscheidenden Nachteil, daß die erhaltene CI-Energie nicht größenkonsistent ist. Die Berechnung zweier nicht wechselwirkender Systeme liefert nicht die Energie, die aus separaten Berechnungen der zwei Systemen resultiert [43].

2.2.3 Møller-Plesset-Störungstheorie

Ein alternativer Ansatz zur Behandlung der Elektronenkorrelation kann im Rahmen der Störungstheorie formuliert werden. Ausgehend vom Hartree-Fock-Ansatz kann der Hamiltonoperator nach Møller und Plesset als ungestörter Operator plus Störoperator aufgestellt werden [45]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (2.47)$$

mit dem ungestörtem Hamiltonoperator als der Summe der Fockoperatoren

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{F}(i) \quad (2.48)$$

und dem Störoperator \hat{H}' als Differenz der exakten Elektron-Elektron Wechselwirkung und der im Hartree-Fock-Verfahren genäherten Wechselwirkung.

$$\hat{H}' = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i (\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (2.49)$$

Im Rahmen der sogenannten Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie ergeben sich die Energien zu [12]:

$$E^{[0]} = \sum_i \epsilon_i \quad (2.50)$$

$$E^{[1]} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | |ij \rangle \quad (2.51)$$

$$E^{[2]} = \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} \frac{|\langle ij||ab \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} , \quad (2.52)$$

... ,

wobei die Hartree-Fock-Energie der Summe der Energie nullter und erster Ordnung entspricht und die erste Korrelationskorrektur in zweiter Ordnung (MP2, Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung) erhalten wird.

Der Vorteil der störungstheoretischen Behandlung der Korrelationseffekte gegenüber dem CI-Ansatz ist, daß die Energiekorrekturen der Møller-Plesset-Methode größenkonsistent sind. Da die Bestimmung der Korrelationseffekte nicht variationell geschieht, stellen die MP-Korrekturen keine obere Schranke der Korrelationsenergie dar. Desweiteren zeigen eingehende Untersuchungen der MP-n Methoden, daß nicht zwangsweise eine Konvergenz zum FCI-Ergebnis vorliegt [46].

Aufgrund des guten Verhältnis von Rechenaufwand und Genauigkeit erfreut sich der MP2-Ansatz großer Beliebtheit. Der Rechenaufwand skaliert formal mit N^5 , wobei N für die Anzahl der Basisfunktionen steht. MP2-Rechnungen sind aufgrund effizienter Implementierungen heutzutage für Systeme mit über hundert Atomen möglich [47–50]. Die Genauigkeit der MP2-Ergebnisse ist in zahlreichen Untersuchungen dokumentiert [13], beruht jedoch häufig auf einer günstigen Fehlerkompensation bei der Behandlung der Korrelationseffekte (siehe auch Kapitel 3.1).

Ein weiterer Ansatz zur Behandlung der Korrelationseffekte, der die Vorzüge der CI- und MP- Theorie, Konvergenz zum FCI Ergebnis und Größenkonsistenz der Ergebnisse vereint, soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

2.2.4 Coupled-Cluster-Theorie

Im Rahmen der Coupled-Cluster-Theorie wird für die korrelierte Wellenfunktion folgender Ansatz gewählt [10, 51–54]

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle . \quad (2.53)$$

Der Clusteroperator \hat{T} wird hierbei analog zum CI-Operator (Gl. 2.46) definiert

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \\ &= \sum_n \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{ij.. ab..}^n t_{ij..}^{ab..} \hat{a}_a^+ \hat{a}_i \hat{a}_b^+ \hat{a}_j \dots . \end{aligned} \quad (2.54)$$

Die Coupled-Cluster-Koeffizienten $t_{ij..}^{ab..}$, Amplituden genannt, treten durch die Entwicklung der Exponentialfunktion

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots \quad (2.55)$$

nicht nur linear wie die CI-Koeffizienten sondern auch in Form von Produkttermen auf

$$\begin{aligned} |\Psi_{CC}\rangle = & (1 + \hat{T}_1 + \frac{1}{2!}\hat{T}_1^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3 + \dots \\ & + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_2^3 + \dots \\ & + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2!}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \frac{1}{2!}\hat{T}_1\hat{T}_2^2 + \dots \\ & + \dots) |\Psi_0\rangle \quad . \end{aligned} \quad (2.56)$$

Einsetzen in die elektronische Schrödingergleichung (Gl. 2.22) liefert :

$$\hat{H} e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle = E e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle \quad . \quad (2.57)$$

Da sich eine variationelle Lösung der obigen Gleichung aufgrund der komplexen nichtlinearen Struktur als schwierig erweist [10, 11, 51], wird zur Bestimmung der Coupled-Cluster-Energie und Amplituden ein anderer Weg eingeschlagen. So werden die Energie- und Amplitudengleichungen durch Projektion auf Grundzustands- und angeregte Determinanten erhalten. Dazu wird Gl. 2.57 zunächst von links mit dem inversen Exponentialoperator multipliziert

$$e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle = E |\Psi_0\rangle \quad . \quad (2.58)$$

Die Coupled-Cluster-Energie wird dann durch Projektion der obigen Gleichung auf die Grundzustandswellenfunktion erhalten :

$$\langle \Psi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle = E \quad . \quad (2.59)$$

Projektion auf die Mannigfaltigkeit der substituierten Determinanten liefert Bestimmungsgleichungen für die Coupled-Cluster-Amplituden :

$$\langle \Psi_{ij..}^{ab..} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle = 0 \quad . \quad (2.60)$$

Gl. 2.59 und 2.60 enthalten den sogenannten ähnlichkeitstransformierten Hamiltonoperator. Dieser kann nach Campbell, Baker und Hausdorff [55] (CBH-Entwicklung) wie folgt entwickelt werden:

$$\begin{aligned} e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} = & \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{1}{2!} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \\ & \frac{1}{3!} [[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{4!} [[[[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}]] \quad . \end{aligned} \quad (2.61)$$

Aufgrund der Struktur des Hamiltonoperators, der nur Ein- und Zweielektronenterme beinhaltet, bricht die obige Entwicklung nach dem fünften Glied ab. Nach Auswertung der Kommutatoren, die sich durch Einsetzen von Gl. 2.61 in Gl. 2.59 ergeben, reduzieren sich die CC-Energiegleichung auf folgende Terme :

$$\langle \Psi_0 | \left[\hat{H}, \hat{T}_2 \right] + \frac{1}{2} \left[\left[\hat{H}, \hat{T}_1 \right], \hat{T}_1 \right] | \Psi_0 \rangle = E \quad . \quad (2.62)$$

Für die Bestimmungsgleichungen der Amplituden, die sich aus der Projektion auf alle substituierten Determinanten ergeben, erhält man für die Einfachanregungen

$$\langle \Psi_i^a | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = 0 \quad , \quad (2.63)$$

für die Zweifachanregungen

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (2.64)$$

usw.

Ohne Abbruch der Clusterentwicklung aus Gl. 2.55 entspricht dies dem FCI-Ansatz und somit der exakten Lösung [56]. Da sich dieser Ansatz, wie in Kapitel 2.2.2 erwähnt, nur für kleine System als praktikabel erweist, ist auch in der CC-Theorie die Einführung von Näherungen erforderlich.

Eine Analyse der Coupled-Cluster-Gleichungen zeigt, daß eine systematische Näherung der vollen Coupled-Cluster-Entwicklung durch Abbruch des Clusteroperators aus Gl. 2.54 erhalten wird [11]. Die wichtigsten Terme sind dabei die Ein- und Zweifachanregungen, wobei die Beiträge höherer Anregungen mit wachsendem Anregungsgrad immer kleiner werden. Wird die Clusterentwicklung nach den Zweifach-, Dreifach-, bzw. Vierfachanregungen abgebrochen, erhält man somit eine hierarchisch aufgebaute Reihe von Näherungsverfahren :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \quad CCSD \quad (2.65)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \quad CCSDT \quad (2.66)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_4 \quad CCSDTQ \quad . \quad (2.67)$$

Diese werden anhand der in der Clusterentwicklung berücksichtigten Anregungen als Coupled-Cluster-Singles-Doubles (CCSD) [57,58], Coupled-Cluster-Singles-Doubles-Triples (CCSDT) [59,60] usw. bezeichnet. Hierbei sei angemerkt, daß die alleinige Berücksichtigung der Einfachanregungen (CCS) aufgrund der Struktur des Clusteroperators und der Referenzfunktion keinen Beitrag zur Korrelationsenergie liefert.

Das Coupled-Cluster-Singles-Doubles Verfahren

Wie aus Gleichung 2.65 hervorgeht, enthält der Clusteroperator im Rahmen der CCSD-Näherung nur Ein- und Zweifachanregungen. Durch Auswertung von Gl. 2.63 und 2.64 erhält man Bestimmungsgleichungen für die t_i^a - und t_{ij}^{ab} -Amplituden in folgender Form:

Gleichungen für Einfachanregungsamplituden:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_i^a | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_i^a | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \langle \Psi_i^a | [\hat{H}, \hat{T}_1] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \langle \Psi_i^a | [\hat{H}, \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \langle \Psi_i^a | [[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_1] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \langle \Psi_i^a | [[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \frac{1}{6} \langle \Psi_i^a | [[[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_1] \hat{T}_1] | \Psi_0 \rangle = 0
 \end{aligned} \tag{2.68}$$

Gleichungen für Zweifachanregungsamplituden:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_{ij}^{ab} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \langle \Psi_{ij}^{ab} | [\hat{H}, \hat{T}_1] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \langle \Psi_{ij}^{ab} | [\hat{H}, \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \langle \Psi_{ij}^{ab} | [[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_1] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \langle \Psi_{ij}^{ab} | [[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \langle \Psi_{ij}^{ab} | [[\hat{H}, \hat{T}_2] \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \frac{1}{6} \langle \Psi_{ij}^{ab} | [[[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_1] \hat{T}_1] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \langle \Psi_{ij}^{ab} | [[[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_1] \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \frac{1}{24} \langle \Psi_{ij}^{ab} | [[[[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_1] \hat{T}_1] \hat{T}_1] | \Psi_0 \rangle = 0
 \end{aligned} \tag{2.69}$$

Die Auswertung der obigen Gleichungen kann mit Hilfe der Slater-Condon-Regeln [12], durch Auswertung nach dem Wickschen Theorem [61] oder mittels diagrammatischer Verfahren geschehen [62]. Die so erhaltenen CCSD-Amplitudengleichungen werden iterativ gelöst. Durch Einsetzen der Amplituden in Gl. 2.62 kann dann die CCSD-Energie bestimmt werden.

Bei der Auswertung der Kommutatoren treten in den Gleichungen der Zweifachamplituden als Engpaß bei der Berechnung der CCSD-Wellenfunktion Terme auf, die mit der vierten Potenz der virtuellen und der zweiten Potenz der besetzten Orbitale skalieren, so daß das Verfahren mit N^6 skaliert. Mit der CCSD-Methode sind heutzutage Berechnungen von Molekülen mit 20-30 Atomen durchführbar [63].

Zahlreiche Untersuchungen der Ergebnisse von CCSD-Rechnungen haben gezeigt, daß man durch Abbruch der Clusterentwicklung nach den Zweifachanregungen eine robuste Näherungsmethode erhält. So lassen sich im Rahmen der CCSD-Methoden mit hinreichend großer AO-Basis Bindungslängen auf einen halben Pikometer [14], Reaktionsenthalpien auf weniger als 10 kJ/mol [13] und chemische ^{13}C Verschiebungen auf 5-10 ppm [64] genau vorhersagen.

Die Anforderungen an die Genauigkeit einer quantenchemischen Rechnung sind jedoch in vielen Fällen größer. Der als "chemische Genauigkeit" bezeichnete Bereich liegt für Energien bei Fehlern von wenigen kJ/mol. Für molekulare Eigenschaften sind die Anforderungen ähnlich hoch, so können in der Rotationsspektroskopie für kleine Moleküle Geometrien auf 1/10 Pikometer genau bestimmt werden und NMR Spektren liefern chemische Verschiebungen mit Fehlern von wenigen Zehnteln ppm.

Für eine quantitative Berechnung ist also eine Verbesserung der durch CCSD gegebenen Beschreibung der Molekülstruktur notwendig. So liegt eine Betrachtung der CCSDT-Näherung als nächste Stufe in der Hierarchie der CC-Näherungsverfahren (Gl. 2.65) nahe.

Das Coupled-Cluster-Singles-Doubles-Triples-Verfahren

Ausgehend von den CCSD-Gleichungen 2.68 und 2.69 können die CCSDT-Amplitudengleichungen wie folgt beschrieben werden :

Zusätzliche Terme zu CCSD Einfachamplitudengleichungen:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i^a | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle &= T_1(\text{CCSD}) + \langle \Psi_i^a | [\hat{H}, \hat{T}_3] | \Psi_0 \rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.70)$$

Zusätzliche Terme zu CCSD Zweifachamplitudengleichungen:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{ij}^{ab} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle &= T_2(\text{CCSD}) + \langle \Psi_{ij}^{ab} | [\hat{H}, \hat{T}_3] | \Psi_0 \rangle \\ &\quad + \langle \Psi_{ij}^{ab} | [[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_3] | \Psi_0 \rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.71)$$

Dreifachamplitudengleichungen :

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_{ijk}^{abc} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle &= + \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [\hat{H}, \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [\hat{H}, \hat{T}_3] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_3] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[[\hat{H}, \hat{T}_2] \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[[[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_1] \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[[\hat{H}, \hat{T}_2] \hat{T}_3] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[[[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_1] \hat{T}_3] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[[[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_2] \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \frac{1}{6} \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[[[[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_1] \hat{T}_1] \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\
 &= 0 .
 \end{aligned} \tag{2.72}$$

Dabei stehen $T_1(CCSD)$ und $T_2(CCSD)$ für die Terme der Amplitudengleichungen des CCSD-Verfahrens (siehe Gl. 2.68 und 2.69).

CCSDT-Rechnungen dienen aufgrund der hohen Qualität der Ergebnisse häufig als Referenz zur Eichung anderer Methoden (siehe auch Kapitel 4). Die im Rahmen von CCSDT-Rechnungen erreichte Genauigkeit liegt für Dissoziationsenergien im Bereich von wenigen kJ/mol [65, 66], für Geometrien bei 0.2-0.4 pm [67–69]. Die Zahl der Untersuchungen, in denen das CCSDT-Verfahren angewandt wird, ist jedoch aufgrund des hohen Rechenaufwandes bei einem Skalierungsverhalten von N^8 bedeutend geringer als im Fall von CCSD.

Analog zu den Zweifachamplitudengleichungen im CCSD-Verfahren ergibt sich der rechenintensivste Beitrag für CCSDT in den Dreifachamplitudengleichungen. Die die Berechnung der T_3 -Beiträge, die in die iterative Lösung der T_3 -Amplitudengleichungen eingehen, skaliert maximal mit $N_{occ}^3 N_{virt}^5$, d.h. mit N^8 .

Aus diesem Grund haben (ausgehend vom CCSD-Verfahren) CCSDT-Näherungsverfahren an Bedeutung gewonnen, die bei akzeptablem Rechenaufwand, beispielsweise mit einem Skalierungsverhalten von N^7 , Effekte der Dreifachanregungen approximieren [70–74].

Das CCSD(T)-Verfahren

Die in den folgenden zwei Abschnitten vorgestellten Näherungen des CCSDT Verfahrens beruhen auf der engen Verwandtschaft der Coupled-Cluster Theorie und der Störungstheorie. Diese soll am Beispiel der MP2 Energiekorrektur (siehe Abschnitt 2.2.3) erläutert werden.

Gleichung 2.52 kann alternativ wie folgt formuliert werden :

$$E^{[2]} = \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} \langle ij || ab \rangle t_{ij}^{[1]ab} . \quad (2.73)$$

Die Zweifachamplituden erster Ordnung sind dabei definiert als :

$$t_{ij}^{[1]ab} = \langle ij || ab \rangle (D_{ij}^{ab})^{-1} \quad (2.74)$$

mit dem Energienenner

$$D_{ij}^{ab} = \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b . \quad (2.75)$$

Die Zweielektronenintegrale $\langle ij || ab \rangle$ treten als Ausdruck erster Ordnung auf (siehe Gl. 2.50) und die Energie zweiter Ordnung wird aus dem Produkt mit den Amplituden erster Ordnung erhalten. Es ergibt sich ein Ausdruck, der in analoger Form auch in der Energiegleichung der Coupled-Cluster-Methode auftaucht (vergl. Gl. 2.62) :

$$\langle \Psi_0 | \left[\hat{H}, \hat{T}_2^{[1]} \right] | \Psi_0 \rangle = E^{[2]} . \quad (2.76)$$

Wie die Energiegleichung 2.73 lassen sich auch die MP2 Bestimmungsgleichungen der Zweifachamplituden analog zu den Amplitudengleichungen des Coupled-Cluster-Verfahrens (siehe Gl. 2.69) formulieren:

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H} + \left[\hat{H}, \hat{T}_2^{[1]} \right] | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (2.77)$$

Die Coupled-Cluster-Gleichungen lassen sich also direkt mit den Gleichungen der Störungstheorie in Verbindung bringen. Der Hamiltonoperator wird dazu als ungestörter Operator nullter Ordnung plus Störoperator erster Ordnung geschrieben (siehe Gl. 2.47) und die Coupled-Cluster-Amplituden (siehe Gl. 2.54) nach deren Ordnung in der Störungstheorie aufgestellt:

$$\hat{T} = \hat{T}^{[1]} + \hat{T}^{[2]} + \hat{T}^{[3]} + \dots \quad (2.78)$$

Werden in den Coupled-Cluster-Gleichungen nur die Terme erster Ordnung berücksichtigt, ergeben sich Gl. 2.76 und Gl. 2.77.

Ein Ansatz zur Behandlung von Dreifachamplituden bieten die T_3 -Korrekturterme, die im Rahmen der Störungsentwicklung in vierter und höheren Ordnungen auftreten. Aufbauend auf die CCSD-Methode ergibt sich die Möglichkeit, die Coupled-Cluster-Energie mit Termen aus der Störungstheorie zu kombinieren. Das erfolgreichste Verfahren dieser Art ist die CCSD(T)-Methode, bei der eine störungstheoretische Korrektur der Dreifachanregungsamplituden auf die CCSD Energie berechnet wird [73]. Diese setzt sich zusammen aus Termen der Störungstheorie vierter und fünfter Ordnung, welche mit Hilfe der CCSD-Amplituden berechnet werden.

$$\begin{aligned} E_{CCSD(T)} &= E_{CCSD} + \Delta E_{CCSD(T)} \\ &= E_{CCSD} + E_T^{(4)} + E_{ST}^{(5)} \end{aligned} \quad (2.79)$$

mit

$$E_T^{(4)} = \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{abc} D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} \quad (2.80)$$

$$E_{ST}^{(5)} = \frac{1}{4} \sum_{ijkabc} \langle jk || bc \rangle t_i^a t_{ijk}^{abc} . \quad (2.81)$$

Die Dreifachamplituden werden wie folgt bestimmt:

$$\begin{aligned} D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} &= P_{i/jk} P_{a/bc} \left[\sum_d \langle bc || di \rangle t_{jk}^{ad} \right. \\ &\quad \left. - \sum_l \langle la || jk \rangle t_{il}^{bc} \right] . \end{aligned} \quad (2.82)$$

Dabei steht D_{ijk}^{abc} analog zu Gl. 2.75 für den Energienenner und $P_{i/jk}$ für folgenden Permutationsoperator:

$$P_{i/jk} f(ijk) = f(ijk) - f(jik) - f(kji) . \quad (2.83)$$

Die im Rahmen der CCSD(T)-Methode eingeführte Näherung für Dreifachamplitudeneffekte ist mit der nichtiterativen Berechnung der T_3 -Korrektur mit einem Skalierungsverhalten von $N_{occ}^3 N_{virt}^4$ verbunden. Dies ermöglicht Berechnungen von Systemen im Bereich von 20 Atomen [75] und stellt einen guten Kompromiß aus Rechenaufwand und Genauigkeit der Ergebnisse dar. Zahlreiche Untersuchungen belegen die Leistungsfähigkeit der CCSD(T)-Methode [11, 13, 14].

Das CC3-Verfahren

Eine andere Möglichkeit zur Näherung der Dreifachamplitudeneffekte ergibt sich über eine Klassifizierung der Terme in den T_3 -Amplitudengleichungen (Gl. 2.72) nach deren Ordnung in der Störungstheorie. Die Vernachlässigung von Beiträgen höherer Ordnung führt zu einer Reihe von Näherungen des CCSDT-Verfahrens. Zu diesen Näherungsverfahren gehören die von Bartlett et. al. entwickelten CCSDT-n-Methoden [71, 72] sowie das von Jørgensen et. al. konzipierte CC3-Verfahren [74].

Bei letzterer Methode werden die CCSDT-Dreifachamplitudengleichungen auf die Terme zweiter Ordnung beschränkt. Die Bestimmungsgleichungen der T_3 -Amplituden enthalten dann nur Terme mit Kommutatoren von \hat{H} , \hat{T}_1 und \hat{T}_2 , wobei letztere nur linear auftreten. Im Gegensatz zu den CCSDT-n-Methoden werden die T_1 -Amplituden im CC3-Verfahren nicht wie in der MP-Störungstheorie als Größen erster, sondern als Größen nullter Ordnung klassifiziert, was sich aus der Konzeption dieses Verfahrens zur Berechnung dynamischer Eigenschaften ergibt. Die CC3-Dreifachamplitudengleichungen ergeben sich damit wie folgt:

$$\begin{aligned}
 0 &= \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [\hat{H}_0, \hat{T}_3] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [\hat{H}, \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_1] \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \frac{1}{6} \langle \Psi_{ijk}^{abc} | [[[[\hat{H}, \hat{T}_1] \hat{T}_1] \hat{T}_1] \hat{T}_2] | \Psi_0 \rangle \quad . \quad (2.84)
 \end{aligned}$$

Das CC3-Verfahren skaliert wie das CCSD(T)-Verfahren mit N^7 . Die Lösung der T_3 -Amplitudengleichungen erfolgt jedoch wie beim CCSDT-Verfahren iterativ. Vor allem bei der hochgenauen Berechnung von frequenzabhängigen Eigenschaften und Anregungsenergien hat sich das CC3-Verfahren in den letzten Jahren bewährt [76–78].

2.3 Theorie analytischer Ableitungen

Wie bereits in Abschnitt 2.1 für die chemischen Verschiebungen und Spin-Spin-Kopplungskonstanten beschrieben, lassen sich viele molekulare Eigenschaften als entsprechende Ableitungen der elektronischen Energie formulieren [15]. Zu deren Berechnung im Rahmen quantenchemischer Methoden bieten sich folgende Möglichkeiten. So können Ableitungen beispielsweise mittels

finiter Differenzen numerisch bestimmt werden. Für die numerische Ableitung der Energie nach einem Parameter x ergibt sich :

$$\frac{dE}{dx} \simeq \frac{E(+\Delta x) - E(-\Delta x)}{2\Delta x} , \quad (2.85)$$

wobei Δx für die finite Änderung des Systems steht. Ein solches Verfahren hat den Vorteil, daß zur Bestimmung der Ableitungen allein die Berechnung einzelner Energiepunkte nötig ist. Numerische Ableitungen sind aufgrund dessen mit minimalem Implementierungsaufwand, durch die Anzahl der benötigten Energieberechnungen jedoch auch mit einem hohen Rechenaufwand verbunden. Desweiteren ist die Bestimmung der Ableitungen mittels finiter Differenzen mit numerischen Fehlern behaftet, sodaß vor allem höhere Ableitungen nur mit begrenzter Genauigkeit erhalten werden können [15]. Eine Alternative dazu sind analytische Ableitungen, wobei das Aufstellen und Implementieren der analytischen Ausdrücke hier vor allem bei höheren Ableitungen aufgrund der Komplexität der Gleichungen das Hauptproblem darstellt. Da die Vorteile hinsichtlich Effizienz und Genauigkeit gegenüber den numerischen Ableitungen überwiegen, gehört die Berechnung analytischer Gradienten und zweiter Ableitungen zu den Standardverfahren der Quantenchemie [15, 79]. Ansätze, bei denen zur Bestimmung von molekularen Eigenschaften analytische mit numerischen Verfahren kombiniert werden, finden häufig zur Bestimmung höherer Ableitungen Verwendung (siehe auch Anhang A.2).

Die grundlegenden Prinzipien bei der Berechnung analytischer Ableitungen im Rahmen quantenchemischer Verfahren sollen im Folgenden am Beispiel der HF-SCF- und Coupled-Cluster-Gradienten erläutert werden.

Wird der Ausdruck der elektronischen Energie nach einem Parameter x abgeleitet, so wird der Gradient über die partiellen Ableitungen der explizit und implizit x -abhängigen Parameter der Energie:

$$E = E(x, c(x)) \quad (2.86)$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial E}{\partial c(x)} \frac{\partial c(x)}{\partial x} . \quad (2.87)$$

Die explizit x -abhängigen Terme ergeben sich aus der Abhängigkeit des des Hamiltonoperators und der AO-Basisfunktionen von x . Der zweite Term enthält die Ableitungen der Koeffizienten der Wellenfunktion nach x , dies sind z.B. die MO-Koeffizienten der Hartree-Fock-Methode oder die Amplituden des Coupled-Cluster-Verfahrens. Für variationelle Verfahren, wie bei-

spielsweise das HF-Verfahren gilt

$$\frac{\partial E}{\partial c(x)} = 0 \quad , \quad (2.88)$$

da für diese die Energie hinsichtlich der Änderung der Wellenfunktionsparameter minimiert ist (siehe Abschnitt 2.2.1).

Zur Bestimmung des HF-Gradienten wird der Energieausdruck aus Gleichung 2.43 nach einem Parameter x abgeleitet. Dabei ergeben sich neben den partiellen Ableitungen der Integrale auch Ableitungen der Dichtematrizen, welche die MO-Koeffizienten enthalten. Bei der Berechnung der HF-Gradienten lassen sich die Terme, die Ableitungen der MO-Koeffizienten enthalten über Ableitungen der Überlappintegrale ausdrücken, der HF-Gradient läßt sich dann wie folgt formulieren [15]:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dx} = & \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} P_{\mu\nu} P_{\rho\sigma} \left(\frac{\partial \langle \mu\sigma | \nu\rho \rangle}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial \langle \mu\sigma | \rho\nu \rangle}{\partial x} \right) \\ & - \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} \quad , \end{aligned} \quad (2.89)$$

mit der energiegewichteten Dichtematrix

$$W_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i}^* \epsilon_i c_{\nu i} \quad . \quad (2.90)$$

Dieser Ausdruck enthält nur Ableitungen der Integrale über Atomorbitalfunktionen. Die Berechnung dieser Beiträge erweist sich als unproblematisch und wird durch entsprechende Integralableitungsprogramme geleistet [43]. Für nichtvariationelle Wellenfunktionen gilt die Bedingung 2.88 nicht. Zur Bestimmung des Gradienten ist prinzipiell die Ableitung der Wellenfunktionsparameter nach x nötig. Ein Beispiel dafür ist die Ableitung der Coupled-Cluster-Energie aus Gleichung 2.59, für diese ergibt sich

$$\frac{dE}{dx} = \langle \Psi_0 | e^{-\hat{T}} \frac{d\hat{H}}{dx} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \left[e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}, \frac{d\hat{T}}{dx} \right] | \Psi_0 \rangle \quad , \quad (2.91)$$

mit den Gleichungen für die gestörten Amplituden (in Analogie zu den Amplitudengleichungen 2.60)

$$0 = \langle \Psi_{ij..}^{ab..} | e^{-\hat{T}} \frac{d\hat{H}}{dx} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_{ij..}^{ab..} | \left[e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}, \frac{d\hat{T}}{dx} \right] | \Psi_0 \rangle \quad . \quad (2.92)$$

Da in Coupled-Cluster-Berechnungen das Lösen der Amplitudengleichungen der zeitbestimmende Schritt ist und die Berechnung von Gl. 2.92 mit vergleichbarem Aufwand verbunden ist, wäre ein solcher Ansatz ähnlich aufwändig wie eine numerische Differentiation.

Wird der Gradient als gestörte Energie erster Ordnung angesehen, kommt die Berechnung der abgeleiteten Amplituden der Bestimmung der Wellenfunktion erster Ordnung gleich. Laut der Wignerschen $(2n+1)$ -Regel der Störungstheorie [80] sollte die Bestimmung von Eigenschaften erster Ordnung jedoch mittels der Wellenfunktion nullter Ordnung möglich sein. Für die Gradiententheorie bedeutet dies, daß die Bestimmung der gestörten Wellenfunktion (mittels Gl. 2.92) zur Berechnung der ersten Ableitung der Energie nicht notwendig ist.

In der Tat lassen sich die Ableitungen der Amplituden aus Gl. 2.92 durch Größen, die nur Integralableitungen enthalten, ausdrücken [81]. Durch Einführung einer Größe Λ , die analog zu den Coupled-Cluster-Amplituden (Gl. 2.54) als Abregungsoperator definiert ist

$$\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2 + \dots \quad (2.93)$$

$$\Lambda_i = \sum_n \left(\frac{1}{n!} \right)^2 \sum_{ij.. ab..}^n \lambda_{ab..}^{ij..} \hat{a}_i^+ \hat{a}_a \hat{a}_j^+ \hat{a}_b \dots, \quad (2.94)$$

läßt sich der Coupled-Cluster-Gradient wie folgt formulieren:

$$\frac{dE}{dx} = \langle \Psi_0 | (1 + \Lambda) e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.95)$$

Die Bestimmungsgleichungen für die Parameter Λ lauten :

$$\langle \Psi_0 | \Lambda | \Psi_{ab..}^{ij..} \rangle \langle \Psi_{ab..}^{ij..} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_{ab..}^{ij..} \rangle = - \langle \Psi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_{ab..}^{ij..} \rangle. \quad (2.96)$$

So ergibt sich für den Gradient ein Ausdruck, dessen Berechnung anstatt der Bestimmung der Ableitungen der Amplituden nur das Lösen eines lineares Gleichungssystems (Gleichung 2.96) zur Bestimmung der Parameter Λ erfordert.

Die in $\partial \hat{H} / \partial x$ enthaltenen Ableitungen der MO-Koeffizienten lassen sich in analoger Weise über die Lösung eines Gleichungssystems, den sogenannten Z-Vektor Gleichungen, ausdrücken [82, 83]. Der Gradientenausdruck lautet dann

$$\frac{dE}{dx} = \langle \Psi_0 | (1 + \Lambda) e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}'}{\partial x} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle + \sum_{ai} Z_{ai} \frac{\partial f_{ai}}{\partial x} + \sum_{pq} I_{pq} \left(\sum_{\mu\nu} c_{\mu p} \frac{S_{\mu\nu}}{\partial x} c_{\nu q}^* \right), \quad (2.97)$$

Dabei stehen I_{ps} für die effektive energiegewichtete Dichtematrix und Z_{ai} für den von Handy und Schaefer als Z-Vektor eingeführten Multiplikator [82], wobei der Term $\partial\hat{H}'/\partial x$ nur Ableitungen über die AO-Integrale enthält. Wird dieser Ausdruck ausformuliert und nach den unterschiedlichen Integralableitungen geordnet, so erhält man in Analogie zu Gl. 2.89 den Gradientenausdruck :

$$\frac{dE}{dx} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \Gamma_{\mu\nu\rho\sigma} \frac{\partial \langle \mu\nu | \sigma\rho \rangle}{\partial x} + \sum_{\mu\nu} I_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} . \quad (2.98)$$

Dieser enthält nur Ableitungen der Ein- und Zweielektronenintegralen sowie der Überlappintegrale und die entsprechenden effektiven Ein- und Zweiteilchen-Dichtematrizen $D_{\mu\nu}$ und $\Gamma_{\mu\nu\rho\sigma}$ sowie die effektive energiegewichtete Dichtematrix $I_{\mu\nu}$. In der Literatur sind analoge Formulierungen für die Gradientenausdrücke der gängigen Methoden der Quantenchemie, beispielsweise der CI- [84, 85], MP2- [86], MCSCF- [87, 88] und der Coupled-Cluster-Theorie [89], dokumentiert.

Die Berechnung der zweiten Ableitung erfolgt analog durch Ableitung der Gradientenausdrücke. Implementierungen der analytischen zweiten Ableitungen sind ebenfalls für nahezu alle gängigen quantenchemischen Verfahren verfügbar [15, 43]

2.4 Rotations- und Schwingungseffekte

Während Näherungslösungen der elektronischen Schrödingergleichung bereits in Kapitel 2.2 erläutert wurden, soll in diesem Abschnitt eine Möglichkeit beschrieben werden, Schwingungs- und Rotationskorrekturen für molekulare Eigenschaften zu berechnen.

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung (Gl. 2.24) wird das Potential, in dem sich die Kerne bewegen, aus der Summe der elektronischen Energie und der Kern-Kern Abstoßung (Gl. 2.27) erhalten. Die Gleichgewichtsgeometrie des Systems \mathbf{r}_e wird mit dem Minimum der Born-Oppenheimer-Potentialfläche $E(\mathbf{r})$ identifiziert.

Die einfachste Näherung zur Beschreibung der Schwingungsfreiheitsgrade eines Moleküls ist die harmonische Näherung, welche auf einer Taylor-Reihenentwicklung der Potentialfläche um \mathbf{r}_e , die nach dem quadratischen Glied abgebrochen wird, beruht. Somit läßt sich der Hamiltonoperator zur Beschreibung der Schwingungsfreiheitsgrade als harmonischem Oszillator aufstellen. Eine Normalkoordinatenanalyse an der Gleichgewichtsgeometrie liefert über die Bestimmung der Kraftkonstanten g_r als zweite Ableitung der Energie eine genäherte Beschreibung der Schwingungsfreiheitsgrade q_r des Moleküls

als separierte harmonische Oszillatoren mit der jeweiligen reduzierten Masse m_r , der Schwingungsquantenzahl v_r und der Frequenz ω_r .

$$\hat{H}_{vib}^{(0)} = -\frac{1}{2} \sum_r \frac{\hbar^2}{m_r} \nabla_r^2 + g_r \frac{1}{2} q_r^2 \quad (2.99)$$

$$E_{v_r}^{(0)} = \hbar\omega_r \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \quad (2.100)$$

Zur Beschreibung der Rotationsfreiheitsgrade wird das Molekül in einfachster Näherung als starrer Rotator angesehen. Der Hamiltonoperator des starren Rotators lautet:

$$\hat{H}_{rot} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{J_{\alpha}^2}{I_{\alpha}} \quad (2.101)$$

Dabei steht J für den Drehimpulsoperator und I_{α} für das Trägheitsmoment entlang der Hauptträgheitsachse α . Der Ausdruck für die Energieeigenwerte ergibt sich - je nach Symmetrie des Moleküls - als Lösungen des symmetrischen oder asymmetrischen Kreisels [38], wobei die Trägheitsmomente I_{α} aus der Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls berechnet werden.

Aus den Eigenwerten aus Gl. 2.100 geht hervor, daß aufgrund der Nullpunktschwingung die Beschreibung eines Moleküls im Rahmen der harmonischer Oszillator - starrer Rotator-Näherung selbst bei 0 K ($E_{vib}^{(0)}(0K) = 1/2 \hbar\omega_r$) eine Berücksichtigung der Molekülschwingung erfordert. Der niedrigste Eigenwert des starren Rotators ist stets Null, sodaß keine Nullpunktsrotation existiert. Die Berücksichtigung von Rotationseffekten ist somit erst bei endlichen Temperaturen notwendig. Bei der Berechnung molekularer Eigenschaften an der r_e -Geometrie werden diese Effekte vernachlässigt, wird jedoch eine quantitative Beschreibung des Systems angestrebt, so ist die Berechnung dieser Effekte erforderlich. So haben Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt, daß die Berechnung von Schwingungseffekten z.B. bei der quantitativen Bestimmung von Rotationskonstanten eine wichtige Rolle spielen [90–94]. Auch eine exakte Beschreibung dieser Effekte ist möglich, in der Praxis aber für mehr als zweiatomige Moleküle kaum anwendbar [37]. Im Folgenden soll eine störungstheoretische Näherung dieser Effekte beschrieben werden, welche die Berechnung der Schwingungseffekte von größeren Systemen ermöglicht.

2.4.1 Berechnung von Nullpunkts-Schwingungskorrekturen zu Moleküleigenschaften

Ein Ansatz zur Berechnung der Nullpunktsschwingungskorrektur von molekularen Eigenschaften liefert eine Taylorentwicklung der Eigenschaft, hier als

f bezeichnet, um die Minimumsgeometrie r_e

$$\langle f \rangle = f_e + \sum_r \left(\frac{\partial f}{\partial Q_r} \right)_{Q=0} \langle Q_r \rangle + \frac{1}{2} \sum_{r,s} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Q_r \partial Q_s} \right)_{Q=0} \langle Q_r Q_s \rangle + \dots \quad (2.102)$$

Die einzelnen Korrekturen zum Wert der an der r_e -Geometrie berechneten Größe f_e ergeben sich aus Ableitungen der Eigenschaft nach den Normalkoordinaten Q und den schwingungsgemittelten Erwartungswerten der Auslenkung der Normalkoordinaten $\langle Q \rangle$ in der entsprechenden Potenz.

Um eine Näherung der Nullpunktsschwingungseffekte zu erhalten, deren Berechnung auch für größere Moleküle mit einer Anzahl von Freiheitsgraden praktikabel ist, wird die Entwicklung aus Gl. 2.102 nach dem zweiten Glied abgebrochen. Die Erwartungswerte der Auslenkung des Oszillators werden dann im Rahmen einer Störungsentwicklung berechnet.

In nullter Ordnung des Potentials, der harmonischen Näherung (Gl. 2.99), erhält man

$$\langle Q_r \rangle = 0 \quad (2.103)$$

$$\langle Q_r Q_s \rangle = \frac{\hbar}{4\omega_r} \delta_{rs} \quad (2.104)$$

Im Rahmen einer Störungsentwicklung mit dem Hamiltonoperator nullter Ordnung aus Gl.2.99 und dem Störoperator

$$H_{vib}^{(1)} = \frac{1}{6} \sum_{rst} \phi_{rst} Q_r Q_s Q_t \quad (2.105)$$

ergibt sich für die Erwartungswerte in erster Ordnung

$$\langle Q_r \rangle = -\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_r^3}} \sum_s \phi_{rss} \quad (2.106)$$

$$\langle Q_r Q_s \rangle = 0 \quad (2.107)$$

wobei ϕ_{rss} die kubischen Kraftkonstanten des Systems darstellen. Es ergibt sich also in zweiter Ordnung für die Nullpunktsschwingungskorrektur

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &\simeq f_e \\ &- \sum_r \left(\frac{\partial f}{\partial Q_r} \right)_{f_e} \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_r^3}} \sum_s \phi_{rss} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{r,s} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Q_r \partial Q_s} \right)_{f_e} \frac{\hbar}{4\omega_r} \end{aligned} \quad (2.108)$$

Eine Kenntnis der harmonischen und kubischen Kraftkonstanten sowie der linearen und quadratischen Änderung der Eigenschaft bei Auslenkung in Q ermöglicht demzufolge die Berechnung der Nullpunktsschwingungskorrektur der Eigenschaft f bis in zweiter Ordnung.

Rechenintensivster Schritt ist hier die Bestimmung der kubischen Kraftkonstanten, der dritten Ableitung der Energie nach Auslenkung der Normalkoordinaten. Der Vorteil dieser Methode ist vor allem, daß keine vollständige Potentialhyperfläche zur Berechnung der Schwingungs- und Temperaturkorrektur notwendig ist und dieses Verfahren somit auf größere Moleküle angewendet werden kann.

2.4.2 Berechnung von Temperatureffekten

Die Tatsache, daß alle Messungen bei endlicher Temperatur durchgeführt werden, legt eine Erweiterung des im vorigen Abschnitt vorgestellten Modells nahe. Eine Analyse der Besetzungszahlen von Rotations- und Schwingungszuständen bei ~ 300 K, zeigt, daß nur die Rotationszustände nennenswert besetzt sind. Der Hauptanteil der Temperaturkorrektur kommt somit aufgrund der Rotation der Moleküle zustande.

Zur Berücksichtigung dieser Effekte ist eine Ergänzung des Störoperator aus Gl. 2.105 um Terme notwendig, welche die Kopplung von Rotation und Schwingung und somit den Einfluß der Rotation auf $\langle Q \rangle$ und $\langle Q^2 \rangle$ in Gl. 2.102 beschreiben. In erster Ordnung ergibt sich für den Störoperator bei Berücksichtigung aller Schwingungs-Rotationsterme, die linear in den Normalkoordinaten auftauchen :

$$H_{rot}^{(1)} = -\hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{\pi_{\alpha} J_{\alpha}}{I_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_r Q_r \sum_{\alpha\beta} \frac{a_r^{\alpha\beta}}{I_{\alpha} I_{\beta}} J_{\alpha} J_{\beta} \quad , \quad (2.109)$$

wobei $a_r^{\alpha\beta}$ für die Ableitung der Trägheitsmomente I_{α} und I_{β} nach der Normalkoordinate Q_r steht. Wird der Störoperator aus Gl. 2.105 um die Terme aus Gleichung 2.109 erweitert und damit die Beiträge zu $\langle Q \rangle$ und $\langle Q^2 \rangle$ berechnet, ergibt sich für die schwingungs- und rotationsgemittelte Eigen-

schaft :

$$\begin{aligned}
 \langle f \rangle &\simeq f_e \\
 &- \sum_r \left(\frac{\partial f}{\partial Q_r} \right)_{f_e} \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_r^3}} \left\{ \sum_s \phi_{rss} \frac{E_{v_s}^{(0)}}{\hbar\omega_s} + \sum_\alpha \frac{a_r^{\alpha\alpha}}{I_\alpha} E_{l_\alpha}^{(0)} \right\} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_r \frac{\hbar}{4\omega_r} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Q_r^2} \right)_{f_e} \frac{E_{v_s}^{(0)}}{\hbar\omega_r} . \quad (2.110)
 \end{aligned}$$

Dabei wurden in den einzelnen Termen die Energien des harmonischen Oszillators $E_{v_s}^{(0)}$ und starren Rotators $E_{l_\alpha}^{(0)}$ zusammengefaßt. Im Fall von $T=0$ K reduziert sich Gleichung 2.110 auf Gl. 2.108. Desweiteren ist zu bemerken, daß der Coriolis-Term (der erste Term in Gl. 2.109) keinen Beitrag zur Schwingungs-Rotationskorrektur liefert.

Um von der Schwingungs-Rotationskorrektur zur Temperaturkorrektur zu gelangen, muß im nächsten Schritt die Temperaturmittelung über die Schwingungs- und Rotationsniveaus bei gegebener Temperatur durchgeführt werden. Für die Rotationsenergie ergibt sich nach dem Gleichverteilungssatz

$$E_{rot,\alpha} = \frac{1}{2} k T . \quad (2.111)$$

Für die Temperaturmittelung der Schwingungsenergie ergibt sich

$$\begin{aligned}
 E_{vib} &= \hbar\omega_r \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega_r/kT) - 1} \right) \\
 &= \frac{1}{2} \hbar\omega_r \coth \left(\frac{\hbar\omega_r}{2kT} \right) . \quad (2.112)
 \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der gemittelten Werte für Oszillator und Rotator in Gl. 2.110 erhält man analog zur Nullpunktsschwingungsmittelung aus Gl. 2.108 einen Ausdruck für die schwingungs-rotationsgemittelte Eigenschaft bei der Temperatur T:

$$\begin{aligned}
 f &= f_e - \frac{1}{4} \sum_r \left(\frac{\partial f}{\partial Q_r} \right)_{f_e} \sum_s \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_r^3}} \phi_{rss} \coth \left(\frac{\hbar\omega_r}{2kT} \right) \\
 &\quad + \frac{1}{4} \sum_r \frac{\hbar}{4\omega_r} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Q_r^2} \right)_{f_e} \coth \left(\frac{\hbar\omega_r}{2kT} \right) \\
 &\quad + \frac{1}{2} kT \sum_r \left(\frac{\partial f}{\partial Q_r} \right)_{f_e} \sum_\alpha \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_r^3}} \frac{a_r^{(\alpha\alpha)}}{I_\alpha} , \quad (2.113)
 \end{aligned}$$

wobei sich der letzte Term durch die Temperaturmittelung über die Rotationseffekte ergibt.

Im Rahmen dieser Näherungen ist die Berechnung der Temperaturkorrektur ausgehend von der Berechnung der Nullpunktsschwingungseffekten ohne großen Mehraufwand möglich, da zusätzlich zu den Größen aus Gl. 2.108 lediglich die Ableitungen der Trägheitsmomente des Moleküls nach den Normalkoordinaten bestimmt werden müssen.

Details zur Implementierung der Nullpunktsschwingungs- und Temperaturkorrektur finden sich in Anhang A.2.

Kapitel 3

Quantitative Vorhersage von ^{13}C -NMR-Verschiebungen

Die quantitative Vorhersage von ^{13}C -Verschiebungen stellt eine Herausforderung für die modernen Methoden der theoretischen Chemie dar. Typische ^{13}C -NMR Verschiebungen decken einen Bereich von über 200 ppm ab. Während Hartree-Fock-Berechnungen Fehler von 5-10 ppm oder mehr aufweisen [95], können die Ergebnisse im Rahmen korrelierter Methoden erheblich verbessert werden [95–97]. Dennoch ist eine Genauigkeit von 1-2 ppm im Rahmen einer systematischen Studie noch nicht erreicht.

Um zu einer Aussage zu gelangen, mit welcher Genauigkeit ^{13}C -Verschiebungen mit den Standardmethoden der Quantenchemie vorhergesagt werden können, sollen folgende Punkte untersucht werden :

- Wie groß ist die Bedeutung der Korrelationseffekte bei der Berechnung der ^{13}C -Verschiebungen ?
- Wie hoch sind die Anforderungen an die Atomorbitalbasis bei der Berechnung der ^{13}C -Verschiebungen ?
- Wie groß sind die Einflüsse der verwendeten Gleichgewichtsgeometrie auf die ^{13}C -Verschiebungen ?
- Ist die Berücksichtigung von Nullpunktsschwingungseffekten notwendig ?

In den ersten Abschnitten werden zunächst die Resultate unterschiedlicher Berechnungen untereinander verglichen, wobei die Untersuchung der Konvergenz der Ergebnisse im Rahmen der verwendeten Näherungen (Basis-satz, quantenchemische Methode usw.) im Vordergrund steht. Im letzten

Abschnitt soll die Qualität der Ergebnisse im Vergleich mit experimentellen Zahlen bewertet werden.

Als Testsatz für die Berechnungen der ^{13}C chemischen Verschiebungen wurden 16 kleine, organische Verbindungen mit unterschiedlichsten Bindungsverhältnissen gewählt. Die experimentellen Gasphasen- ^{13}C -Verschiebungen wurden bei einer Temperatur von 300 K bestimmt, wobei Messungen bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt und die Ergebnisse auf einen Druck von 0 bar extrapoliert wurden [98].

3.1 Einfluß der Elektronenkorrelation

Um Aufschluß darüber zu erhalten, wie groß der Einfluß der Korrelationseffekte auf die ^{13}C -Verschiebungen ist, wurden folgende Methoden untersucht:

- Die Hartree-Fock-Methode (GIAO-HF-SCF [20,21,99]) als unkorrelierte Referenz.
- Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (GIAO-MP2 [95])
- Die Coupled-Cluster-Singles-Doubles Methode (GIAO-CCSD [97])
- Die Coupled-Cluster-Singles-Doubles Methode mit störungstheoretischer Behandlung der Dreifachanregungseffekten (GIAO-CCSD(T) [100]).
- Dichtefunktionalmethoden [101,102] mit unterschiedlichen Funktionalen zur Beschreibung der Korrelationseffekte (BP86 [103,104] und B3LYP [103,105,106]).

Die Untersuchung der Korrelationseffekte gliedert sich in zwei Abschnitte, wobei zunächst die Ergebnisse der konventionellen *ab-initio* Methoden (HF, MP2, CCSD, CCSD(T)) behandelt werden. Die Diskussion der Ergebnisse der Dichtefunktionalmethoden (Funktionale BP86 und B3LYP) wird am Ende des Kapitels separat durchgeführt.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. In Abbildung 3.1 ist die Differenz der berechneten ^{13}C -Verschiebungen zu den CCSD(T) Ergebnissen aufgetragen.

Tabelle 3.1: Einfluß der Elektronenkorrelation : Absolute ^{13}C chemische Verschiebungen in ppm.

Molekül ^{a)}	HF-SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)	BP86	B3LYP
CH ₄	195.1	201.0	198.7	199.0	190.1	195.1
C ₂ H ₆	183.4	187.4	185.9	185.9	173.7	172.9
C ₂ H ₄	59.5	71.0	71.0	72.7	50.4	48.4
C ₂ H ₂	114.2	123.5	122.0	123.5	108.1	106.6
CH ₃ F	125.7	122.9	124.9	124.2	107.0	107.7
CH ₃ OH	143.9	142.4	143.8	143.2	127.1	127.5
CH ₃ NH ₂	163.4	164.6	164.6	164.2	149.8	149.6
CH ₃ CN	191.1	193.9	192.3	192.1	180.7	180.7
CH ₃ CHO	161.9	162.6	162.8	162.3	147.6	147.6
CH ₃ COCH ₃	163.4	164.5	164.4	164.1	150.5	150.4
CO	-27.9	11.7	1.4	6.3	-12.9	-20.6
CO ₂	48.5	63.7	57.9	60.7	52.5	47.3
CH ₃ CHO	-13.8	2.3	0.2	2.2	-24.6	-27.4
CH ₃ COCH ₃	-21.7	-5.0	-7.4	-5.2	-30.2	-34.3
HCN	69.7	87.9	84.6	86.9	71.9	68.5
CH ₃ CN	62.4	77.1	76.2	78.2	62.7	59.0
CH ₂ CCH ₂	113.8	120.8	119.2	120.1	106.1	104.4
CH ₂ CCH ₂	-44.5	-26.1	-23.4	-21.0	-44.8	-51.9
CF ₄	80.7	66.1	70.6	68.3	46.0	48.6
CH ₂ O	-7.5	7.8	6.4	8.1	-23.2	-23.9

^{a)} Die chemischen Verschiebungen wurden mit dem QZ2p-Basissatz berechnet (siehe Abschnitt 3.2), die Geometrien auf CCSD(T)/cc-pVTZ Niveau optimiert (s. Abschnitt 3.3)

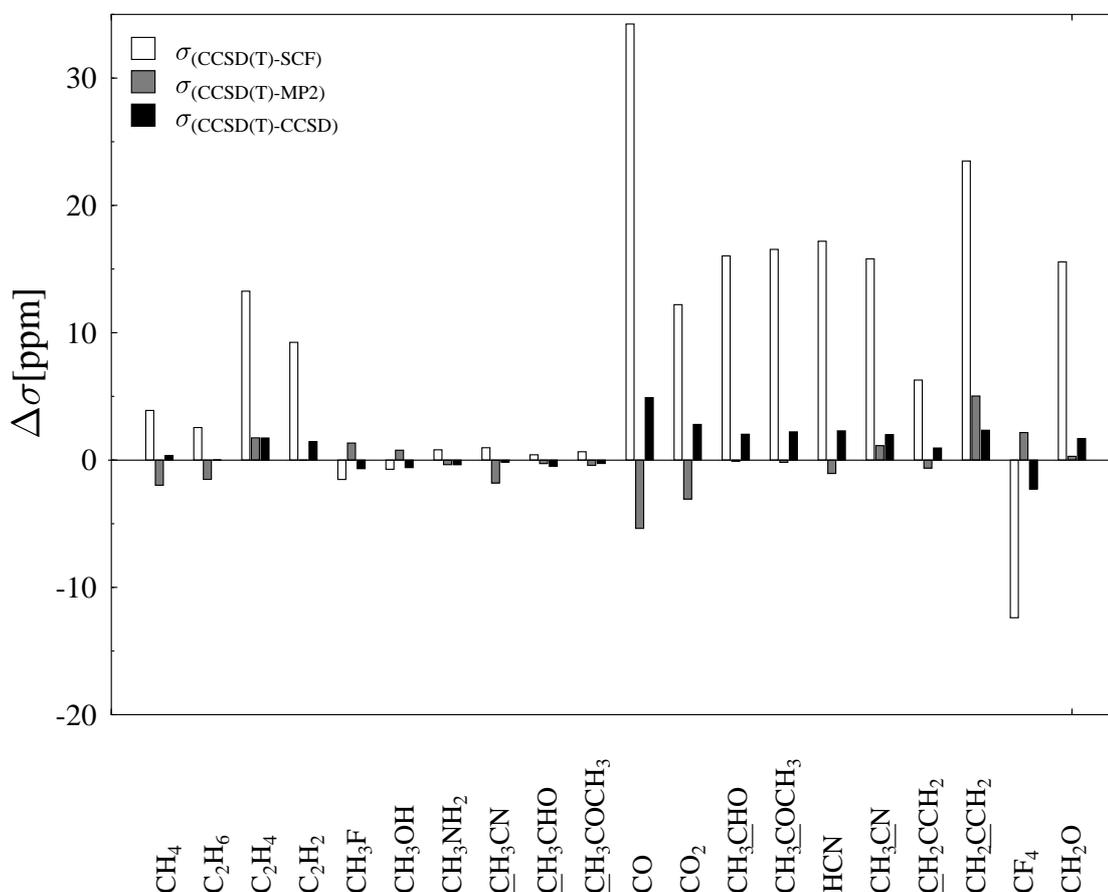


Abbildung 3.1: Einfluß der Elektronenkorrelation : Differenz der ^{13}C Verschiebungen der *ab – initio* Methoden zum CCSD(T) Ergebnis.

Bei Betrachtung der Ergebnisse in Abbildung 3.1 zeigt sich, daß die Korrelationseffekte teilweise über 30 ppm und im Mittel ca. 10 ppm betragen. Als besonders problematisch erweisen sich dabei die Verschiebungen von Kohlenstoffatomen mit Mehrfachbindungen (in der rechten Hälfte von Abbildung 3.1) wie beispielsweise in CO oder CH_2CCH_2 .

Bei den MP2-Rechnungen liegen die Abweichungen von den CCSD(T)-Ergebnissen im Bereich von weniger als 5 ppm. Der Vergleich mit den CCSD-Ergebnissen zeigt ein typisches Verhalten bei der Beschreibung der Korrelationseffekte : Während diese im MP2-Verfahren oft überschätzt werden [97, 100], ist bei den Ergebnissen der CCSD-Rechnungen häufig eine Unterschätzung der Korrelationseffekte im Vergleich zu den CCSD(T)-Werten zu beobachten. Den Abweichungen der CCSD-Ergebnisse von denen der CCSD(T)-Methode kann die Bedeutung der Dreifachanregungseffekte entnommen werden. Diese

liefern Beiträge von bis zu 3 ppm, der Fehler in der Beschreibung der Korrelationseffekte kann somit im Rahmen der CCSD(T)-Methode auf 1-2 ppm abgeschätzt werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Berücksichtigung der Korrelationseffekte bei der Berechnung der ^{13}C -Verschiebungen von großer Bedeutung ist, und daß im Rahmen der CCSD(T)-Methode Ergebnisse mit Fehlern von etwa ein bis zwei ppm erhalten werden.

Da sich die Dichtefunktionaltheorie in den letzten Jahren zu einer der Standardmethoden in der theoretischen Chemie entwickelt hat [7], liegt eine Untersuchung der auf DFT-Niveau berechneten ^{13}C -Verschiebungen im Rahmen dieser Studie nahe. Zur Beurteilung der Genauigkeit der Verschiebungen aus unterschiedlichen DFT Rechnungen wurden diese unter Verwendung BP86 und des B3LYP Funktionals berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.2 zusammen mit den der HF-SCF-Rechnungen analog Abb. 3.1 als Differenz zu den CCSD(T)-Ergebnissen aufgetragen.

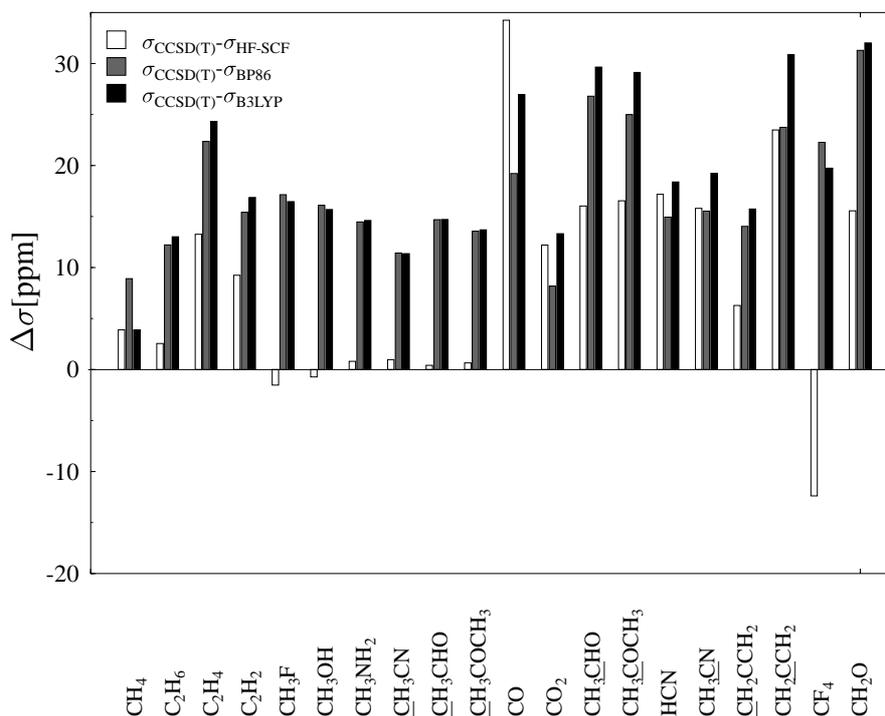


Abbildung 3.2: Einfluß der Elektronenkorrelation : Differenz der ^{13}C -Verschiebungen der DFT-Methoden zum CCSD(T)-Ergebnis.

Es zeigt sich, daß die DFT-Ergebnisse unabhängig vom Funktional kaum Verbesserungen gegenüber den HF-SCF-Werten liefern. Die Abweichungen zu den Ergebnissen der CCSD(T)-Rechnungen weisen dabei allerdings im Gegensatz zu den HF-SCF-Ergebnissen eine stete Unterschätzung der Verschiebungen auf.

3.2 Einfluß der Atomorbitalbasis

Um Aufschluß über die Basissatzkonvergenz bei der Berechnung der chemischen Verschiebungen zu erhalten, wurden GIAO-CCSD(T)-Rechnungen mit dem QZ2p- und PZ3d2f-Basissatz (siehe Tabelle 3.3) durchgeführt. Die Verwendung von kleineren Basissätzen wurde nicht in Betracht gezogen, da vorhergehende Untersuchungen gezeigt haben, daß bei Verwendung des DZP bzw. TZ2p Basissatzes im Rahmen von MP2-Rechnungen Basissatzfehler von mehr als 10-15 ppm bzw. 3-5 ppm vorliegen [95]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt.

Tabelle 3.2: Basissatzabhängigkeit der absoluten ^{13}C -Verschiebungen in ppm.

Atom ^{a)}	QZ2p	PZ3d2f
CH ₄	199.0	199.0
C ₂ H ₆	185.9	186.0
C ₂ H ₄	72.7	71.0
C ₂ H ₂	123.5	123.3
CH ₃ F	124.2	123.1
CH ₃ OH	143.2	142.3
CH ₃ NH ₂	164.2	163.8
CH ₃ CN	192.1	192.0
CH ₃ CHO	162.3	161.8
CH ₃ COCH ₃	164.1	163.5
CO	6.3	4.1
CO ₂	60.7	61.5
CH ₃ CHO	2.2	-1.2
CH ₃ COCH ₃	-5.2	-8.6
HCN	86.9	85.9
CH ₃ CN	78.2	77.3
CH ₂ CCH ₂	120.1	119.6
CH ₂ CCH ₂	-21.0	-23.7
CF ₄	68.3	66.2
CH ₂ O	8.1	4.4

^{a)} Die chemische Verschiebungen wurden auf GIAO-CCSD(T)-Niveau berechnet, die Geometrien auf CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau optimiert (siehe Abschnitt 3.3).

Eine Diskussion genereller Aspekte der Basissatzproblematik und der Frage, warum zur Berechnung der chemischen Verschiebung nicht die sonst so erfolgreich eingesetzte Serie der "correlation-consistent" Dunning-Basissätze verwendet wurde, findet sich in Anhang A.1.

In Abbildung 3.3 ist die Differenz der ^{13}C -Verschiebungen, die unter Verwendung des PZ3d2f- und des QZ2p-Basissatzes erhalten wurden aufgetragen.

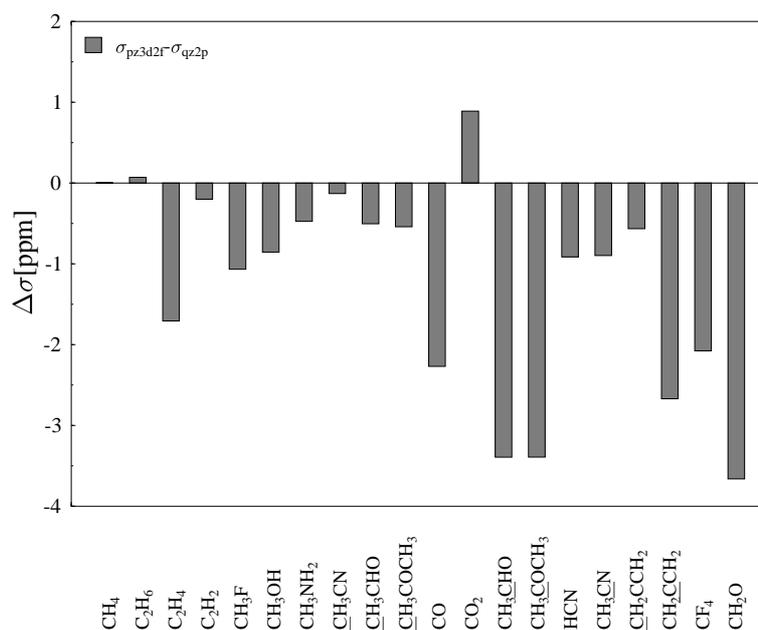


Abbildung 3.3: Basissatzabhängigkeit der ^{13}C -Verschiebungen, aufgetragen sind die Änderungen der chemischen Verschiebung bei Verwendung der QZ2p- und PZ3d2f-Basis in ppm.

Die Vergrößerung der Basis liefert in den meisten Fällen Änderungen von weniger als 2 ppm, wobei die maximalen Änderungen 3-4 ppm betragen. Dabei weisen die Verschiebungen mehrfach gebundener Kohlenstoffatome die größten Abweichungen zwischen den QZ2p- und PZ3d2f-Werten auf. Um den maximalen Basissatzfehler auf 1 ppm zu senken, ist die Verwendung einer größeren Basis als PZ3d2f notwendig, was sich aber im Rahmen korrelierter Verfahren durch den hohen Rechenaufwand als problematisch erweist (siehe hierzu auch Anhang A.1).

Allgemein liefert der QZ2p-Basissatz eine befriedigende Beschreibung der chemischen Verschiebungen, wobei eine Konvergenz bis auf zwei ppm nur bei Verwendung des "Pentuple-zeta"-Basissatzes gegeben ist.

Tabelle 3.3: Kontraktionsschema der Basissätze zur Berechnung der chemischen Verschiebungen und Gleichgewichtsgeometrien

	C,N,O,F	H	Ref.
TZ2p :	(9s5p2d/5s3p2d)	(5s2p/3s2p)	[95, 107, 108]
QZ2p :	(11s7p2d/6s4p2d)	(6s2p/3s2p)	[95, 107, 108]
PZ3d2f :	(13s8p3d2f/8s5p3d2f)	(8s3p2d/5s3p2d)	[95, 107, 108]
cc-pVTZ:	(10s5p2d1f/4s3p2d1f)	(5s2p1d/3s2p1d)	[109]
cc-pVQZ:	(12s6p3d2f1g/5s4p3d2f1g)	(6s3p2d1f/4s3p2d1f)	[109]

3.3 Einfluß der Gleichgewichtsgeometrie

Geometrieoptimierungen im Rahmen quantenchemischer Verfahren unter Verwendung von korrelierten Methoden haben sich zu einer Standardmethode zur Strukturbestimmung entwickelt [9,15]. So haben Untersuchungen gezeigt, daß der Fehler von Geometrieoptimierungen auf CCSD(T) Niveau für Bindungslängen und -Winkel unter Verwendung des cc-pVTZ Basissatzes im Mittel weniger als 0.003 Å und wenigen Zehntel Grad beträgt [14].

Bei der Berechnung der chemischen Verschiebungen stellt sich die Frage, wie empfindlich die Ergebnisse gegenüber der Wahl der Gleichgewichtsgeometrie sind und auf welchem Niveau diese optimiert werden muß, um Fehler in den berechneten Eigenschaften zu minimieren.

Um die indirekten Einflüsse der Parameter der Geometrieoptimierung auf die chemischen Verschiebungen zu untersuchen, wurden diese mit Gleichgewichtsgeometrien berechnet, die sowohl in Rahmen unterschiedlicher Methoden als auch mit unterschiedlichen Basissätzen optimiert wurden.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 3.4 zusammengefaßt. In Abbildung 3.4 sind die Änderung der chemischen Verschiebungen bei Verwendung der auf MP2/cc-pVTZ und CCSD(T)/cc-pVTZ Niveau optimierten Geometrien aufgetragen.

3.3. Einfluß der Gleichgewichtsgeometrie

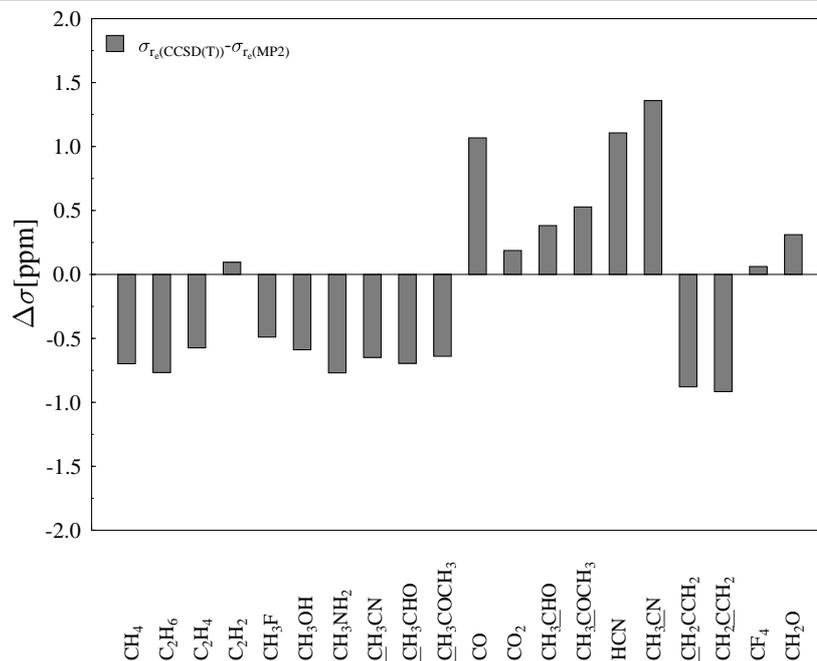


Abbildung 3.4: Differenz der chemischen Verschiebungen berechnet auf GIAO-CCSD(T)/QZ2p-Niveau (siehe Abschnitt 3.1) mit cc-pVTZ/ MP2- und CCSD(T)- Gleichgewichtsgeometrie.

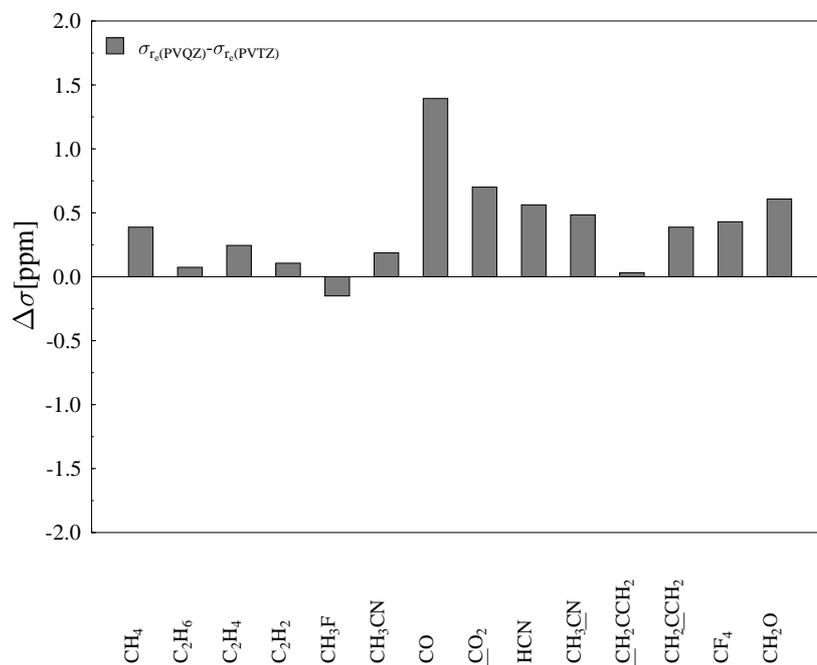


Abbildung 3.5: Differenz der chemischen Verschiebungen berechnet auf GIAO-CCSD(T)/PZ3d2f-Niveau (siehe Abschnitt 3.1) mit CCSD(T)/ cc-pVTZ- und cc-pVQZ- Gleichgewichtsgeometrie.

Tabelle 3.4: Geometrieabhängigkeit der chemischen Verschiebungen (absolute Verschiebungen in ppm).

Geometrie : chem. Versch. :	MP2/cc-pVTZ	CCSD(T)/cc-pVTZ CCSD(T)/QZ2p	CCSD(T)/cc-pVTZ CCSD(T)/PZ3d2f	CCSD(T)/cc-pVQZ
CH ₄	199.7	199.0	199.0	199.4
C ₂ H ₆	186.7	185.9	186.0	186.1
C ₂ H ₄	73.3	72.7	71.0	71.3
C ₂ H ₂	123.4	123.5	123.3	123.4
CH ₃ F	124.7	124.2	123.1	123.0
CH ₃ OH	143.8	143.2	142.3	
CH ₃ NH ₂	165.0	164.2	163.8	
CH ₃ CN	192.7	192.1	192.0	192.1
CH ₃ CHO	163.0	162.3	161.8	
CH ₃ COCH ₃	164.7	164.1	163.5	
CO	5.3	6.3	4.1	5.5
CO ₂	60.5	60.7	61.5	62.2
CH ₃ CHO	1.8	2.2	-1.2	
CH ₃ COCH ₃	-5.7	-5.2	-8.6	
HCN	85.7	86.9	85.9	86.5
CH ₃ CN	76.9	78.2	77.3	77.8
CH ₂ CCH ₂	121.0	120.1	119.6	119.6
CH ₂ CCH ₂	-20.1	-21.0	-23.7	-23.3
CF ₄	68.2	68.3	66.2	66.6
CH ₂ O	7.8	8.1	4.4	5.0

Die Änderung der chemischen Verschiebungen beträgt im Mittel ca. 0.5 ppm, die maximale Differenz ca. 1.5 ppm. So werden im Rahmen der MP2-Methode bereits Geometrien erhalten, die hinreichend genau sind, um große Fehler der chemischen Verschiebungen aufgrund einer unzureichenden Gleichgewichtsgeometrie auszuschließen. Bei Verwendung der CCSD(T)/cc-pVTZ-Strukturen läßt sich abschätzen, daß eine weitere Verbesserung der Methode zur Optimierung der Geometrie in den chemischen Verschiebungen Änderungen von weniger als einem ppm zur Folge hat.

Um bewerten zu können, ob die Geometrien auch hinsichtlich der Größe des Basissatzes hinreichend gut beschrieben sind, wurden Geometrieoptimierungen auf CCSD(T)-Niveau [73] unter Verwendung der cc-pVTZ- und cc-pVQZ-Basis [109] durchgeführt. Aufgrund des hohen Rechenaufwandes bei den Optimierungen mit dem cc-pVQZ-Basissatz wird hier nur ein reduzierten Satz von Testmolekülen betrachtet. Die berechneten Gleichgewichtsgeometrien finden sich in Tabelle 3.5.

Wie aus Abbildung 3.5 hervorgeht, bewegen sich die Änderungen der ^{13}C -Verschiebungen beim Übergang von der CCSD(T)/cc-pVTZ- zur CCSD(T)/cc-pVQZ-Gleichgewichtsgeometrie im Bereich von 0.1 bis ca. 1.5 ppm. Die mittlere Änderung ist dabei geringfügig kleiner als zwischen den Verschiebungen mit auf MP2- und CCSD(T)-Niveau optimierten Geometrien. Eine

weitere Vergrößerung der Basis liefert also im Mittel Veränderungen um ca. 0.3 ppm.

Der Vergleich der Gleichgewichtsgeometrien aus Tabelle 3.5 und den Änderungen der chemischen Verschiebungen aus Abbildung 3.4 und 3.5 zeigt, daß die Einflüsse der Geometrieoptimierung auf die chemischen Verschiebungen aufgrund von zwei Mechanismen zustandekommen.

Einerseits liegen große Änderungen der auf MP2/cc-pVTZ- und CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau optimierten Geometrien vor, für CH₃CN betragen diese beispielsweise bis zu 0.8 pm für Bindungslängen und mehr als 0.1 ° für Bindungswinkel. Die größten Differenzen zwischen den auf CCSD(T)/cc-pVTZ- und CCSD(T)/cc-pVQZ-Niveau optimierten Geometrien treten für CO und CH₃F auf und betragen 0.4 pm für Bindungslängen und 0.2° für Bindungswinkel.

Andererseits sind die chemischen Verschiebungen sehr empfindlich auf Änderungen der Geometrie. So hängt die chemische Verschiebung von CO stark von der verwendeten Geometrie ab, obwohl diese sich im Rahmen der unterschiedlichen Geometrieoptimierungen nur geringfügig (maximal 0.4 pm) ändert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Verwendung von CCSD(T)/cc-pVTZ-Geometrien ein guter Kompromiß zwischen Genauigkeit und hohem Rechenaufwand ist. Die Beschreibung der Gleichgewichtsgeometrie läßt auf diesem Niveau die Berechnung von ¹³C-Verschiebungen mit Fehlern von 1-2 ppm zu.

Tabelle 3.5: r_e -Geometrien, Bindungslängen in Å, Bindungswinkel (α) und Diederwinkel (τ) in Grad

	MP2/cc-pVTZ	CCSD(T)/cc-pVTZ	CCSD(T)/cc-pVQZ
CO			
r_{CO}	1.1353	1.1325	1.1289
CO₂			
r_{CO}	1.1664	1.1626	1.1601
HCN			
r_{CH}	1.0593	1.0614	1.0645
r_{CN}	1.1633	1.1568	1.1538
CH₂O			
r_{CH}	1.0963	1.0986	1.0996
r_{CO}	1.2074	1.2065	1.2042
α_{HCO}	121.92	121.91	121.85
C₂H₂			
r_{CC}	1.2074	1.2058	1.2041
r_{CH}	1.0571	1.0589	1.0613
CH₄			
r_{CH}	1.0824	1.0859	1.0840
CF₄			
r_{CF}	1.3166	1.3164	1.3147
CH₃F			
r_{CF}	1.3776	1.3786	1.3792
r_{CH}	1.0835	1.0866	1.0863
α_{HCF}	109.17	109.17	108.97
C₂H₄			
r_{CC}	1.3280	1.3330	1.3309
r_{CH}	1.0764	1.0788	1.0798
α_{HCC}	121.29	121.40	121.45
CH₃OH			
r_{CO}	1.4142	1.4165	
r_{OH}	0.9579	0.9578	
r_{CH_1}	1.0823	1.0854	
r_{CH_2}	1.0880	1.0911	
α_{HOC}	107.59	107.58	
α_{H_1CO}	106.79	106.88	
α_{H_2CO}	112.38	112.32	
τ_{H_2COH}	118.46	118.50	
CH₃CN			
r_{CC}	1.4507	1.4589	1.4585
r_{CN}	1.1654	1.1584	1.1557
r_{CH}	1.0836	1.0859	1.0857
α_{HCC}	110.00	109.86	109.89
CH₃NH₂			
r_{CN}	1.4568	1.4624	
r_{CH_1}	1.0904	1.0934	
r_{CH_2}	1.0843	1.0873	
r_{NH}	1.0088	1.0109	
α_{H_1CN}	115.24	115.10	
α_{H_2CN}	109.14	109.13	
α_{HNC}	109.81	109.46	
$\tau_{H_2CNH_1}$	121.65	121.61	
τ_{HNCH_1}	58.103	57.771	
H₂CCCH₂			
r_{CC}	1.3032	1.3080	1.3070
r_{CH}	1.0767	1.0787	1.0800
α_{CCH}	120.76	120.87	120.92
CH₃CHO			
$r_{C_1C_2}$	1.4920	1.4986	
r_{C_2O}	1.2097	1.2083	
r_{C_2H}	1.1001	1.1017	
$r_{C_1H_1}$	1.0820	1.0848	
$r_{C_1H_2}$	1.0868	1.0896	
α_{CCO}	124.53	124.46	
$\alpha_{HC_2C_1H}$	115.21	115.24	
$\alpha_{H_1C_1C_2}$	110.45	110.34	
$\alpha_{H_2C_1C_2}$	109.43	109.46	
$\tau_{H_1C_1C_2O}$	121.51	121.41	
C₂H₆			
r_{CC}	1.5178	1.5230	1.5224
r_{CH}	1.0850	1.0882	1.0882
α_{HCC}	111.17	111.13	111.21
H₃CCOCH₃			
r_{CC}	1.5023	1.5083	
r_{CO}	1.2140	1.2122	
r_{CH_1}	1.0815	1.0841	
r_{CH_2}	1.0865	1.0893	
α_{OCC}	121.95	121.93	
α_{H_1CC}	109.99	109.95	
α_{H_2CC}	109.92	109.91	
τ_{H_2CCO}	121.17	121.13	

3.4 Nullpunktsschwingungseffekte

Wie bereits in Abschnitt 3.3 erwähnt, wirkt sich die Nullpunktsschwingung eines Moleküls auf die molekularen Eigenschaften aus. Es stellt sich die Frage, wie groß dieser Einfluß auf die chemischen Verschiebungen ist. Die Berechnung der genäherten Nullpunktsschwingungskorrekturen nach Gl. 2.108 aus Kapitel 2.4.1 (der chemische Verschiebungstensor ersetzt hier die Eigenschaft f) soll darüber Aufschluß geben.

Aufgrund der durch das verwendete Programmpaket bestehenden Limitierungen auf analytische zweite Ableitungen wurden die zu dritten und vierten Ableitungen korrespondierenden Größen numerisch mittels finiter Differenzen bestimmt. Nähere Angaben zur Implementierung der verwendeten Methode finden sich in Anhang A.2.1. Der Ausdruck in Gleichung 2.108 hat den Vorteil, daß zur Berechnung der Schwingungskorrekturen eine separate Berechnung der Kraftkonstanten und der chemischen Verschiebungen sowie deren Ableitungen durchgeführt werden kann. So wird den unterschiedlichen Basisatzanforderungen der einzelnen Eigenschaften Rechnung getragen.

Um die Größe der Nullpunktsschwingungseffekte abzuschätzen, wurden die Schwingungskorrekturen wie folgt berechnet :

1. Anharmonisches Kraftfeld : HF-SCF/TZ2p
 ^{13}C Verschiebungen : GIAO-HF-SCF/TZ2p
2. Anharmonisches Kraftfeld : MP2/cc-pVTZ
 ^{13}C Verschiebungen : GIAO-MP2/QZ2p
3. Anharmonisches Kraftfeld : CCSD(T)/cc-pVTZ
 ^{13}C Verschiebungen : GIAO-CCSD(T)/QZ2p

Dabei wurde stets die ^{13}C -Isotopenmasse für den betreffenden ^{13}C -Kern verwendet. Die CCSD(T)-Nullpunktsschwingungskorrekturen wurden aufgrund des hohen Aufwands zur Berechnung der kubischen Kraftkonstanten (siehe Kapitel 2.4) nur für einen eingeschränkten Satz von Molekülen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.4 zusammengefaßt.

Tabelle 3.6: Absolutwerte der Nullpunktsschwingungskorrekturen der ^{13}C -Verschiebungen (in ppm).

a)	SCF	MP2	CCSD(T)
	TZ2p,TZ2p	cc-pVTZ,QZ2p	cc-pVTZ,QZ2p
CH ₄	-3.0	-2.6	-3.0
C ₂ H ₆	-4.1	-3.8	
C ₂ H ₄	-4.5	-3.5	
C ₂ H ₂	-4.3	-3.1	-3.7
CH ₃ F	-3.6	-3.7	
CH ₃ OH	-3.9	-4.0	
CH ₃ NH ₂	-4.1	-4.1	
CH ₃ CN	-2.7	-2.4	
CH ₃ CHO	-3.7	-3.5	
CH ₃ COCH ₃	-3.4	-3.3	
CO	-2.6	-1.0	-1.8
CO ₂	-1.7	-0.9	-1.3
CH ₃ CCHO	-2.3	-1.3	
CH ₃ COCCH ₃	-2.1	-3.3	
HCN	-2.1	-1.2	-1.6
CH ₃ CN	-1.5	-1.5	
CH ₂ CCH ₂	-2.0	-1.6	
CH ₂ CCH ₂	-2.8	-1.7	
CF ₄	-1.0	-1.4	
CH ₂ O	-3.2	-2.5	

a) In der zweiten Zeile sind die Basissätze zur Berechnung des anharmonischen Kraftfeldes und zur Berechnung der chemischen Verschiebung angegeben.

Wie aus Abbildung 3.6 hervorgeht, beträgt die Nullpunktsschwingungskorrektur bis zu 4.5 ppm. Im Mittel liefern die Korrekturen Beiträge von ca. 2 ppm. Bei der quantitativen Berechnung der ^{13}C -Verschiebungen ist die Berücksichtigung dieser Effekte somit notwendig.

Der Vergleich der HF-SCF- und der MP2-Korrekturen zeigt, daß der Beitrag der Korrelationseffekte zu den Schwingungskorrekturen im Mittel ca. 0.5 ppm beträgt. Die Korrelationseffekte auf die Schwingungskorrekturen bewegen sich demnach im Bereich von 10 %.

Vergleicht man die MP2-Korrekturen mit den auf CCSD(T)-Niveau erhaltenen Korrekturen, so sind die Änderungen mit ca. 0.3 ppm klein. Die Ergebnisse auf MP2-Niveau stellen somit bei routinemäßigen Berechnungen der Nullpunktsschwingungskorrekturen einen guten Kompromiß aus Rechenaufwand und Genauigkeit der Korrekturen dar.

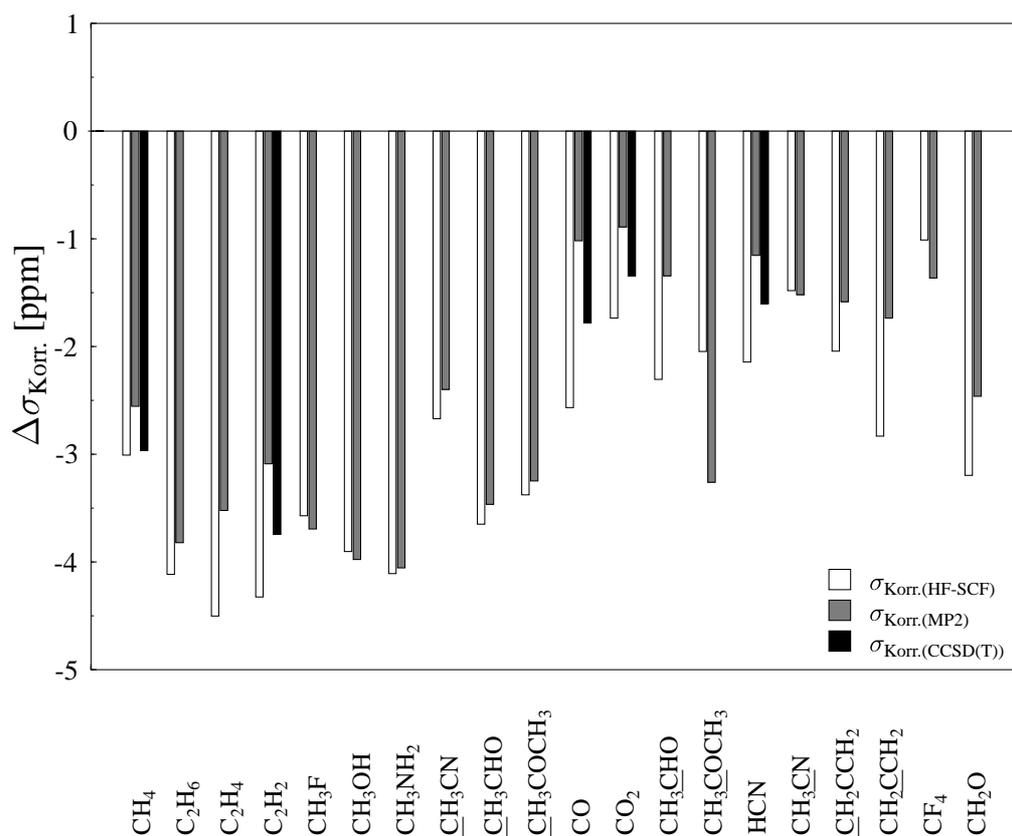


Abbildung 3.6: Nullpunktsschwingungskorrekturen in ppm, berechnet auf HF-SCF/TZ2p (anharmonisches Kraftfeld)- GIAO-HF-SCF/TZ2p (chemische Verschiebungen), MP2/cc-pVTZ - GIAO-MP2/QZ2p- und CCSD(T)/cc-pVTZ - GIAO-CCSD(T)/QZ2p-Niveau. Die CCSD(T)-Korrekturen wurden nur für CH₄, C₂H₂, CO und CO₂ berechnet.

3.5 Vergleich berechneter und experimenteller ^{13}C -Verschiebungen

Nachdem in den vorigen Abschnitten die Einflüsse auf die berechneten chemischen Verschiebungen untersucht wurden, soll nun der Vergleich mit den experimentellen Werten zeigen, ob die Ergebnisse für eine quantitative Vorhersage von Gasphasen-Verschiebungen ausreichend genau sind. Da die experimentellen Werte stets als relative Verschiebungen angegeben werden ist es sinnvoll, die berechneten Werte auf einen Standard - in diesem Fall wurde Methan gewählt - zu beziehen. Die berechneten und experimentellen relativen Verschiebungen lassen sich Tabelle 3.7 entnehmen.

Die Abweichungen der auf unterschiedlichen Niveaus berechneten relativen Verschiebungen von den experimentellen Werten sind in Abbildung 3.7 aufgetragen. Um einen Anhaltspunkt zu geben, wie die Abweichungen der berechneten relativen Verschiebungen verteilt sind, wurden die maximale, mittlere absolute und mittlere Abweichung zum Experiment berechnet.

Beim Vergleich zum Experiment zeigt sich, daß die Abweichungen der berechneten Zahlen schon auf CCSD-Niveau kleiner als 5 ppm sind. Die maximale Abweichung treten hier wiederum bei Kohlenstoffatomen in Molekülen mit Mehrfachbindungen wie CO , CH_2CCH_2 und CH_3CHO auf. Die Effekte der nichtiterativen Dreifachanregungskorrektur der CCSD(T) Methode liefern in den meisten Fällen eine Verringerung der Abweichung zum Experiment. Im Fall von C_2H_4 , CH_3CHO und CH_2CCH_2 vergrößert die CCSD(T)-Korrektur scheinbar den Fehler zum Experiment, was vermutlich auf einen unzureichend konvergierten Basissatz zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 3.2). Die Verwendung des PZ3d2f-Basissatzes bewirkt eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse, die Abweichung vom Experiment beträgt auf GIAO-CCSD(T)/PZ3d2f-Niveau 0.1-2.5 ppm. Werden die auf MP2/cc-pVTZ (Kraftfeld) - MP2/QZ2p- (Verschiebungen) Niveau berechneten Schwingungskorrekturen (siehe Abschnitt 3.4) auf die GIAO-CCSD(T)/PZ3d2f-Werte addiert, so verringert sich die mittlere absolute Abweichung auf ca. 1 ppm.

Tabelle 3.7: Experimentelle und berechnete relative chemische Verschiebungen in ppm (Standard CH₄).

	Exp. ^{a)}	HF-SCF QZ2p	MP2 QZ2p	CCSD QZ2p	CCSD(T) QZ2p	CCSD(T) P3d2f	CCSD(T) ^{b)} P3d2f	BP86 QZ2p	B3LYP QZ2p
C ₂ H ₆	14.2	11.8	13.6	12.7	13.1	13.0	14.3	16.4	22.2
C ₂ H ₄	130.6	135.7	130.0	127.7	126.3	128.0	129.0	139.7	146.7
C ₂ H ₂	77.9	80.9	77.5	76.6	75.5	75.7	76.3	82.0	88.5
CH ₃ F	78.3	69.4	78.1	73.8	74.8	75.9	77.0	83.1	87.4
CH ₃ OH	58.5	51.2	58.6	54.9	55.8	56.7	58.1	63.0	67.6
CH ₃ NH ₂	36.8	31.7	36.4	34.1	34.8	35.3	36.8	40.3	45.5
<u>CH</u> ₃ CN	7.4	4.0	7.1	6.4	6.9	7.1	6.9	9.4	14.4
<u>CH</u> ₃ CHO	37.9	33.2	38.4	35.9	36.7	37.2	38.1	42.5	47.5
<u>CH</u> ₃ COCH ₃	37.1	31.7	36.5	34.3	34.9	35.5	36.2	39.6	44.7
CO	194.1	223.0	189.3	197.2	192.7	194.9	193.4	203.0	215.7
CO ₂	136.3	146.7	137.3	140.8	138.4	137.5	135.8	137.6	147.8
CH ₃ <u>C</u> HO	201.8	208.9	198.7	198.5	196.8	200.2	199.0	214.7	222.6
CH ₃ <u>C</u> COCH ₃	208.2	216.8	206.0	206.1	204.2	207.6	208.3	220.3	229.4
HCN	113.0	125.5	113.1	114.1	112.2	113.1	111.7	118.2	126.7
CH ₃ <u>C</u> N	121.3	132.7	123.9	122.4	120.8	121.7	120.7	127.4	136.1
<u>CH</u> ₂ CCH ₂	79.9	81.3	80.2	79.5	78.9	79.5	78.5	84.0	90.7
CH ₂ <u>C</u> CH ₂	224.4	239.6	227.1	222.0	220.0	222.7	221.9	234.9	247.0
CF ₄	130.6	114.4	134.9	128.1	130.7	132.8	131.6	144.1	146.6
Max Abw.		28.9	4.82	4.5	4.4	2.4	2.8	13.5	22.6
Mitl.Abs.Abw.		8.7	1.4	2.4	2.2	1.3	1.0	6.2	13.3
Mitl.Abw.		2.8	-0.1	-1.3	-1.9	-0.8	-0.8	6.2	13.3

^{a)} Die Experimentellen Ergebnisse wurden Referenz [98] entnommen ^{b)} CCSD(T) Zahlen mit auf MP2/cc-pVTZ,QZ2p-Niveau berechneten Nullpunktsschwingungskorrekturen

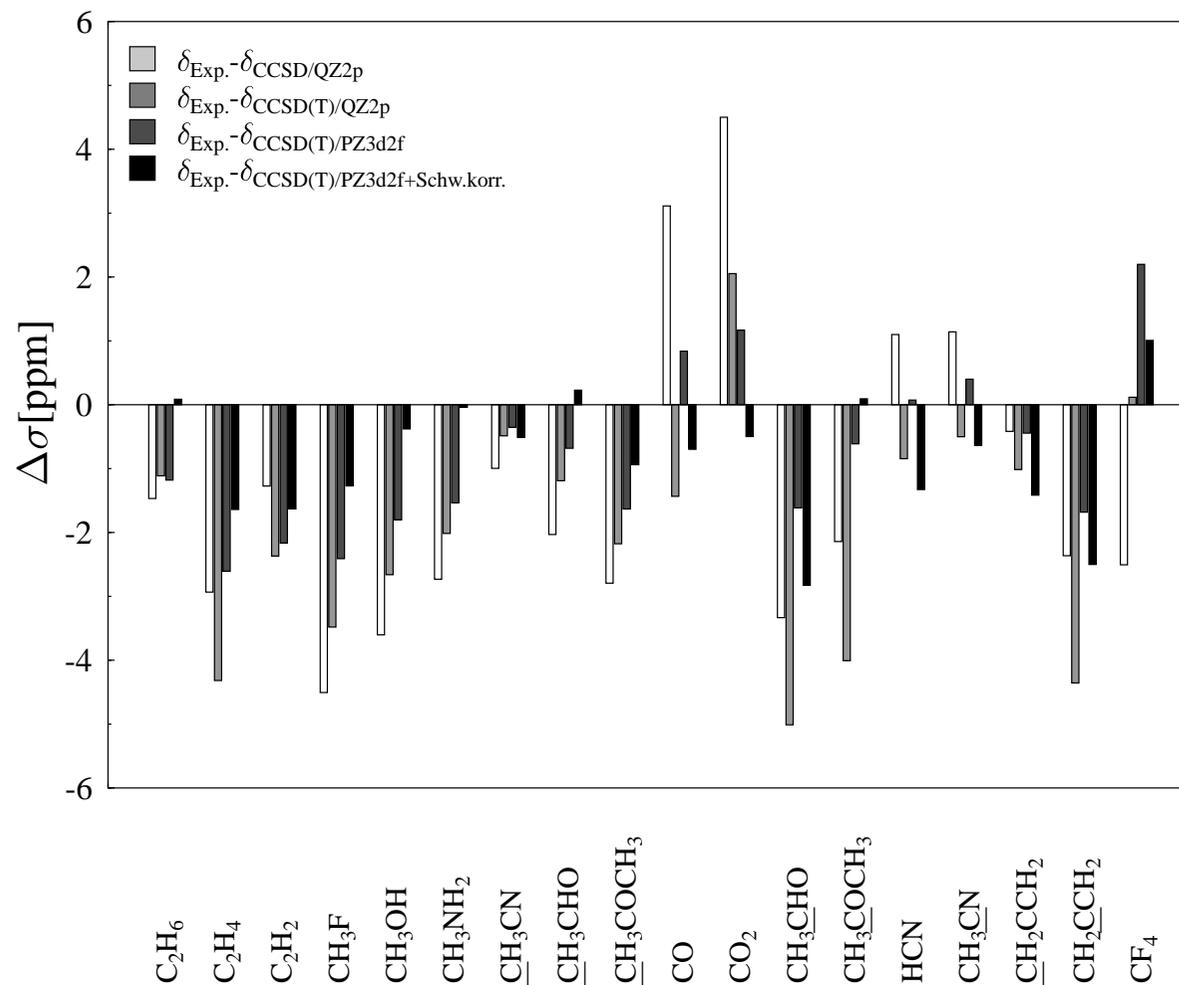


Abbildung 3.7: Abweichung der berechneten relativen chemischen Verschiebungen (Standard CH₄) von den experimentellen Gasphasen-Verschiebungen in ppm. Die Gleichgewichtsgeometrien der *ab-initio* Rechnungen wurden auf CCSD(T)/cc-pVTZ Niveau optimiert, die Schwingungskorrekturen wurden auf MP2/cc-pVTZ, QZ2p-Niveau berechnet.

3.5. Vergleich berechneter und experimenteller ^{13}C -Verschiebungen

Beim Vergleich von relativen chemischen Verschiebungen muß beachtet werden, daß die Differenzbildung bei den relativen Werten immer eine Änderung bzw. Kompensation von systematischen Fehlern mit sich bringt. Um den systematischen und statistischen Fehler der berechneten Verschiebungen im Rahmen einer statistischen Analyse getrennt bewerten zu können, wurden die experimentellen relativen Verschiebungen mittels der absoluten Verschiebung von CO ($\sigma(^{13}\underline{\text{C}}\text{O}_{T=300\text{K}})=0.9(9)$ ppm [37]) auf absolute Verschiebungen zurückgerechnet.

Ein Maß für den systematischen Fehler ist die mittlere Abweichung der berechneten Verschiebungen:

$$\Delta\bar{\sigma} = \sum_k^N \frac{\sigma_k^{ab-initio} - \sigma_k^{Exp.}}{N} . \quad (3.1)$$

Der statistische Fehler läßt sich über die Standardabweichung bewerten :

$$S = \sqrt{\sum_k^N \frac{[(\sigma_k^{ab-initio} - \Delta\bar{\sigma}) - \sigma_k^{Exp.}]^2}{N-1}} . \quad (3.2)$$

Die Ergebnisse der statistischen Analyse sind in Tabelle 3.8 zusammengefaßt.

Tabelle 3.8: Statistische Auswertung der berechneten absoluten Verschiebungen im Vergleich zum Experiment: mittlere Abweichung (Gleichung 3.1) und Standardabweichung (Gleichung 3.2) in ppm

	mittl. Abweichung	Standardabweichung
HF-SCF/QZ2p	2.5	10.5
MP2/QZ2p	-6.1	2.0
CCSD/QZ2p	-4.9	2.3
CCSD(T)/QZ2p	-5.8	1.8
CCSD(T)/PZ3d2f	-4.8	1.3
CCSD(T)/PZ3d2f ^{a)}	-2.2	1.0
BP86/QZ2p	10.8	6.0
B3LYP/QZ2p	12.5	4.1

^{a)} CCSD(T) Zahlen mit auf MP2/cc-pVTZ,QZ2p-Niveau berechneten Nullpunktsschwingungskorrekturen.

In Abbildung 3.8 sind die Zahlen der statistischen Auswertung in Form von Normalverteilungskurven dargestellt.

Die mittlere Abweichung der korrelierten *ab-initio* Rechnungen ist in der

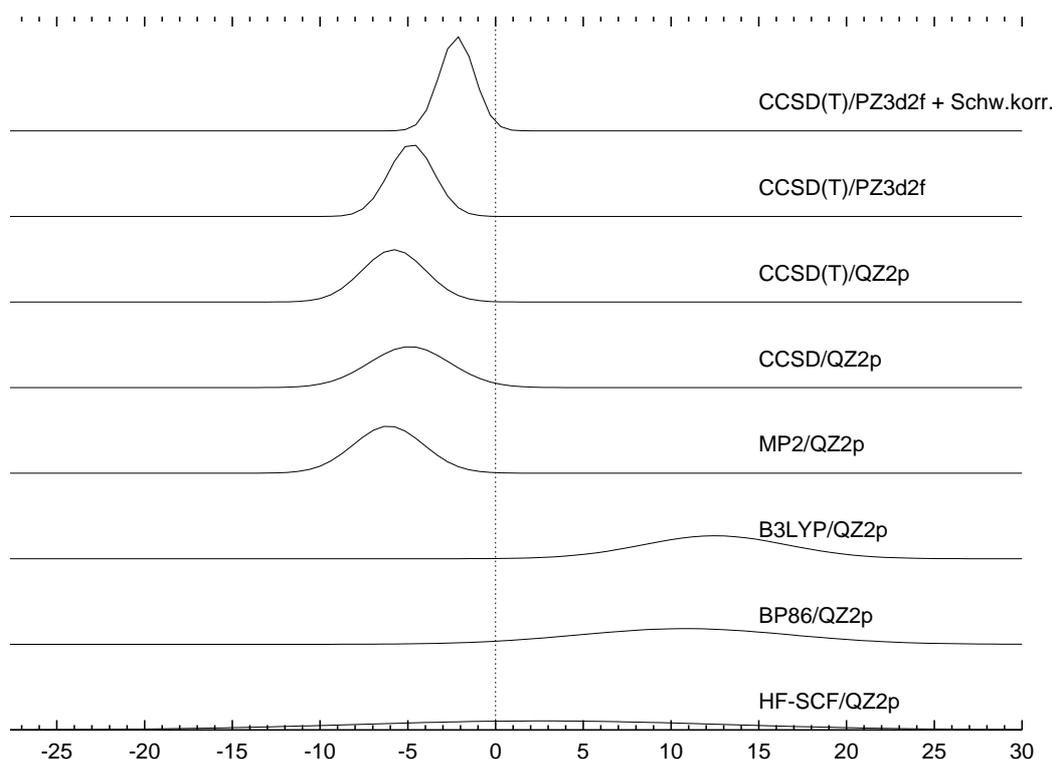


Abbildung 3.8: Auftragung der statistischen Auswertung aus Tabelle 3.8. Der Nullpunkt entspricht den experimentellen absoluten Verschiebungen, die Maxima der Gaußkurven sind die mittleren Abweichungen ($\Delta\bar{\sigma}$) der berechneten Zahlen, Normierung und Wendepunkte der Kurven werden durch die Standardabweichung (S) bestimmt.

Regel klein (< 5 ppm) und negativ, was eine generelle Unterschätzung der chemischen Verschiebungen im Rahmen der verwendeten Methoden bedeutet. Bei Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungseffekte liegt die mittlere Abweichung gegenüber den absoluten experimentellen Verschiebungen bei ca. 2 ppm. Der Vergleich mit der mittleren Abweichung der relativen Verschiebungen mit Schwingungskorrektur (ca. 1 ppm, siehe Tabelle 3.7) zeigt, daß in diesem Fall durch die Differenzbildung ein systematischer Fehler von etwa einem ppm kompensiert wird.

3.5. Vergleich berechneter und experimenteller ^{13}C -Verschiebungen

Die Betrachtung des statistischen Fehlers zeigt, daß die richtige Wahl des Basissatzes bei der Berechnung der chemischen Verschiebungen von Bedeutung ist, beim Übergang vom QZ2p- zum PZ3d2f-Basissatz zeigt sich eine signifikante Verringerung der Standardabweichung. Eine ähnliche Verringerung des statistischen Fehlers liefert die Nullpunktsschwingungskorrektur, was deren Bedeutung bei der quantitativen Berechnung der chemischen Verschiebungen unterstreicht.

Der Analyse der DFT-Ergebnisse läßt sich entnehmen, daß im Vergleich zu den HF-SCF-Werten zwar eine größere mittlere Abweichung vorliegt, der statistische Fehler jedoch geringer ist. Die absoluten DFT- und HF-SCF-Verschiebungen sind in Tabelle 3.9 zusammen mit den auf absolute Verschiebungen umgerechneten experimentellen Werte angegeben.

Tabelle 3.9: Vergleich der Ergebnisse der DFT-Methoden: Berechnete und experimentelle absolute Verschiebungen in ppm

	Exp.	BP86/QZ2p	B3LYP/QZ2p	HF-SCF/QZ2p
CH ₄	195.0	190.1	195.1	195.1
C ₂ H ₆	180.8	173.7	172.9	183.4
C ₂ H ₄	64.4	50.4	48.4	59.5
C ₂ H ₂	117.1	108.1	106.6	114.2
CH ₃ F	116.7	107.0	107.7	125.7
CH ₃ OH	136.5	127.1	127.5	143.9
CH ₃ NH ₂	158.2	149.8	149.6	163.4
CH ₃ CN	187.6	180.7	180.7	191.1
CH ₃ CHO	157.1	147.6	147.6	161.9
CH ₃ COCH ₃	157.9	150.5	150.4	163.4
CO	0.9	-12.9	-20.6	-27.9
CO ₂	58.7	52.5	47.3	48.5
CH ₃ CHO	-6.8	-24.6	-27.4	-13.8
CH ₃ COCH ₃	-13.2	-30.2	-34.3	-21.7
HCN	82.0	71.9	68.5	69.7
CH ₃ CN	73.7	62.7	59.0	62.4
CH ₂ CCH ₂	115.1	106.1	104.4	113.8
CH ₂ CCH ₂	-29.4	-44.8	-51.9	-44.5
CF ₄	64.4	46.0	48.6	80.7
CH ₂ O	-	-23.2	-23.9	-7.5
max. Abw.		18.4	22.5	28.8
mitl.abs.Abw.		10.8	12.5	8.3
mitl.Abw.		10.8	12.5	2.5

Anders als bei den konventionellen *ab-initio* Methoden führt die Wahl von Methan als Standard bei den DFT-Zahlen nicht zu einer Fehlerkompensation sondern zu einer erhöhten Abweichung der relativen Verschiebungen zum Experiment (siehe Tabelle 3.7). Aufgrund des systematischen Fehlers der DFT-Zahlen (siehe mittlere Abweichungen in Tabelle 3.8) erscheint es dennoch möglich, durch Wahl eines Standards, bei dem eine günstige Fehlerkompensation vorliegt, eine bessere Übereinstimmung zum Experiment als bei den HF-SCF-Ergebnissen zu erreichen. Dies würde einer horizontalen Verschiebung der Verteilung aus Abbildung 3.8 entsprechen. Der statistische Fehler liegt bei den DFT-Werten bei ca. vier ppm und ist damit größer als bei

den konventionellen korrelierten *ab-initio* Methoden, jedoch geringer als beim HF-SCF-Verfahren. Da die Berechnung der chemischen Verschiebungen im Rahmen der DFT-Methoden ähnlich aufwändig wie im HF-SCF-Verfahren ist, können die DFT-Ergebnisse gerade bei größeren Systemen zur Deutung experimenteller Befunde dienen [110].

3.6 Zusammenfassung

Eine separate Betrachtung der Einflüsse auf die berechneten ^{13}C -Verschiebungen liefert folgende Erkenntnisse:

- Um ^{13}C -Verschiebung mit einer Genauigkeit von ca. 5 ppm berechnen zu können ist die Verwendung korrelierter Verfahren notwendig. Während die MP2-Methode Fehler von ca. 5 ppm bei der Beschreibung der Korrelationseffekte liefert werden diese im Rahmen der CCSD(T)-Methode mit einer Genauigkeit von 1-2 ppm beschrieben. Die Genauigkeit der DFT-Methoden bei der Berechnung der relativen ^{13}C -Verschiebung ist bei günstiger Kompensation des systematischen Fehlers zwischen der HF-SCF- und den konventionellen *ab-initio* Methoden wie MP2 oder CCSD anzusetzen.
- Die Verwendung von Basissätzen auf Niveau des QZ2p- oder PZ3d2f-Basissatzes ist erforderlich, um einen Basissatzfehler von wenigen ppm zu erreichen.
- Die Verwendung von auf CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau optimierten Gleichgewichtsgeometrien erweist sich als guter Kompromiß zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand.
- Die Erweiterung des in der theoretischen Chemie gängigen Modells der starren Kerne ist zur quantitativen Berechnung der chemischen Verschiebungen wichtig, da Nullpunktsschwingungseffekte Korrekturen von mehreren ppm liefern können.
- Bei der Berechnung der relativen Verschiebungen zum Vergleich mit experimentellen Zahlen ist zu beachten, daß die Differenzbildung je nach verwendetem Standardmolekül zur Einführung oder Kompensation von systematischen Fehlern führt.

Der Vergleich der berechneten relativen ^{13}C -Verschiebung mit experimentellen Gasphasen-Verschiebungen zeigt, daß auf CCSD(T)/PZ3d2f-Niveau

Kapitel 3: Quantitative Vorhersage von ^{13}C -NMR-Verschiebungen

unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungskorrekturen eine Genauigkeit von ein bis zwei ppm erhalten wird (einen Überblick der Ergebnisse liefern Abbildung 3.7 und 3.8).

Kapitel 4

Hochgenaue Berechnung indirekter Spin-Spin- Kopplungskonstanten

Während die Berechnung der chemischen NMR-Verschiebungen im Rahmen der meisten quantenchemischen Methoden heutzutage routinemäßig durchgeführt werden kann, ist die Berechnung der indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten weitaus schwieriger [5, 15]. Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, ergeben sich vier Beiträge (der DSO-, PSO-, SD- und FC-Term, siehe Gl. 2.18 bis 2.21) zu den isotropen Spin-Spin-Kopplungskonstanten. Dabei stellt die Berechnung jeder dieser Terme unterschiedliche Anforderungen an Methode und Basissatz.

In den letzten Jahren sind zur Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten zahlreiche Verfahren implementiert worden. Neben HF- [111], Multikonfigurations- [5, 29] und DFT-Methoden [27, 28, 112] existieren im Rahmen der Störungstheorie und der Coupled-Cluster-Methoden eine Reihe von Ansätzen zur Berechnung der Kopplungskonstanten. Alternativ zur Berechnung als zweite Ableitung der Energie (siehe Kapitel 2.1.2) gibt es auch Methoden wie beispielsweise den SOPPA-Ansatz [33, 113] (Second-Order Polarization-Propagator) oder im Rahmen des EOM-CCSD-Verfahrens entwickelte Sum-Over-States Ansätze [31, 32].

Während Coupled-Cluster Methoden mit Berücksichtigung der Dreifachanregungsamplituden bei der Berechnung der chemischen Verschiebungen mit großem Erfolg angewendet werden [100, 114], beschränken sich alle bisherigen Coupled-Cluster-Implementierungen zur Berechnung der Kopplungskonstanten auf die Singles-Doubles-Näherung. Gerade hier ist aber die Frage nach den Effekten der Dreifachanregungsamplituden von besonderer Bedeutung, da sich die korrekte Beschreibung der Korrelationseffekte bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten als essentiell herausgestellt hat [5].

4.1 Dreifachanregungseffekte bei Coupled-Cluster-Berechnungen von indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten

Zur Untersuchung der Dreifachanregungseffekte wurden für einen Testsatz von Molekülen alle vier Beiträge zu den indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten auf HF-, CCSD-, CCSD(T)-, CC3- und CCSDT-Niveau berechnet. Dabei wurden der QZ2p-, PZ3d2f- und zur Berechnung des Fermi-Kontakt-Terms der PZ3d2f-Basissatz mit unkontrahierten s-Funktionen verwendet.

Der FC- und SD-Beitrag wurden mittels numerischer Ableitungen mit UHF-Referenz, die PSO- und DSO-Terme mittels analytischer Ableitungen und RHF-Referenz berechnet.

Da im Rahmen der Coupled-Cluster-Theorie zwei Möglichkeiten zur Beschreibung der Orbitalrelaxationseffekte existieren [115], wurden die Spin-Spin-Kopplungskonstanten sowohl mit Orbitalrelaxation der Hartree-Fock-Referenz ("relaxiertes" Coupled-Cluster), als auch ohne HF-Orbitalrelaxation ("unrelaxiertes" Coupled-Cluster) durchgeführt. Letzterer Ansatz findet vor allem bei der Betrachtung dynamischer Eigenschaften im Rahmen der Response-Theorie [116] Verwendung und hat sich beispielsweise bei der Berechnung von Anregungsenergien als Polstellen der frequenzabhängigen Polarisierbarkeiten [63, 77] bewährt. Auf den theoretischen Hintergrund zur Verwendung der unrelaxierten Verfahren zur Berechnung der indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten wird in Abschnitt 4.3 näher eingegangen.

Folgender Testsatz von Molekülen wurde zur Berechnung der indirekten Kopplungskonstanten gewählt :

HF ($R_{HF}= 91.68$ pm),
H₂O ($R_{OH}=95.72$ pm, $\angle_{HOH}= 104.52^\circ$),
CO ($R_{CO}=112.83$ pm),
N₂ ($R_{CO}=109.77$ pm),
HCN ($R_{CH}=106.50$ pm , $R_{CN}=115.32$ Å),

Bei den abgegebenen Strukturparametern handelt es sich um experimentell bestimmte r_e -Geometrien [92]. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

4.1. Dreifachanregungseffekte bei Coupled-Cluster-Berechnungen von indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten

Tabelle 4.1: Indirekte Spin-Spin-Kopplungskonstanten von HF, H₂O, CO, N₂, und HCN (in Hz) ^{a)}.

Kopplung	Term	HF-SCF	CCSD rel.	CCSD unr.	CCSD(T) rel.	CC3 rel.	CC3 unr.	CCSDT rel.	CCSDT unr.
HF ¹ J(¹⁹ F ¹ H)	FC	458.91	331.68	334.02	332.21	333.53	332.25	332.65	331.82
	SD	-9.72	0.38	1.22	1.23	1.24	1.27	1.13	1.27
	DSO	0.26	0.37	0.37	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
	PSO	195.63	186.79	186.58	186.73	186.53	186.79		
H ₂ O ¹ J(¹⁷ O ¹ H)	FC	-88.85	-68.06	-68.09	-67.41	-67.50	-67.52	-67.58	-67.51
	SD	-0.13	-0.61	-0.64	-0.65	-0.65	-0.65	-0.65	-0.65
	DSO	-0.07	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08
	PSO	-12.33	-11.53	-11.49	-11.51	-11.50	-11.51		
H ₂ O ² J(¹ H ¹ H)	FC	-24.28	-11.58	-11.44	-10.79	-10.80	-11.00	-10.97	-10.97
	SD	1.40	1.03	1.01	1.00	1.00	1.01	1.01	1.01
	DSO	-7.25	-7.13	-7.12	-7.12	-7.12	-7.12	-7.12	-7.12
	PSO	7.95	7.96	7.96	7.98	7.98	7.99		
CO ¹ J(¹³ C ¹⁷ O)	FC	-12.12	2.85	3.60	3.94	3.89	3.22	3.11	3.19
	SD	-8.83	-5.39	-4.79	-4.40	-4.18	-4.67	-4.73	-4.72
	DSO	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	PSO	12.17	12.47	12.89	12.94	13.13	12.80		
N ₂ ¹ J(¹⁴ N ¹⁵ N)	FC	-8.16	1.21	1.21	2.67	2.02	1.12	1.09	1.12
	SD	-8.53	-2.39	-1.83	-1.17	-1.40	-1.78	-1.95	-1.80
	DSO	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	PSO	0.52	2.55	2.85	2.86	2.90	2.86		
HCN ¹ J(¹³ C ¹ H)	FC	434.73	238.53	253.31	209.56	227.30	249.50	249.11	249.78
	SD	4.06	-0.01	0.50	-1.13	-0.40	0.50	0.46	0.50
	DSO	0.39	0.45	0.45	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
	PSO	-3.46	-1.01	-0.62	-0.61	-0.56	-0.60		
HCN ¹ J(¹³ C ¹⁵ N)	FC	-91.97	-8.06	-14.99	7.43	-2.61	-14.71	-14.51	-14.61
	SD	-22.36	-5.46	-4.83	-1.60	-2.93	-4.73	-5.08	-4.76
	DSO	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	PSO	-6.04	-0.63	0.14	0.20	0.27	0.16		
HCN ² J(¹ H ¹⁵ N)	FC	35.45	-10.29	-4.17	-18.95	-12.13	-4.23	-4.65	-4.24
	SD	1.61	-0.87	-0.50	-1.58	-1.09	-0.50	-0.53	-0.50
	DSO	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62
	PSO	-5.49	-3.51	-3.27	-3.21	-3.18	-3.21		

^{a)} Berechnet unter Verwendung des QZ2p-Basissatzes.

Der Vergleich der HF- und Coupled-Cluster-Werte zeigt die Bedeutung der Korrelationseffekte. Die Ergebnisse der Hartree-Fock-Methode weisen im Vergleich zu den Coupled-Cluster Ergebnissen Fehler von mehr als 100% auf, wobei einzelne Beiträge teilweise mit falschem Vorzeichen behaftet sind. Die Berechnung der Spin-Orbit-Beiträge im Rahmen der Coupled-Cluster-Methoden erweist sich als unproblematisch. Der Vergleich der Ergebnisse

Kapitel 4: Hochgenaue Berechnung indirekter Spin-Spin-Kopplungskonstanten

der CCSD-, CCSD(T)- und CC3-Methode zeigt, daß die Effekte der Dreifachanregungen für diese Beiträge klein sind und durch die unterschiedlichen Methoden übereinstimmend beschrieben werden. Dies gilt sowohl für die relaxierten als auch für die unrelaxierten Coupled-Cluster Methoden.

Ähnliche Resultate werden für den FC- und SD-Beitrag von HF und H₂O erhalten. Auch hier sind die Unterschiede zwischen den Ergebnissen mit und ohne HF-Orbitalrelaxation gering und die Effekte der Dreifachanregungen klein. Sowohl die CC3- als auch die CCSD(T)-Methode liefern im Vergleich zu den CCSDT-Ergebnissen eine gute Beschreibung der Dreifachanregungseffekte.

Die Berechnung der FC- und SD-Terme der Moleküle mit Mehrfachbindungen erweist sich im Gegensatz dazu als problematisch. So überschätzen die relaxierten CC3- und CCSD(T)-Methoden die Dreifachanregungseffekte für den FC-Beitrag von CO deutlich. Im Rahmen der CCSD(T)-Methode wird für den FC-Beitrag zur ¹J(CN)-Kopplungskonstante von HCN ein falsches Vorzeichen erhalten. Die CCSD-Rechnungen weisen eine große Differenz zwischen den relaxierten und unrelaxierten Ergebnissen auf. Bei den CCSDT-Ergebnissen ist diese Tendenz weniger stark ausgeprägt. Auffallend erscheint, daß sich die Ergebnisse der relaxierten und unrelaxierten Coupled-Cluster-Methoden von unterschiedlichen Seiten den CCSDT-Werten annähern, wie auch von Christiansen et. al. [76, 117] schon analog für Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten beschrieben.

Die Dreifachanregungseffekte, die im Rahmen der relaxierten Methoden für den FC-Term erhalten werden, sind in Abbildung 4.1 als Differenz des reduzierten Kopplungskonstantenbeitrags der CCSD(T)-, CC3- und CCSDT-Methode zu den CCSD-Ergebnissen aufgetragen. Die reduzierten Spin-Spin-Kopplungskonstanten-Beiträge sind dabei als $K_{kl} = 4\pi^2/h \cdot J_{kl}/\gamma_k\gamma_l$ definiert.

4.1. Dreifachanregungseffekte bei Coupled-Cluster-Berechnungen von indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten

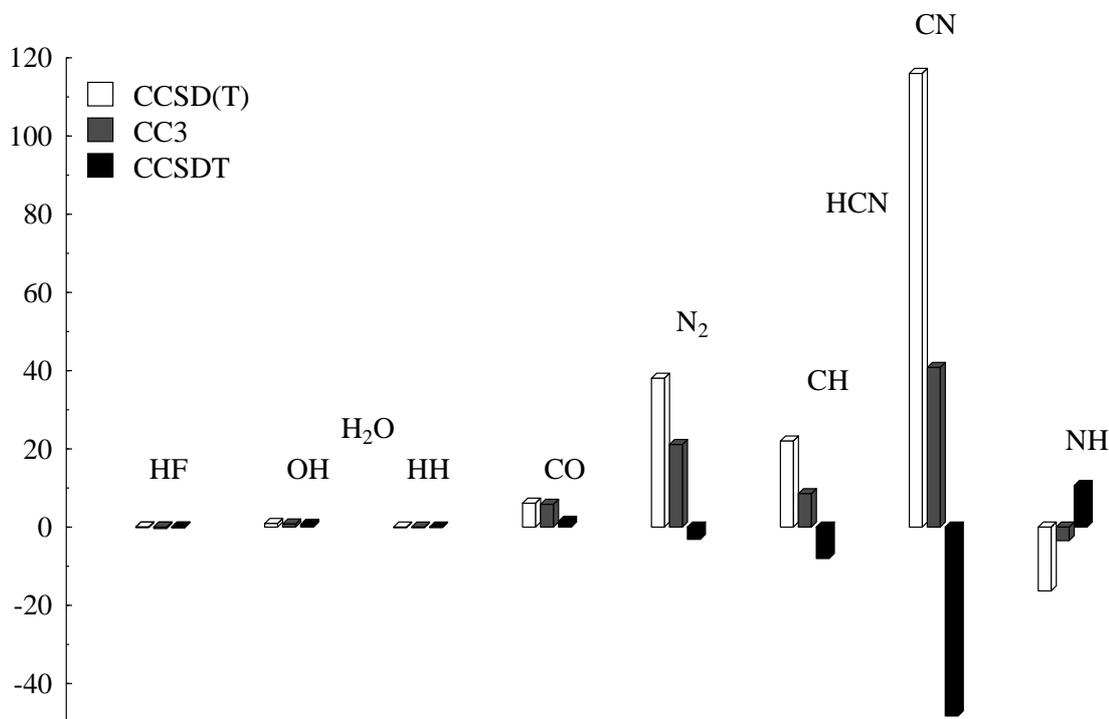


Abbildung 4.1: Dreifachanregungseffekte zum FC-Term im Rahmen relaxierter CCSD(T), CC3- und CCSDT-Rechnungen (reduzierte Kopplungskonstanten-Beiträge in $10^{19} \text{ T}^2 \text{ J}^{-1}$). Alle Rechnungen wurden unter Verwendung des QZ2p-Basissatzes durchgeführt.

Aus Abbildung 4.1 geht hervor, daß die relaxierte CC3- und CCSD(T)-Methode die Dreifachanregungseffekte für den FC-Term von CO überschätzen und für N₂ und HCN sogar ein falsches Vorzeichen der Korrektur liefern. So wird bei der Berechnung des FC-Beitrags für einige der Moleküle eine qualitativ falsche Beschreibung der Dreifachanregungseffekte erhalten. Analoge Ergebnisse liefert auch die Berechnung des SD-Beitrags (siehe Tabelle 4.1). Für die Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten ist bekannt, daß auf HF-Niveau aufgrund von Triplettinstabilitäten häufig keine sinnvollen Ergebnisse erhalten werden [111, 118]. Eine nähere Untersuchung der Berechnung molekularer Eigenschaften (siehe Abschnitt 4.3) zeigt, daß auch die Probleme bei der Berechnung der Kopplungskonstanten im Rahmen der relaxierten Coupled-Cluster-Methoden auf Orbitalrelaxationseffekte der HF-Referenz zurückzuführen sind. Ähnliche Beobachtungen finden sich in der Literatur für Coupled-Cluster Strukturparameter und Schwingungsfrequenzen offenschaliger Systeme [119, 120].

4.2 Analyse der Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten

Um den Einfluß der Beschreibung der Elektronenstruktur auf die Spin-Spin-Kopplungskonstanten zu untersuchen wurde der FC-Term für N_2 und CO mit Hilfe der HF- und unterschiedlichen Coupled-Cluster-Methoden für eine Reihe von Bindungsabständen berechnet. Im Mittelpunkt der Betrachtungen sollen im Folgenden die Ergebnisse der relaxierten Methoden stehen. Auf die Ergebnisse der unrelaxierten Coupled-Cluster-Methoden wird im nächsten Abschnitt zurückgekommen. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abbildung 4.2 und 4.3 aufgetragen.

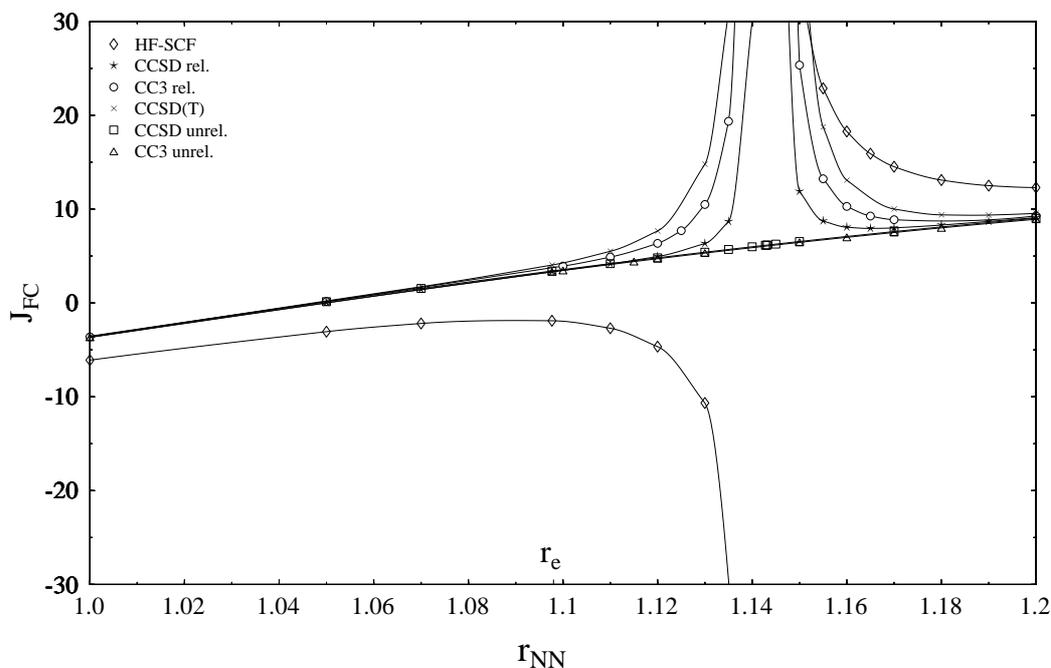


Abbildung 4.2: Abstandsabhängigkeit (in \AA) des FC-Beitrags zu $^1J(NN)$ (in Hz) berechnet mit dem DZP Basissatz

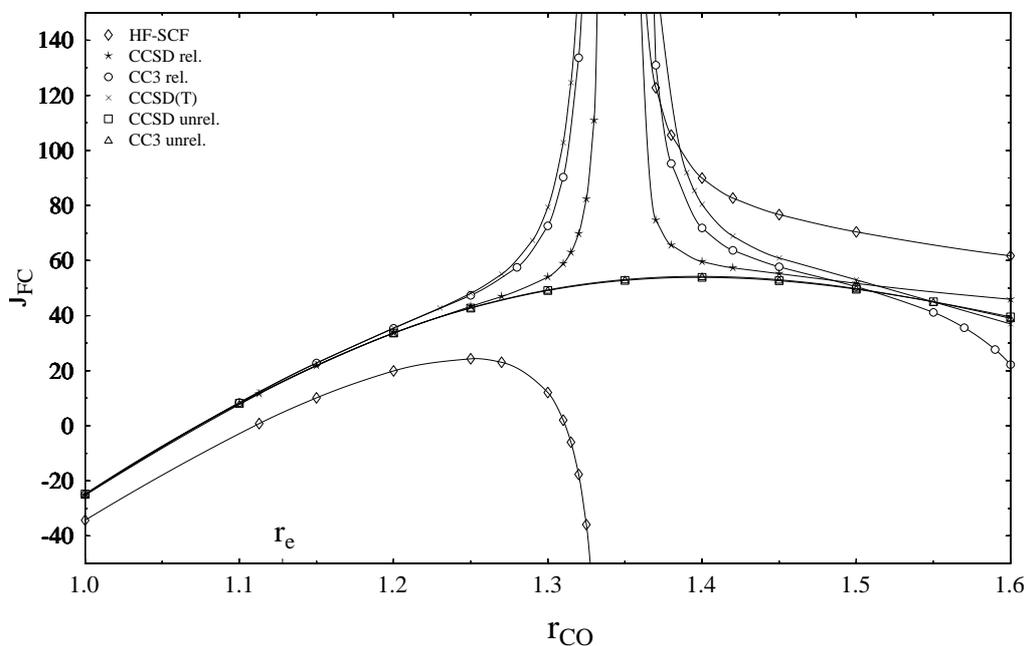


Abbildung 4.3: Abstandsabhängigkeit (in Å) des FC-Beitrags zu ${}^1J(\text{CO})$ (in Hz) berechnet mit dem DZP Basissatz

In Abbildung 4.2 und 4.3 ist zu erkennen, daß die auf HF- und auf relativem Coupled-Cluster-Niveau berechneten Spin-Spin-Kopplungskonstanten Polstellen aufweisen. Im Rahmen des HF-Verfahrens liegt eine Polstelle erster Ordnung (wie beispielsweise für x^{-1} an der Stelle $x = 0$) und im Rahmen der Coupled-Cluster-Methoden liegen Polstellen zweiter Ordnung (wie beispielsweise für x^{-2} an der Stelle $x = 0$) vor. Desweiteren ist zu erkennen, daß die "Breite" der Polstellen für die HF- und CCSD(T)-Methode am größten ist, während diese auf CCSD- und CCSDT-Niveau einen geringeren Bereich der Kopplungskonstanten beeinflussen.

In Abbildung 4.4 ist der Bereich um den Gleichgewichtsabstand von N_2 aus Abbildung 4.2 vergrößert dargestellt.

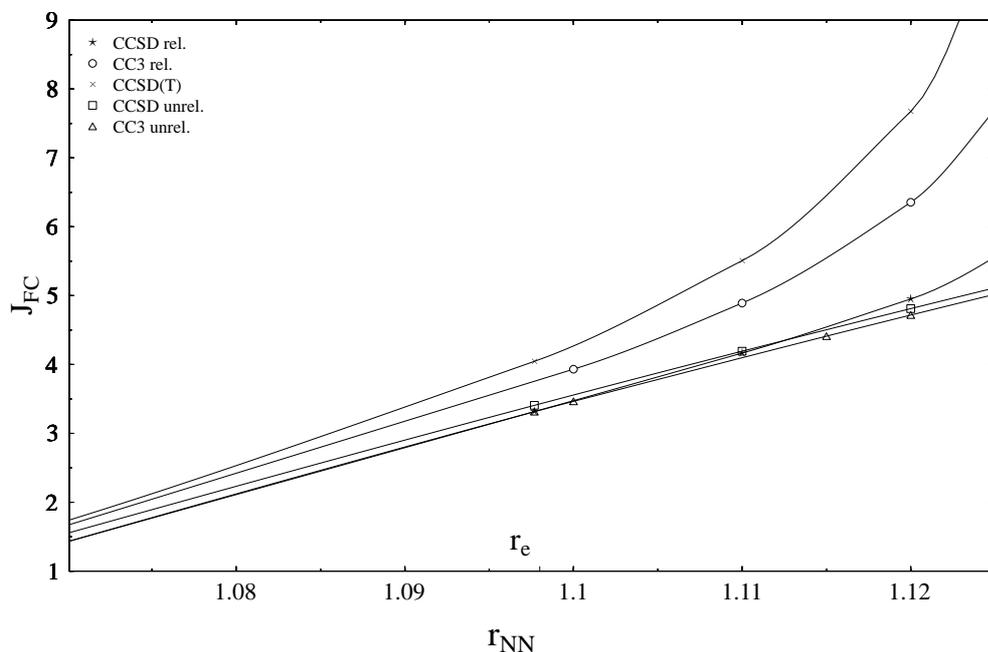


Abbildung 4.4: Vergrößerung von Abbildung 4.2 für den Bereich r_e -Geometrie

Hier läßt sich erkennen, daß der Einfluß der Polstelle selbst im Bereich des Gleichgewichtsabstands eine Vergrößerung der Kopplungskonstanten bewirkt. Dieser Effekt ist für CCSD(T) stärker ausgeprägt als für CC3, was sich mit den Ergebnissen aus Tabelle 4.1 (siehe auch Abbildung 4.1) deckt. Die Überschätzung der Dreifachanregungseffekte der N_2 -Spin-Spin-Kopplungskonstanten kommt aufgrund der in Abbildung 4.2 erkennbaren Polstruktur zustande.

Eine nähere Untersuchung der HF-Orbitalrelaxationseffekte soll klären, wie es bei der Beschreibung der Kopplungskonstanten zu Polstellen kommt, warum diese nur für die FC- und SD- Beiträge auftreten und warum es im Rahmen der HF- und Coupled-Cluster-Methode jeweils zu Polstellen erster bzw. zweiter Ordnung kommt.

Dazu soll im Folgenden zunächst eine Betrachtung der HF-Beschreibung eines Bindungsbruchs und das Auftreten von Triplettinstabilitäten der HF-Wellenfunktion angestellt werden.

4.3 Analyse der Hartree-Fock-Orbitalrelaxation

Als Ansatz zur Analyse der HF-Orbitalrelaxation soll zunächst eine alternative Formulierung der HF-Methode erläutert werden. Die Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ wird dabei über einen Satz besetzter Molekülorbitale dargestellt, wobei die optimalen Molekülorbitale durch unitäre Transformationen im Raum der besetzten und virtuellen Orbitale ermittelt werden. Die Näherungswellenfunktion kann somit über die Orbitalrotationsparameter κ wie folgt formuliert werden:

$$|\Psi_0(\hat{\kappa})\rangle = \exp(-\hat{\kappa}) |\Psi_0\rangle \quad (4.1)$$

(mit $\hat{\kappa}^+ = -\hat{\kappa}$).

Im allgemeinen Fall ist der Operator $\hat{\kappa}$ definiert als

$$\hat{\kappa} = \sum_{pq} \kappa_{pq} \hat{K}_{pq} \quad , \quad (4.2)$$

Der Operator \hat{K} ist ein Einfachanregungsoperator, dessen explizite Form von der Symmetrie der Wellenfunktion abhängt. Der Energieerwartungswert der HF-Näherungswellenfunktion ergibt sich zu

$$E(\kappa) = \langle \Psi_0 | \exp(\hat{\kappa}) \hat{H} \exp(-\hat{\kappa}) | \Psi_0 \rangle \quad , \quad (4.3)$$

was in einer CBH-Entwicklung (siehe Gleichung 2.61) als

$$\begin{aligned} E(\kappa) = & \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \\ & + \langle \Psi_0 | [\hat{\kappa}, \hat{H}] | \Psi_0 \rangle \\ & + \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | [\hat{\kappa}, [\hat{\kappa}, \hat{H}]] | \Psi_0 \rangle \\ & + \dots \end{aligned} \quad (4.4)$$

formuliert werden kann. In einer Taylor-Reihenentwicklung können die einzelnen Terme mit Ableitungen der Energie identifiziert werden :

$$E(0) = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (4.5)$$

$$\left. \frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa_{pq}} \right|_{\kappa=0} = \langle \Psi_0 | [\hat{K}_{pq}, \hat{H}] | \Psi_0 \rangle \quad (4.6)$$

$$\left. \frac{\partial^2 E(\kappa)}{\partial \kappa_{pq} \partial \kappa_{rs}} \right|_{\kappa=0} = \frac{1}{2} (1 + P_{pq,rs}) \langle \Psi_0 | [\hat{K}_{pq}, [\hat{K}_{rs}, \hat{H}]] | \Psi_0 \rangle \quad , \quad (4.7)$$

Kapitel 4: Hochgenaue Berechnung indirekter Spin-Spin-Kopplungskonstanten

mit dem Permutationsoperator

$$P_{pq,rs} F(pqrs) = F(pqrs) - F(qprs) - F(pqsr) + F(qpsr) . \quad (4.8)$$

Im Rahmen des Variationsprinzips wird die HF-Energie unter der Bedingung

$$\left(\frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa_{ai}} \right)_{\kappa=0} = \langle \Psi_0 | [\hat{K}_{ai}, \hat{H}] | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (4.9)$$

erhalten.

Für eine UHF-Wellenfunktion lautet die explizite Form des Orbitalrotationsoperators :

$$\hat{\kappa}^{UHF} = \sum_{ai} \kappa_{ai}^{\alpha} (\hat{E}_{ai}^{\alpha} - \hat{E}_{ia}^{\alpha}) + \sum_{ai} \kappa_{ai}^{\beta} (\hat{E}_{ai}^{\beta} - \hat{E}_{ia}^{\beta}) , \quad (4.10)$$

mit dem Einfachanregungsoperator

$$\hat{E}_{ai}^{\sigma} = a_{p\sigma}^+ a_{q\sigma} . \quad (4.11)$$

Liegt eine in α - und β -Spin symmetrische Wellenfunktion vor, läßt sich der Orbitalrotationsoperator in Gl. 4.10 in Form eines Spinsymmetrie erhaltenden und eines Spinsymmetrie brechenden Operators umformulieren

$$\hat{\kappa}^{UHF} = \sum_{ai} \kappa_{ai}^E (\hat{E}_{ai} - \hat{E}_{ia}) + \sum_{ai} \kappa_{ai}^B (\hat{B}_{ai} - \hat{B}_{ia}) , \quad (4.12)$$

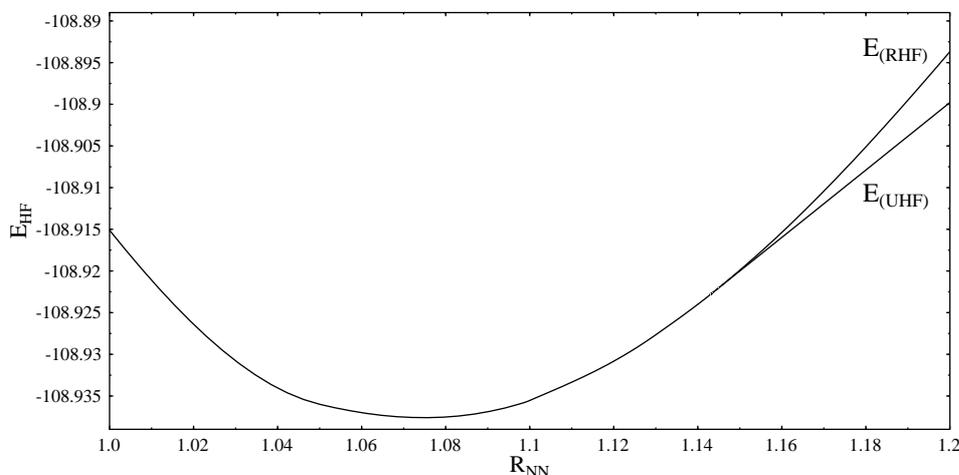
mit dem Spinsymmetrie erhaltenden Operator

$$\hat{E}_{ai} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{E}_{ai}^{\alpha} + \hat{E}_{ai}^{\beta}) \quad (4.13)$$

und dem Spinsymmetrie brechenden Operator

$$\hat{B}_{ai} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{E}_{ai}^{\alpha} - \hat{E}_{ai}^{\beta}) . \quad (4.14)$$

Im RHF-Verfahren reduziert sich der Orbitalrotationsoperator $\hat{\kappa}$ auf den ersten Term in Gleichung 4.12. Im Folgenden soll am Beispiel der Dissoziation von N_2 die Stabilitätsanalyse der HF-Wellenfunktion und das Auftreten von Triplettinstabilitäten erläutert werden.

Abbildung 4.5: Abstandsabhängigkeit der HF-SCF-Energie von N_2

Betrachtet man die RHF- und UHF-Energie von N_2 in Abhängigkeit des Bindungsabstandes, so zeigt sich, daß die energetisch niedrigste Lösung von der (Singulett-) RHF-Wellenfunktion in eine (spinkontaminierte) UHF-Wellenfunktion übergeht (siehe Abbildung 4.5). Die RHF-Wellenfunktion wird dabei in dem Bereich, in dem eine UHF-Lösung mit niedrigerer Energie existiert, als triplettinstabil bezeichnet.

Eine Analysemöglichkeit zur Diagnose von Triplettinstabilitäten der HF-Referenz bietet die Bestimmung der Eigenwerte der sogenannten HF-Stabilitätsmatrix [43, 121, 122].

Ob die im Rahmen eines HF-Verfahrens erhaltene Lösung ein Minimum, Sattelpunkt oder Maximum ist, zeigt die Bestimmung der zweiten Ableitung der HF-Energie nach den Orbitalrotationsparametern (Gl. 4.7), auch Molekülorbital-Hessematrix oder HF-Stabilitätsmatrix genannt.

$$\mathbf{H}_{\kappa\kappa} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \kappa^E \partial \kappa^E} & \frac{\partial^2 E}{\partial \kappa^E \partial \kappa^B} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \kappa^B \partial \kappa^E} & \frac{\partial^2 E}{\partial \kappa^B \partial \kappa^B} \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

Dabei werden die Diagonalblöcke als Singulett- ($\partial^2 E / (\partial \kappa^E \partial \kappa^E)$) und Triplett- ($\partial^2 E / (\partial \kappa^B \partial \kappa^B)$) Stabilitätsmatrix bezeichnet. Ist die Lösung der HF-Gleichungen ein Minimum, so sind alle Eigenwerte der Stabilitätsmatrix größer Null. Existiert eine RHF-Lösung mit niedrigerer Energie, beispielsweise eine symmetrieebrochene Lösung [119], so ist so ist mindestens ein Eigenwert der Singulett-Stabilitätsmatrix kleiner Null. Existiert eine spinkontaminierte UHF-Lösung, die stabiler als die Singulett-Lösung ist, so ist mindestens ein Eigenwert der Triplett-Stabilitätsmatrix kleiner Null.

Kapitel 4: Hochgenaue Berechnung indirekter Spin-Spin-Kopplungskonstanten

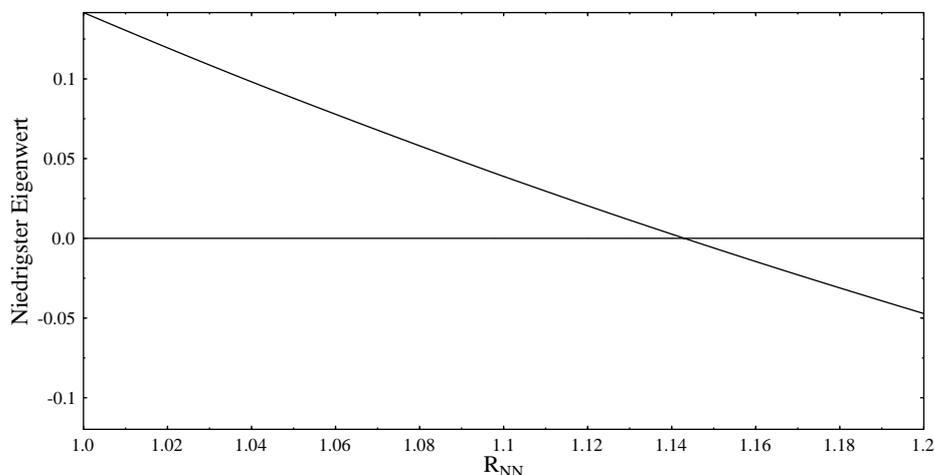


Abbildung 4.6: Niedrigster Eigenwert der HF-Triplett-Stabilitätsmatrix in Abhängigkeit des NN-Abstands

In Abbildung 4.6 ist der kleinste Eigenwert der HF-Triplett-Stabilitätsmatrix im Abhängigkeit des N-N Abstands aufgetragen. Hier zeigt sich, daß die RHF-Lösung am Gleichgewichtsabstand ($r_e \sim 1.09 \text{ \AA}$) ein Minimum ist (alle Eigenwerte > 0). Ab einem NN-Abstand von 1.145 \AA liegt ein Sattelpunkt (kleinster Eigenwerte < 0) vor. Es existiert somit eine energetisch niedrigere UHF-Lösung, die RHF-Wellenfunktion weist eine Triplettinstabilität auf.

Eine nähere Betrachtung der Coupled-Perturbed-Hartree-Fock- (CPHF-) Gleichungen [43, 123] soll den Zusammenhang einer triplettinstabilen Lösung der HF-Gleichungen und den Eigenschaften zweiter Ordnung verdeutlichen. Der Gradient der HF-Energie (hier die Ableitung nach einer Störung x) läßt sich schreiben als (siehe Kapitel 2 Gleichung 2.86 bis 2.89):

$$\frac{dE(\kappa)}{dx} = \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} | \Psi_0 \rangle \quad , \quad (4.16)$$

die zweite Ableitung ergibt sich wie folgt:

$$\frac{d^2 E(\kappa)}{dx^2} = \langle \Psi_0 | \frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial x^2} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \left[\frac{\partial \kappa}{\partial x}, \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \right] | \Psi_0 \rangle \quad . \quad (4.17)$$

Die Bestimmungsgleichungen für die Änderung der HF-Orbitalrotationsparameter κ nach x ergeben sich durch Differentiation der HF-Bedingung (Glei-

chung 4.9) nach x:

$$\sum_{bj} \left(\langle \Psi_0 | \left[\hat{K}_{ai}, \left[\hat{K}_{bj}, \hat{H} \right] \right] | \Psi_0 \rangle \frac{\partial \kappa_{bj}}{\partial x} \right) - \langle \Psi_0 | \left[\hat{K}_{ai}, \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \right] | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (4.18)$$

Löst man diese Gleichung nach der Ableitung von κ auf, so ergeben sich die CPHF-Gleichungen in Matrixschreibweise (die nach x abgeleiteten Größen sind mit hochgestelltem Index gekennzeichnet):

$$\boldsymbol{\kappa}^x = \mathbf{H}_{\kappa\kappa}^{-1} \mathbf{B}_{\kappa}^x \quad (4.19)$$

Die Lösung dieser Gleichung entspricht der Relaxation der HF-Orbitale in Gegenwart der Störung. Hier taucht die Inverse der Molekülorbital-Hesse-matrix aus Gleichung 4.15 auf. Wie aus Abbildung 4.6 zu erkennen ist, wird ein Eigenwert dieser Matrix bei einem N-N Abstand von 1.145 Å gleich Null, die Matrix wird singulär und der Orbitalrotationsbeitrag aus Gleichung 4.19 geht gegen unendlich. Dies beantwortet die Frage nach dem Zusammenhang der Eigenschaften der HF-Wellenfunktion und der Polstruktur der Spin-Spin-Kopplungskonstanten. Die Singularität der Stabilitätsmatrix führt bei der zweiten Ableitung der HF-Energie zu Polstellen erster Ordnung. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 4.7 der FC- und PSO-Beitrag zu den auf HF-Niveau berechneten $^1J(\text{NN})$ -Kopplungskonstanten dargestellt.

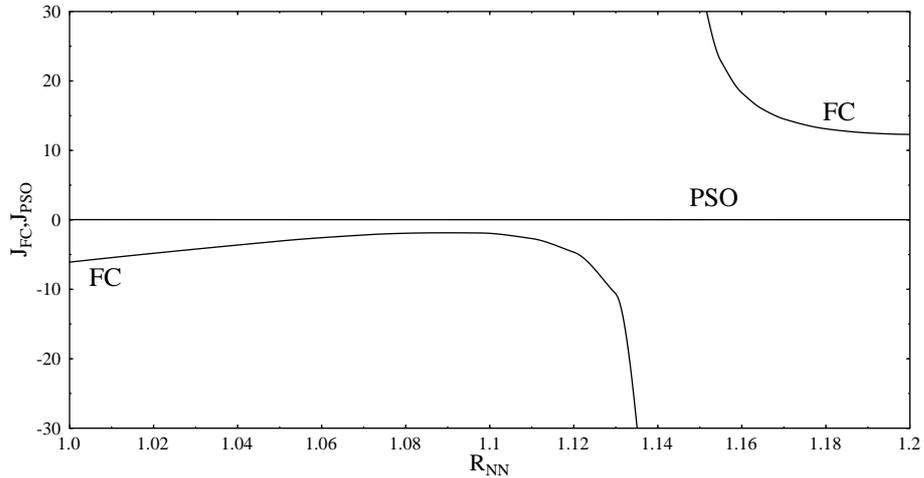


Abbildung 4.7: Abstandsabhängigkeit des FC- und PSO Beitrag zu $^1J(\text{NN})$

Wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt, tritt für den FC-Beitrag eine Polstelle auf, nicht jedoch für den PSO-Beitrag. Eine Erklärung dafür

Kapitel 4: Hochgenaue Berechnung indirekter Spin-Spin-Kopplungskonstanten

liefert die Form der vorliegenden Operatoren und die Betrachtung von Gl. 4.9 und 4.12. Im Gegensatz zum PSO-Operator (Gleichung 2.18) enthält der FC-Operator den Elektronenspinoperator \hat{s} . Der PSO-Operator ist Spinsymmetrie erhaltend, der FC-Operator bricht die Spinsymmetrie. Während die Orbitalrelaxation bei spinsymmetrischen Operatoren über den ersten Term in Gl. 4.12 beschrieben wird, findet diese bei Spinsymmetrie brechenden Operatoren über den zweiten Term statt. Aus Gleichung 4.15 und 4.19 folgt dann, daß im Falle einer Singularität der Singulett-Stabilitätsmatrix die Eigenschaften mit Spinsymmetrie erhaltenden Operatoren (z.B. der PSO-Beitrag) und im Falle einer Singularität der Triplett-Stabilitätsmatrix die Eigenschaften mit Spinsymmetrie brechenden Operatoren (z.B. der FC- und SD-Beitrag) Polstellen aufweisen.

Die Polstellen im Verlauf des FC- und SD-Terms ergeben sich somit durch die Singularität der Triplett-Stabilitätsmatrix.

Eine entsprechende Analyse der Triplett-Stabilitätsmatrizen liefert für N_2 und CO:

N_2 : $r_e = 1.09768 \text{ \AA}$
Bereich mit triplettinstabiler Lösung für $r > 1.145 \text{ \AA}$

CO: $r_e = 1.1283 \text{ \AA}$
Bereich mit triplettinstabiler Lösung für $r > 1.34 \text{ \AA}$

Dies stimmt exakt mit den Polstellen in Abbildung 4.2 und 4.3 überein.

Abschließend soll eine Betrachtung der zweiten Ableitung der Coupled-Cluster-Energie eine Erklärung liefern, warum im Rahmen der relaxierten Coupled-Cluster-Methoden bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten Polstellen zweiter Ordnung auftreten.

Werden die Parameter der Referenzfunktion in einer Coupled-Cluster-Berechnung mit Hilfe der Orbitalrotationsparameter der Referenzfunktion ausgedrückt, so läßt sich die Coupled-Cluster-Energie als Funktion der Orbitalrotationsparameter und der Amplituden aufstellen ($E_{CC} = E(\kappa, t)$). Die zweite Ableitung der Coupled-Cluster-Energie kann dann wie folgt formuliert

werden:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 E(\kappa, t)}{\partial x \partial y} = & \sum_{ij} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \kappa_i \partial \kappa_j} \frac{\partial \kappa_i}{\partial x} \frac{\partial \kappa_j}{\partial y} + \frac{\partial^2 E}{\partial \kappa_i \partial t_j} \frac{\partial \kappa_i}{\partial x} \frac{\partial t_j}{\partial y} \right] \\
 & + \sum_i \frac{\partial E}{\partial \kappa_i} \frac{\partial^2 \kappa_i}{\partial x \partial y} \\
 & \sum_{ij} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial t_i \partial \kappa_j} \frac{\partial t_i}{\partial x} \frac{\partial \kappa_j}{\partial y} + \frac{\partial^2 E}{\partial t_i \partial t_j} \frac{\partial t_i}{\partial x} \frac{\partial t_j}{\partial y} \right] \\
 & + \sum_i \frac{\partial E}{\partial t_i} \frac{\partial^2 t_i}{\partial x \partial y} .
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

Im Gegensatz zu Gleichung 4.17 enthält der Ausdruck der zweiten Ableitungen der Coupled-Cluster-Energie die Änderung der Orbitalrotationskoeffizienten nicht nur linear sondern auch quadratisch. Wird die Stabilitätsmatrix singular, führt dieser Umstand zu einer Polstelle zweiter Ordnung, wie in Abbildung 4.2 und 4.3 zu erkennen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden :

Beim Übergang von einer stabilen zu einer tripletstabilen RHF-Wellenfunktion geht ein Eigenwert der Tripletstabilitätsmatrix durch Null und die Tripletstabilitätsmatrix wird singular. Im Fall einer Spinsymmetrie brechenden Störung führt dies über die HF-Orbitalrelaxation zu Polstellen der entsprechenden zweiten Ordnung-Eigenschaft. Die Stabilitätsmatrix geht in die Orbitalrelaxation von HF-Berechnungen linear und in die HF-Orbitalrelaxation bei CC-Berechnungen quadratisch ein, sodaß es bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten zu Polstellen erster (HF) bzw. zweiter (CC) Ordnung kommt.

Eine Lösung des "Polstellen-Problems" ist, die Relaxation der Referenzfunktion bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten nicht zu berücksichtigen. Im Rahmen der Coupled-Cluster-Theorie ist dies möglich, da gezeigt werden kann, daß über die T_1 -Amplituden (Gl. 2.54) die wichtigsten Beiträge zu Orbitalrelaxation beschreiben werden [115]. Die so konzipierten Coupled-Cluster-Methoden werden als unrelaxierte Verfahren bezeichnet [115]. Derartige Ansätze sind für die Hierarchie CCSD, CC3 und CCSDT bekannt. Für Verfahren, die auf störungstheoretischen Ansätzen basieren, wie beispielsweise MP2 oder CCSD(T), ist eine Formulierung unrelaxierter

Kapitel 4: Hochgenaue Berechnung indirekter Spin-Spin-Kopplungskonstanten

xierter Verfahren problematisch [116].

Eine Betrachtung der Ergebnisse der unrelaxierten Methoden in Abbildung 4.2 und 4.3 zeigt, daß diese keine Polstellen aufweisen. Die Kopplungskonstanten werden dabei von der unrelaxierten CCSD- und CC3-Methode in guter Übereinstimmung beschreiben.

Ein Vergleich der Ergebnisse der unrelaxierten CCSD-, CC3- und CCSDT-Methoden an der Gleichgewichtsgeometrie (analog Abbildung 4.1) ist in Abbildung 4.8 aufgetragen.

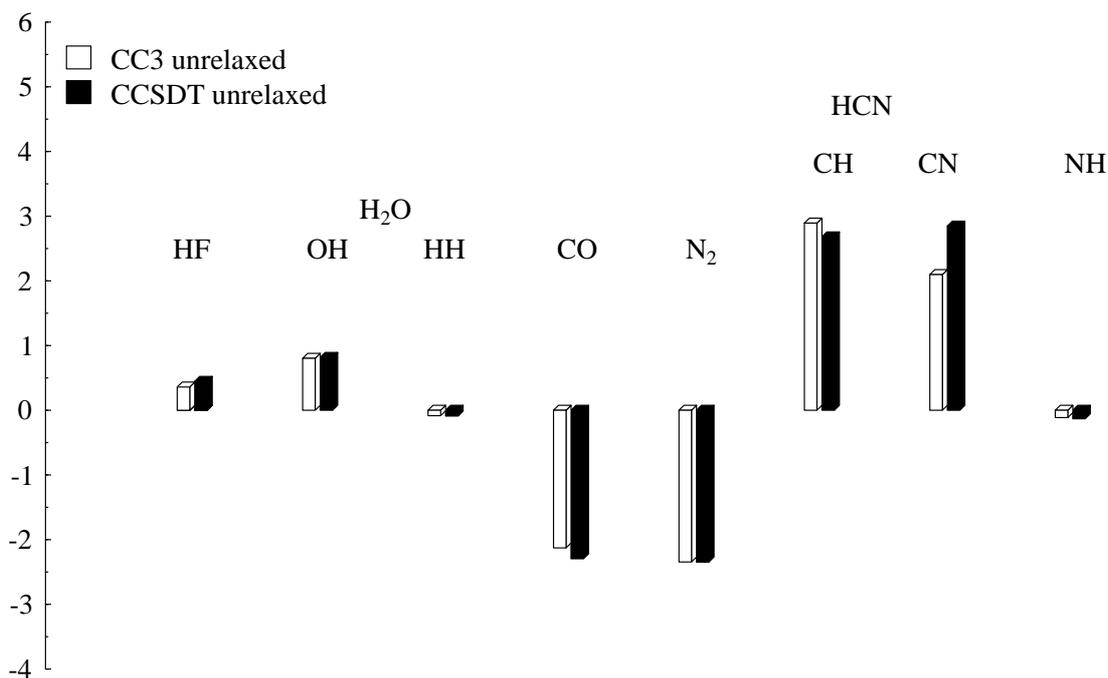


Abbildung 4.8: Differenz der reduzierten unrelaxierten CC3- und CCSDT-Spin-Spin-Kopplungskonstanten (in $10^{19} \text{ T}^2 \text{ J}^{-1}$) zu den CCSD-Ergebnissen, zur Berechnung wurde der QZ2p-Basissatz verwendet

Im Vergleich zu Abbildung 4.1 zeigt sich, daß die Differenzen der reduzierten Kopplungskonstanten der unterschiedlichen Coupled-Cluster-Verfahren bedeutend geringer ausfallen. Eine qualitativ falsche Beschreibung der Dreifachanregungseffekte, wie sie bei den Ergebnissen der relaxierten Rechnungen beobachtet wurden, tritt hier nicht auf. Verlässliche Ergebnisse bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten im Rahmen der Coupled-Cluster-Methoden werden somit nur bei Verwendung der unrelaxierten Methoden erhalten. Die relaxierten Methoden liefern lediglich für Moleküle mit Bindungsverhältnissen wie in H₂O oder HF übereinstimmende Ergebnisse.

4.4 Schwingungskorrekturen, Temperatureffekte und Vergleich zum Experiment

Zum Vergleich der Ergebnisse aus Coupled-Cluster-Rechnungen mit experimentellen Werten wurden die Spin-Spin-Kopplungskonstanten für den in Abschnitt 4.1 erwähnten Satz von Molekülen auf unrelaxiertem CCSD- und CC3-Niveau unter Verwendung des PZ3d2f-Basissatzes berechnet. Zusätzlich wurden die Nullpunktsschwingungs- und Temperatureffekte auf die Spin-Spin-Kopplungskonstanten berechnet (Kraftfeld: CCSD(T)/cc-pVQZ, Kopplungskonstanten: CCSD/QZ2p). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammenfaßt.

Die gute Übereinstimmung der CCSD- und CC3-Ergebnisse weist darauf hin, daß schon auf CCSD-Niveau eine gute Beschreibung der Korrelationseffekte gewährleistet ist. Die Größe der Nullpunktsschwingungseffekte beträgt 5-10%, während die Temperatureffekte in der Regel eine Größenordnung kleiner sind. Im Vergleich zu den Korrelationseffekten ist die Nullpunktsschwingungskorrektur meist größer als die Differenz CCSD-CC3, was die Bedeutung der Effekte der Molekülbewegung auf die Spin-Spin-Kopplungskonstanten unterstreicht.

Tabelle 4.2 kann entnommen werden, daß der Fehler zum Experiment im Rahmen der unrelaxierten CC3-Methode bei Berücksichtigung der Temperaturkorrekturen mitunter größer als 15% ist. Dabei erscheint es unwahrscheinlich, daß Fehler in den Schwingungs- und Temperaturkorrekturen (auf deren Qualität wird in Anhang A.2 näher eingegangen) die teils großen Abweichungen zum Experiment erklären können. Im Fall von HCN betragen die Abweichungen zum Experiment bis zu 20% (${}^2J({}^1\text{H}^{15}\text{N})$), während die Schwingungs- und Temperatureffekte lediglich 10% beitragen.

Eine mögliche Fehlerquelle ist die Berücksichtigung von relativistischen Effekten, welche sich gerade im kernnahen Bereich, dessen korrekte Beschreibung essentiell für die Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten ist, am stärksten auswirken. Eine Studie von Enevoldsen et. al., in der die Spin-Spin-Kopplungskonstanten einer Reihe von Hydriden (MH_4 mit $\text{M}=\text{C},\text{Si},\text{Ge},\text{Sn}$ und Pb) im Rahmen von relativistischen vier Komponenten Rechnungen bestimmt wurden zeigt jedoch, daß die relativistischen Effekte erst ab der vierten Periode größer als 1-2% sind [34].

Der Vergleich der CCSD/PZ3d2f-Kopplungskonstanten aus Tabelle 4.2 mit den CCSD/QZ2p-Werten aus Tabelle 4.1 zeigt, daß beim Übergang vom QZ2p- zum PZ3d2f-Basissatz Unterschiede von 10-20% vorliegen (auf die langsame Basissatzkonvergenz bei der Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten wird in Anhang A.2.2 näher eingegangen).

Tabelle 4.2: Indirekte Spin-Spin-Kopplungskonstanten und Schwingungs-Rotationskorrekturen für HF, H₂O, CO, N₂ und HCN (in Hz) ^{a)} .

Kopplung	Methode, Schwingungs-, Temperatur- Korrektur	FC	SD	DSO	PSO	Summe
HF, ¹ J(¹⁹ F ¹ H)	CCSD	331.36	-0.55	-0.12	190.88	521.57
	CC3	331.05	-0.38	-0.10	190.93	521.50
	0K	-23.60	-1.25	0.04	-3.02	-27.83
	300k	-25.84	-1.37	0.04	-3.25	-30.42
	Exp.					500(20) ^{b)}
H ₂ O, ¹ J(¹⁷ O ¹ H)	CCSD	-66.49	-0.55	-0.03	-11.78	-78.85
	CC3	-66.12	-0.57	-0.04	-11.79	-78.52
	0K	3.75	0.07	-0.00	0.28	4.10
	300K	4.10	0.08	0.00	0.29	4.47
	Exp.					-80.6(1) ^{e)}
H ₂ O, ² J(¹ H ¹ H)	CCSD	-10.84	0.97	-7.22	9.25	-7.84
	CC3	-10.39	0.96	-7.21	9.29	-7.35
	0K	0.84	-0.10	0.43	-0.45	0.72
	300K	0.76	-0.09	0.47	-0.49	0.65
	Exp.					-7.2(7) ^{d)}
CO, ¹ J(¹³ C ¹⁷ O)	CCSD	7.37	-4.97	0.10	13.17	15.67
	CC3	6.92	-4.82	0.10	13.10	15.30
	0K	0.64	-0.05	-0.00	0.10	0.69
	300K	0.74	-0.05	-0.00	0.11	0.80
	Exp.					16.4(1) ^{e)}
N ₂ , ¹ J(¹⁴ N ¹⁵ N)	CCSD	0.91	-1.89	0.03	2.76	1.81
	CC3	0.80	-1.84	0.03	2.78	1.77
	0K	0.16	-0.03	0.00	0.02	0.15
	300K	0.18	-0.03	0.00	0.03	0.18
	Exp.					1.8(6) ^{f)}
HCN, ¹ J(¹³ C ¹ H)	CCSD	245.48	0.50	0.40	-0.60	245.78
	CC3	241.80	0.50	0.41	-0.59	242.12
	0K	2.64	-0.02	0.01	0.04	2.67
	300K	2.72	-0.02	0.00	0.05	2.75
	Exp.					267.3 ^{g)}
HCN, ¹ J(¹³ C ¹⁵ N)	CCSD	-13.16	-4.99	0.04	-0.08	-18.19
	CC3	-13.05	-4.86	0.04	-0.03	-17.90
	0K	2.02	-0.07	0.00	0.04	1.99
	300K	2.13	-0.07	0.00	0.04	2.10
	Exp.					-18.5 ^{g)}
HCN, ² J(¹ H ¹⁵ N)	CCSD	-4.16	-0.71	0.62	-3.47	-7.72
	CC3	-4.17	-0.70	0.62	-3.40	-7.65
	0K	0.44	0.06	-0.02	0.25	0.73
	300K	0.47	0.06	-0.03	0.27	0.77
	Exp.					-8.7 ^{g)}

^{a)} Kopplungskonstanten berechnet auf unrelaxiertem CCSD- und CC3-Niveau unter Verwendung der PZ3d2f-Basis (s-unkontrahiert für den FC-Beitrag). Die Schwingungs- und Temperaturkorrekturen wurden auf CCSD(T)/PVQZ- (Kraftfeld) und unrelaxiert CCSD/QZ2p- (Kopplungskonstanten) Niveau berechnet.

Experimentelle Ergebnisse : ^{b)} [124] ^{c)} [125] ^{d)} [126] ^{e)} [127] ^{f)} [128] ^{g)} [129]

Um eine Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Zahlen im Bereich von wenigen Prozent zu erreichen, scheint es notwendig, bei der Berechnung der Kopplungskonstanten größere Basissätze zu verwenden, was mit einem erhöhten Rechenaufwand verbunden ist. Eine eingehende Studie der Basissatz- und Methodenkonvergenz am Beispiel des Borhydrids im nächsten Abschnitt soll Aufschluß über die unterschiedlichen Einflüsse liefern.

4.5 Korrelations- und Basissatzeffekte bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Borhydrid

Das Borhydrid (BH) Molekül eignet sich als zweiatomiges Molekül mit 6 Elektronen hervorragend für Benchmarkrechnungen. Aufgrund der geringen Größe des Moleküls sind FCI-Rechnungen an diesem System mit akzeptablem Zeitaufwand durchführbar. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Ergebnisse von Coupled-Cluster-Rechnungen mit FCI-Ergebnissen zu vergleichen. Während derartige Studien für Polarisierbarkeiten [130], Hyperpolarisierbarkeiten [78], Magnetisierbarkeiten [131] und chemische Verschiebungen [132] bereits ausgeführt wurden, sind noch keine vergleichbaren Untersuchungen für Spin-Spin-Kopplungskonstanten angestellt worden.

Im Rahmen der vorliegenden Studie der Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Borhydrid wurden (in einer Zusammenarbeit mit Dr. Magdalena Pecul aus Warschau) Rechnungen auf HF-, CCSD-, CC3-, CCSDT und FCI-Niveau mit unterschiedlichen Basissätzen durchgeführt.

Neben der Berechnung der Korrelationseffekte unter Berücksichtigung der Anregungen aller Elektronen ("all-electron"-CC bzw. FCI) wurde eine gängige Näherung zur Verringerung des Rechenaufwands in korrelierten Methoden verwendet, bei der die Elektronen in den innersten Schalen nicht in die Korrelationsrechnung einbezogen werden. Im Fall von BH sind dies die 1s-Elektronen des Bors, sodaß in der Coupled-Cluster-Wellenfunktion keine Amplituden, welche Anregungen aus diesem Orbital enthalten, berücksichtigt werden. Diese als "frozen-core" bezeichnete Näherung hat sich vor allem bei Energieberechnungen und Geometrieoptimierungen bewährt, da hier der Großteil der relevanten Korrelationseffekte von der Elektronenstruktur im Valenzbereich herrührt.

In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse der HF-, Coupled-Cluster- und FCI-Rechnungen aufgeführt.

Kapitel 4: Hochgenaue Berechnung indirekter
Spin-Spin-Kopplungskonstanten

Tabelle 4.3: Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Borhydrid (in Hz) ^{a)}.

Beitrag	Methode	all-electron	frozen-core
FC	HF-SCF	56.99	
	CCSD	43.34	55.43
	CC3	42.78	54.88
	CCSDT	42.30	54.45
	FCI	42.43	42.30
SD	HF-SCF	1.12	
	CCSD	0.31	0.31
	CC3	0.34	0.34
	CCSDT	0.36	0.36
	FCI	0.36	0.36
DSO	HF-SCF	-0.41	
	CCSD	-0.36	0.18
	CC3	-0.36	0.18
	CCSDT	-0.36	0.18
	FCI	-0.36	-0.36
PSO	HF-SCF	-1.46	
	CCSD	-1.13	-1.21
	CC3	-1.20	-1.28
	CCSDT	-1.21	-1.29
	FCI	-1.23	-1.24

^{a)} Alle Coupled-Cluster-Rechnungen wurden ohne HF-Orbitalrelaxation (unrelaxiert) durchgeführt (siehe Abschnitt 4.2), während bei den FCI-Rechnungen die Orbitalrelaxation berücksichtigt wurde. Als Basis wurden der von Helgaker et. al. vorgeschlagene cc-pVDZ-su1 Basissatz verwendet [133]. (Geometrie : $R_{BH}=1.2324 \text{ \AA}$)

4.5. Korrelations- und Basissatzeffekte bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Borhydrid

Beim Vergleich der "all-electron" Verfahren untereinander zeigt sich, daß die CCSDT-Methode eine sehr gute FCI-Näherung darstellt. Die Abweichungen von den FCI-Zahlen betragen maximal 0.13 Hz. Für CC3 liegen diese bei 0.35 Hz und für CCSD bei Hz 0.9. Auf CCSD- und CC3-Niveau werden 94% bzw. 95% der Korrelationseffekte erhalten, während diese auf CCSDT-Niveau um weniger als 1% überschätzt werden.

Der Vergleich der Ergebnisse der "all-electron" und der "frozen-core"-Rechnungen zeigt, daß die Differenz auf FCI-Niveau klein ist, während die "frozen-core"-Näherung für die Ergebnisse des FC- und DSO-Beitrags im Rahmen der unrelaxierten Coupled-Cluster-Rechnungen zu einer Verschlechterung der Ergebnisse führt.

Die Analyse der HF-Orbitalrelaxation aus Abschnitt 4.3 liefert eine Erklärung für diesen Effekt: Im Rahmen der unrelaxierten Methoden wird die Orbitalrelaxation in Gegenwart der Störung ausschließlich mittels der T_1 -Amplituden beschrieben (siehe Abschnitt 4.2). Bei Verwendung der "frozen-core"-Näherung enthält die Coupled-Cluster-Wellenfunktion jedoch keine T_1 -Amplituden für die Innerschalenelektronen des Bors. Dadurch wird die Relaxation der Elektronenstruktur im Kernbereich des Bors beeinträchtigt, was sich auf die Spin-Spin-Kopplungskonstanten auswirkt.

Die Basissatzkonvergenz bei der Berechnung der BH-Spin-Spin-Kopplungskonstanten kann den Werten aus Tabelle 4.4 entnommen werden.

Hier zeigt sich, daß eine Konvergenz der Ergebnisse auf 1.5 Hz zum nächst niedrigeren Basissatzniveau erst bei Verwendung der cc-pCV5Z-su1-Basis mit über 200 Basisfunktionen erreicht wird. Im Rahmen der s-unkontrahierten XZP- und cc-pVXZ-su1 Basissätze wird keine vergleichbare Konvergenz erreicht. Das Ergebnis des 13s9p2d / 8s3p2d Basissatzes weicht noch 4-5 Hz von Basissatzlimit ab, während mit dem cc-pV5Z-su-1 Basissatz Werte erhalten werden, welche über dem des cc-pCV5Z-su1 Basissatzes liegen.

Eine analoge Studie für die Kopplungskonstante im HD Molekül findet sich in Anhang A.2.2.

Kapitel 4: Hochgenaue Berechnung indirekter
Spin-Spin-Kopplungskonstanten

Tabelle 4.4: Indirekte Spin-Spin-Kopplungskonstanten von BH (in Hz) ^{a)}

	TZ2p-sunc ^{b)}	QZ2p-sunc ^{b)}	13s9p2d/8s3p2d ^{c)}	
¹ J(BH)	40.01	44.69	46.73	
DSO	-0.43	-0.45	-0.47	
PSO	-0.36	-0.29	-0.12	
SD	-0.32	-0.06	0.67	
FC	41.12	45.49	46.65	

	^{d)} cc-pVDZ-su1	cc-pVTZ-su1	cc-pVQZ-su1	cc-pV5Z-su1
¹ J(BH)	42.16	46.47	49.00	53.88
DSO	-0.36	-0.45	-0.49	-0.49
PSO	-1.13	-0.26	-0.06	0.10
SD	0.31	0.87	0.77	0.65
FC	43.34	46.32	48.78	53.63

	^{d)} cc-pCVDZ-su1	cc-pCVTZ-su1	cc-pCVQZ-su1	cc-pCV5Z-su1
¹ J(BH)	41.63	46.60	49.35	50.80
DSO	-0.41	-0.48	-0.50	-0.50
PSO	-0.93	-0.11	0.02	0.10
SD	0.34	0.86	0.87	0.83
FC	42.63	46.33	48.96	50.37

^{a)} Berechnet auf unrelaxiertem "all-electron" CCSD-Niveau.

^{b)} TZ2p- und QZ2p-Basissätze mit unkontrahierten s-Funktionen.

^{c)} Basissatz der TURBOMOLE-Basissatzbibliothek [107, 108].

^{d)} Von Helgaker et. al. vorgeschlagene su1-Basissätze [133].

4.6 Zusammenfassung

Aufgrund der eingehenden Untersuchung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten einer Reihe von kleinen Molekülen, die mit Hilfe unterschiedlicher *ab-initio*-Verfahren und Basissätzen berechnet wurden, lassen sich folgende Aussagen treffen :

- Aufgrund von Singularitäten der Triplett-Stabilitätsmatrix kommt es bei Berechnungen der Kopplungskonstanten mittels der HF-Methode und Coupled-Cluster-Methoden mit HF-Orbitalrelaxation mitunter zu hohen Fehlern der Ergebnisse. Eine Lösung dieses Problems stellt die Verwendung der unrelaxierten Coupled-Cluster-Methoden dar.
- Eine Berücksichtigung der Elektronenkorrelationseffekte ist bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten essentiell. Ein Vergleich mit FCI-Ergebnissen für Borhydrid zeigt, daß die unrelaxierte CC3- und CCSDT-Methode eine gute FCI-Näherung darstellen. Schon auf CCSD-Niveau werden 94% und auf CCSDT-Niveau nahezu 100% der Korrelationseffekte beschreiben.
- Die Verwendung der "frozen-core"-Näherung bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten auf unrelaxiertem Coupled-Cluster-Niveau führt zu hohen Fehlern der Ergebnisse und kann daher nicht zur Anwendung empfohlen werden.
- In nahezu allen Fällen werden Ergebnisse mit wenigen Prozent Abweichung vom Experiment erst mit sehr großen s-unkontrahierten Basissätzen erhalten.
- Wie auch bei der Berechnung der chemischen Verschiebungen verringert die Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungs- und Temperatureffekte die Abweichung der berechneten von den experimentellen Werten erheblich.

Kapitel 4: Hochgenaue Berechnung indirekter
Spin-Spin-Kopplungskonstanten

Kapitel 5

Spezielle Anwendungen

5.1 Eine Karplus-Relation zur Beschreibung der Pseudorotation von Cyclopentan

Bei der Strukturanalyse mittels der NMR-Spektroskopie kommt den Spin-Spin-Kopplungskonstanten eine besondere Bedeutung zu, da mit deren Hilfe direkte Aussagen über die Konformation einer Verbindung gemacht werden können. In einer Reihe von Untersuchungen wurden von Karplus et al. erstmals die ^3J -Kopplungen in Ethan über Argumente aus der Valence-Bond-Theorie mit dem zugehörigen HCCH-Diederwinkel in Verbindung gebracht [134–136]. In zahlreichen Studien wird diese als Karplus-Kurve bekannte Relation zur Strukturanalyse organischer und biochemischer Verbindungen verwendet [1]. Ein derartiges Verfahren zur Konformationsbestimmung sollte prinzipiell auch in zyklischen Systemen, in denen die Konformere durch Pseudorotationen ineinander überführt werden können, anwendbar sein.

In diesem Abschnitt soll (in einer Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Dieter Cremer aus Göteborg) am Beispiel des Cyclopentans untersucht werden, ob sich eine Beziehung zwischen den indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten und der Konformation des Moleküls aufstellen läßt. In zukünftigen Arbeiten sollen die so erhaltenen Kenntnisse bei der Konformationsanalyse von Systemen mit biochemischer Bedeutung wie z.B. Polypeptiden, Nucleinsäuren und 2'-Deoxyribose-Zucker Anwendung finden.

5.1.1 Beschreibung der Pseudorotation von Cyclopentan

Wie Cremer und Pople für N-gliedrige zyklische Systeme gezeigt haben, läßt sich ein Satz interner Koordinaten aufstellen, die sogenannten Puckering-Koordinaten [137], über welche die Pseudorotation in Ringsystemen auf einfache Art beschrieben werden kann. Der Konformationsraum eines N-gliedrigen Ringes wird dabei durch N-3 Puckering-Koordinaten aufgespannt. Für N=5 ergeben sich somit zwei Puckering-Koordinaten, die Puckering-Amplitude q und der Pseudorotations-Winkel ϕ (mit $0 < \phi < 2\pi$, siehe Abbildung 5.1). Diese sind mit Hilfe einer Ebene im Molekül definiert, die sich während der Pseudorotation nicht ändert ($q=0$). Die out-of-plane-Koordinaten z_j der Atome $j = 1, \dots, 5$ werden dabei durch die Puckering-Koordinaten q und ϕ wie folgt bestimmt:

$$z_j = \sqrt{\frac{2}{5}} q \cos\left(\frac{4\pi(j-1)}{5} + \phi\right) \quad , \quad (5.1)$$

wobei für die Koordinaten z_j folgende Bedingung gilt :

$$\sum_{j=1}^5 z_j^2 = q^2 \quad . \quad (5.2)$$

Die kartesischen Koordinaten lassen sich so auf einfache Art mit den Puckering-Koordinaten in Verbindung bringen. Hierbei sei angemerkt, daß nach einer Pseudorotation von 36° entlang der Koordinate ϕ wieder dieselbe Konformation erhalten wird, wobei die Reihenfolge der Ringatome zyklisch um ein Atom vertauscht wird (siehe Abbildung 5.1). Um die Puckering-Koordinaten und somit auch die Konformationen des Cyclopentans - in Analogie zur Karplus-Relation - mit den Spin-Spin-Kopplungskonstanten in Verbindung zu bringen, lassen sich letztere in Form einer Fourier-Reihe ausdrücken :

$${}^n J(q, \phi) = \sum_{k=0}^{\infty} [{}^n J_k^c(q) \cos(k\phi) + {}^n J_k^s(q) \sin(k\phi)] \quad , \quad (5.3)$$

wobei ${}^n J_k^c$ und ${}^n J_k^s$ in einer Taylor-Reihe nach den Puckering-Koordinaten entwickelt werden :

$${}^n J_k(q) = \sum_{l=0}^{\infty} {}^n J_{kl} q^l \quad . \quad (5.4)$$

Mit Hilfe der berechneten indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten unterschiedlicher Konformere läßt sich dann eine entsprechende Funktion ${}^n J(q, \phi)$

5.1. Eine Karplus-Relation zur Beschreibung der Pseudorotation von Cyclopentan

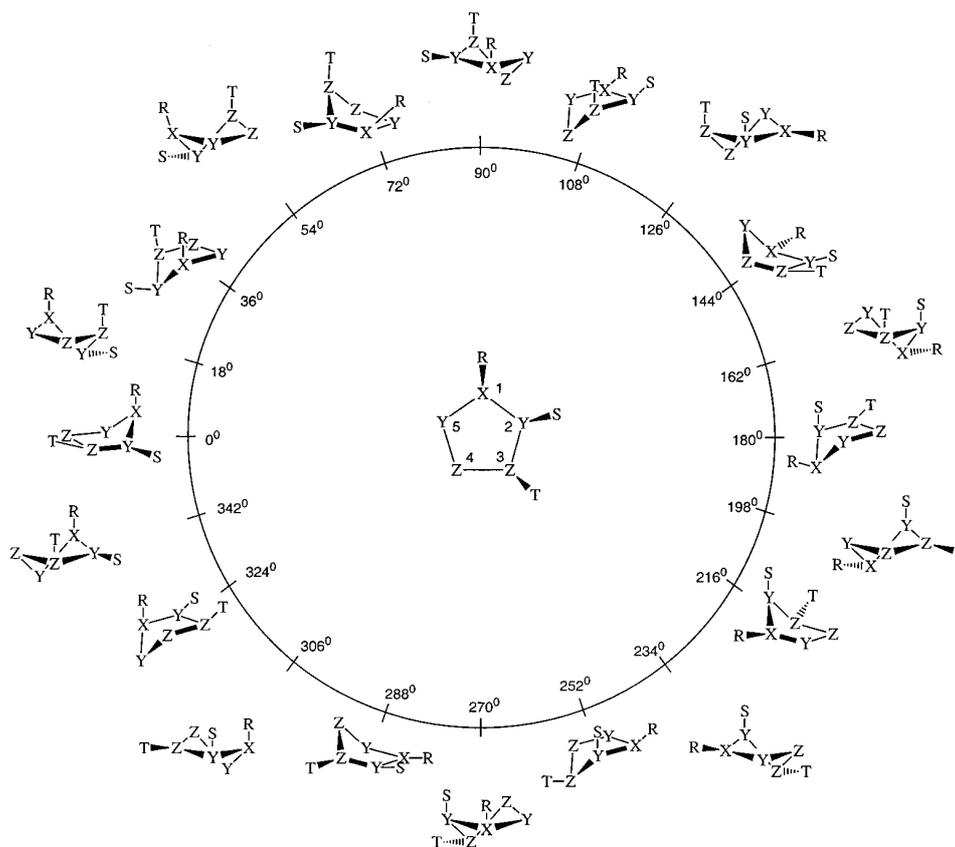


Abbildung 5.1: Konformationen des Cyclopentans in Abhängigkeit der Pseudorotationskoordinate ($\phi = 0^\circ \rightarrow 360^\circ$). Die planare Form ($q = 0$) ist in der Mitte abgebildet. Um die Positionen der unterschiedlichen Atome zu unterscheiden, sind diese als X, Y und Z (für Ringatome) und R, S und T (für Substituenten) gekennzeichnet.

aufstellen. Hier sei angemerkt, daß durch die Berechnung aller indirekten nJ Kopplungskonstanten der T- und E-Form (siehe Abbildung 5.2) von Cyclopentan aufgrund der Molekülsymmetrie und der Periodizität der Pseudorotationskoordinaten 20 Punkte zur Interpolation der entsprechenden Funktion ${}^nJ(q, \phi)$ (siehe Abbildung 5.3) erhalten werden.

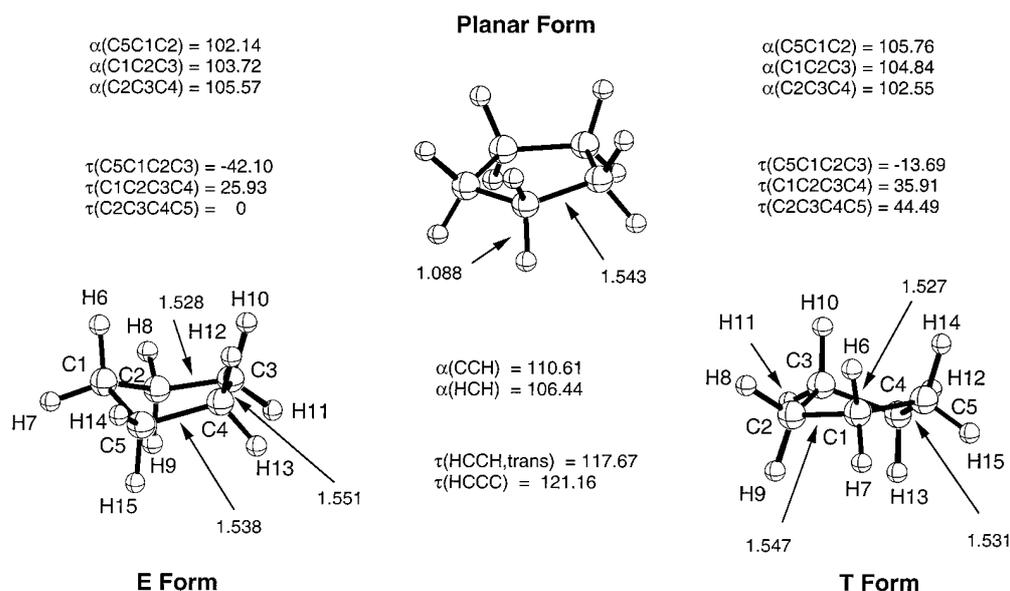


Abbildung 5.2: MP2/cc-pVTZ-Geometrie der E-, T- und planaren Form von Cyclopentan (Längen in Å, Winkel in Grad).

5.1.2 Berechnung der indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten

Da das Ziel dieser Analyse die Untersuchung von Molekülen mit biochemischer Funktion ist, und die Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten von derart großen Systemen meist nur auf HF- und DFT-Niveau möglich ist, stellt sich die Frage, ob die Genauigkeit dieser Methoden zuverlässige Aussagen über die Kopplungskonstanten zuläßt.

Wie bereits in Kapitel 4 gezeigt, werden auf (unrelaxiertem) CCSD-Niveau indirekte Spin-Spin-Kopplungskonstanten mit hoher Genauigkeit erhalten (siehe Abschnitt 4.4 und 4.5), während die Ergebnisse der HF-Methode aufgrund der fehlenden Elektronenkorrelationseffekte erhebliche Fehler aufweisen. Vorteil der DFT-Verfahren gegenüber der HF-Methode ist die Berücksichtigung der Korrelationseffekte bei ähnlichem Rechenaufwand [7, 8]. Erste

5.1. Eine Karplus-Relation zur Beschreibung der Pseudorotation von Cyclopentan

Ergebnisse der Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten auf DFT-Niveau haben sich dabei als vielversprechend erwiesen [28, 112]. Aus diesem Grund sollen im Folgenden die Ergebnisse der CCSD-Methode zur Bewertung von DFT-Kopplungskonstanten dienen.

Zu diesem Zweck wurden die Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Cyclopentan auf unrelaxiertem CCSD-Niveau mit dem DZP- und QZ2p-Basissatz [107] und auf DFT(B3LYP)-Niveau [28, 103, 105, 106] unter Verwendung eines Basissatzes nach Kutzelnigg [138] berechnet. Aufgrund des hohen Rechenaufwandes im Rahmen der CCSD-Methode wurde nur der FC-Beitrag berechnet, da Kohlenstoff-Wasserstoff Kopplungskonstanten von diesem Beitrag dominiert werden [5].

Die Ergebnisse der Berechnungen der indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten sind in Abbildung 5.3 als Funktion ${}^nJ(q, \phi)$ aufgetragen.

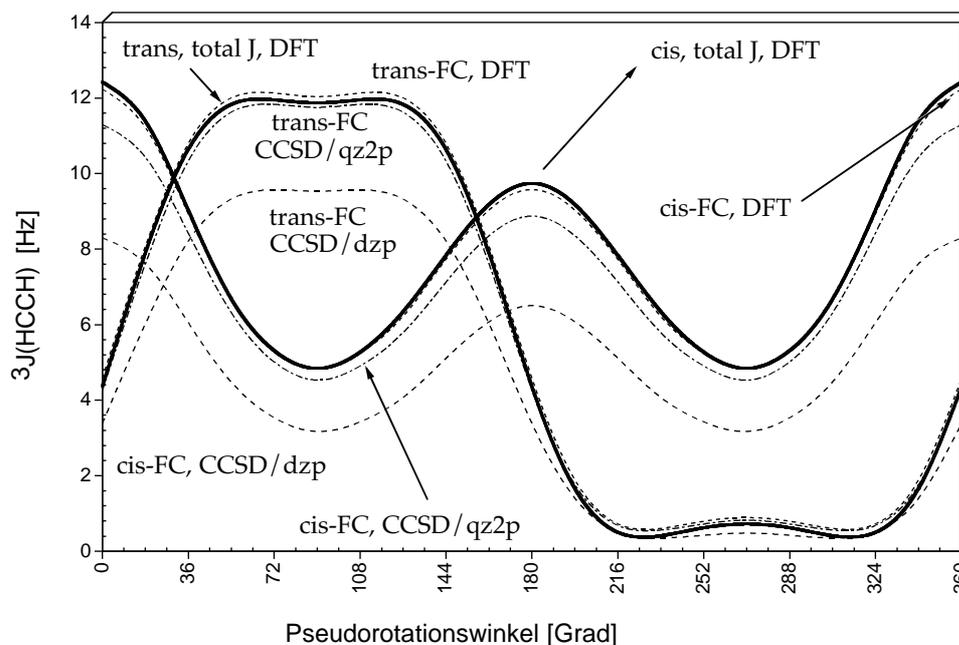


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der ${}^3J(\text{HCCH})$ Spin-Spin-Kopplungskonstanten vom Pseudorotationswinkel ϕ . Hierbei entspricht die cis-Kopplung ${}^3J(\text{H10C3C4H12})$ und die trans-Kopplung ${}^3J(\text{H10C3C4H13})$, zur Numerierung der Atome siehe Abbildung 5.2.

Die Unterschiede der CCSD/DZP- und QZ2p-Graphen zeigen die bereits in Kapitel 4 erwähnte langsame Basissatzkonvergenz bei der Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten auf Coupled-Cluster-Niveau. Der Vergleich

zu den Ergebnissen der DFT-Methode zeigt, daß die Kopplungskonstanten auf diesem Niveau mit deutlich geringerem Rechenaufwand qualitativ korrekt beschrieben werden. Die CH-Kopplungskonstanten von Cyclopentan werden erwartungsgemäß vom FC-Beitrag dominiert, wie der Vergleich der FC-Beiträge (in Abbildung 5.3 als trans-FC und cis-FC gekennzeichnet) mit dem Gesamtwert der Kopplungskonstanten (durchgezogene Kurven in Abbildung 5.3) zeigt.

5.1.3 Karplus-Kurve für die Pseudorotation in Cyclopentan

Die berechneten indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten zeigen eine deutliche Abhängigkeit der cis- und trans- $^3J(\text{HCCH})$ Kopplungen vom Pseudorotationswinkel ϕ . Wie Cremer et. al. zeigen, läßt sich eine Funktion $^3J(q, \phi)$ mittels der Entwicklung aus Gleichungen 5.3 und 5.4 mit Hilfe von neun Parametern mit einer Standardabweichung von 0.06 Hz anpassen [139].

5.1.4 Ausblick

In weiteren Studien soll dieses Verfahren durch Kombination von DFT-Rechnungen und experimentellen Ergebnissen die Konformationsanalyse von Molekülen mit biochemischer Bedeutung ermöglichen. Dabei ist vor allem die Größe der Puckering-Amplitude q von Interesse, welche mit Hilfe des von Wu, Cremer et. al. in Referenz [139] beschriebenen Verfahrens für Cyclopentan oder substituierte Cyclopentane bestimmt werden kann.

5.2 Berechnung der NMR-Parameter von Methylidinphosphan

Aufgrund seiner Funktion als Prototypverbindung für Moleküle mit Kohlenstoff-Phosphor Dreifachbindung (Phosphaalkine) [140] ist Methylidinphosphan (HCP) Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen [141–145]. Die bisherigen theoretischen Untersuchungen befassen sich mit der Berechnung von Geometrie, Schwingungsfrequenzen und chemischen Verschiebungen, wobei letztere bisher nur auf HF- und MP2-Niveau berechnet wurden [143, 145]. Zielsetzung dieser Studie (in Zusammenarbeit mit Prof. Alfredo Sanchez de Merás, Universität Valencia) ist die Berechnung aller NMR-Parameter von HCP auf Coupled-Cluster-Niveau. Die Ergebnisse sollen dabei die Grundlage für weitere Untersuchungen der NMR-Parameter von Phosphaalkinen bilden.

Zu diesem Zweck werden zunächst die optimierten Gleichgewichtsgeometrien mit den experimentellen Strukturparameter verglichen. Anschließend soll ein Vergleich der auf unterschiedlichen Niveaus berechneten NMR-Parameter Aufschluß über die Basissatz- und Elektronenkorrelationseffekte geben. Im Rahmen eines Vergleichs mit den experimentellen Ergebnissen soll dann die Qualität der berechneten NMR-Parameter bewertet werden.

5.2.1 Gleichgewichtsgeometrie

In Tabelle 5.1 sind die berechneten und experimentellen Strukturparameter zusammengefaßt.

Tabelle 5.1: Berechnete ^{a)} und experimentelle Strukturparameter von HCP (Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in Grad).

Basis	r _{CP}	r _{CH}
cc-pVTZ	1.550	1.066
aug-cc-pVTZ	1.556	1.067
cc-pVQZ	1.542	1.069
Exp. ^{b)}	1.542	1.067

^{a)} Berechnet auf auf CCSD(T)-Niveau, ^{b)} Experimentelle r_e-Geometrie [141]

Beim Vergleich mit den experimentellen Geometrien zeigt sich, daß bereits auf CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau Ergebnisse mit Abweichungen von weniger als 0.01 \AA erhalten werden. Die Abweichungen auf CCSD(T)/cc-pVQZ-Niveau liegen bei 0.002 \AA . Somit deckt sich die Qualität der Strukturparameter, die im Rahmen der Coupled-Cluster-Geometrieoptimierungen erreicht wird mit den in der Literatur angegebenen Fehlern für CCSD(T)/cc-pVTZ- und cc-pVQZ-Gleichgewichtsstrukturen [14].

5.2.2 Chemische Verschiebungen

Die berechneten absoluten ^{13}C - und ^{31}P -Verschiebungen von HCP sind in Tabelle 5.2 angegeben. Der Vollständigkeit halber sind auch die ^1H -Verschiebungen aufgeführt.

Tabelle 5.2: Absolute chemische Verschiebungen von HCP (in ppm) ^{a)}.

Basissatz	SCF			MP2			CCSD(T)		
	^{31}P	^1H	^{13}C	^{31}P	^1H	^{13}C	^{31}P	^1H	^{13}C
TZ2p	331.7	30.1	19.6	396.2	29.5	51.4	392.4	29.7	48.6
QZ2p	335.4	30.1	15.4	396.3	29.5	46.9	393.6	29.7	44.1
QZ2p-sunc ^{b)}	335.4	30.1	15.3	396.5	29.5	46.9	393.6	29.7	44.1
QZ2p2f (P) ^{c)}	334.5	30.2	14.1	396.1	29.5	43.5	392.5	29.7	39.9
QZ2p3d2f1g (P) ^{d)}	335.5	30.2	14.1	395.7	29.5	42.9	391.7	29.7	39.5

^{a)} Die Gleichgewichtsgeometrie wurde auf CCSD(T)/cc-pVQZ-Niveau optimiert.

^{b)} QZ2p-Basissatz mit unkontrahierten s-Funktionen ^{c)} 2f- bzw. ^{d)} 3d2f1g-Augmentierung (Exponenten des cc-pVQZ Basissatzes) des Phosphor-Basissatzes.

Bei der Beschreibung der Phosphor- und Kohlenstoff-Verschiebung erweisen sich Korrelationseffekte als wichtig. So werden auf HF-Niveau ^{31}P -Verschiebungen erhalten, die um fast 60 ppm von den CCSD(T)-Ergebnissen abweichen, auf MP2-Niveau werden die Korrelationseffekte der ^{31}P - und ^{13}C -Verschiebungen bis zu 10% überschätzt. Bei Betrachtung der Reihe HF, MP2, CCSD(T) läßt sich der Fehler bei der Beschreibung der Korrelationseffekte auf CCSD(T)-Niveau auf weniger als 4 ppm für Phosphor, 3 ppm für Kohlenstoff und 0.2 ppm für Wasserstoff abschätzen.

Die Basissatzabhängigkeit der Verschiebungen auf CCSD(T)-Niveau läßt eine Abschätzung des Basissatzfehlers auf QZ2p-Niveau zu. Für Phosphor und Kohlenstoff beträgt dieser ca. 10 ppm und für Wasserstoff weniger als 1 ppm. Zur Angabe von relativen Verschiebungen für ^{31}P und ^{13}C wurden die abso-

5.2. Berechnung der NMR-Parameter von Methylidinphosphan

luten Verschiebungen der Standards PH_3 und CH_4 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 und 5.4 zusammengefaßt.

Tabelle 5.3: Absolute chemische Verschiebungen von CH_4 (in ppm) ^{a)}.

Basissatz	SCF		MP2		CCSD(T)	
	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ H
TZ2p :	197.4	31.8	203.5	31.6	201.6	31.7
QZ2p :	195.5	31.8	201.4	31.6	199.4	31.7
QZ2p-sunc ^{b)} :	195.7	31.8	201.4	31.6	199.5	31.7

^{a)} Die Gleichgewichtsgeometrie wurde auf CCSD(T)/cc-pVQZ-Niveau optimiert ($r_{\text{CH}} : 1.084 \text{ \AA}$). ^{b)} QZ2p-Basissatz mit unkontrahierten s-Funktionen.

Tabelle 5.4: Absolute chemische Verschiebungen von PH_3 (in ppm) ^{a)}.

Basissatz	SCF		MP2		CCSD(T)	
	³¹ P	¹ H	³¹ P	¹ H	³¹ P	¹ H
TZ2p	588.3	30.0	614.1	30.0	607.2	30.0
QZ2p	591.4	30.0	617.0	29.9	610.1	30.0
QZ2p-sunc ^{b)}	591.2	30.0	616.6	29.9	609.7	30.0
QZ2p2f (P) ^{c)}	589.1	29.9	617.0	29.8	610.8	29.8
QZ2p3d2f1g (P) ^{d)}	587.1	29.9	616.4	29.7	610.5	29.8

^{a)} Die Gleichgewichtsgeometrie wurde auf CCSD(T)/cc-pVQZ-Niveau optimiert ($r_{\text{CH}} : 1.411 \text{ \AA}$, $\angle_{\text{HPH}} = 122.76^\circ$).

^{b)} QZ2p-Basissatz mit unkontrahierten s-Funktionen ^{c)} 2f- bzw. ^{d)} 3d2f1g-Augmentierung (Exponenten des cc-pVQZ Basissatzes) des Phosphor-Basissatzes.

Die Ergebnisse der absoluten Verschiebungen der ³¹P- und ¹³C-Standard-Moleküle stehen im Einklang mit den Ergebnissen aus Kapitel 3. Die Beschreibung der Verschiebungen von Molekülen mit einfach gebundenen Atomen erweist sich dabei als unproblematisch. Im Gegensatz zu den Verschiebungen von HCP liegen für CH_4 und PH_3 generell kleine Korrelations- und Basissatzeffekte vor. So bewegen sich Methoden- und Basissatzfehler der Verschiebungen von CH_4 und PH_3 bereits auf CCSD(T)/QZ2p im Bereich von 1-2 ppm. Die aus den Daten in Tabelle 5.2, 5.3 und 5.4 als $\delta(\text{HCP}) = \sigma(\text{Std.}) - \sigma(\text{HCP})$ erhaltenen relativen Verschiebungen sind in Tabelle 5.5 angegeben. Die experimentellen Werte wurden in Lösung (10% CD_2Cl_2) gegen einen

Standard von 85% H_3PO_4 (extern) für ^{31}P und TMS (intern) für ^{13}C gemessen [142]. Die relativen Verschiebungen von HCP werden mit -32.0 ppm für ^{31}P und 158.0 ppm für ^{13}C angegeben [142], was in guter Übereinstimmung mit einer vorangegangenen Studie steht [144].

Da eine Berechnung der im Experiment verwendeten Standards auf diesem Niveau praktisch nicht durchführbar ist, wurden die experimentellen Verschiebungen in Tabelle 5.5 mittels der experimentellen Verschiebungen der Standardmoleküle [146, 147] auf PH_3 und CH_4 zurückgerechnet.

Tabelle 5.5: Relative chemische Verschiebungen von HCP (in ppm).

Basissatz	SCF			MP2			CCSD(T)		
	^{31}P	^{31}H	^{13}C	^{31}P	^{31}H	^{13}C	^{31}P	^{31}H	^{13}C
TZ2p	256.6	1.7	177.8	217.9	2.1	152.0	214.8	1.9	153.0
QZ2p	256.0	1.7	180.2	220.7	2.1	154.5	216.4	2.0	155.3
QZ2p-sunc ^{a)}	255.8	1.7	180.3	220.1	2.1	154.5	216.1	1.9	155.4
QZ2p2f (P) ^{b)}	254.6	1.6	181.4	220.9	2.1	157.8	218.2	2.0	159.5
QZ2p3d2f1g (P) ^{c)}	251.7	1.6	181.4	220.7	2.1	158.5	218.8	2.0	159.9
Exp.							213.4 ^{d)}		160.3 ^{e)} 156.3 ^{f)}

^{a)} QZ2p-Basissatz mit unkontrahierten s-Funktionen ^{b)} 2f- bzw. ^{c)} 3d2f1g-Augmentierung (Exponenten des cc-PVQZ Basissatzes) des Phosphor-Basissatzes.

^{d)} Ref. [142, 144] ^{e)} Ref. [142] ^{f)} Ref. [144]

Die relativen Verschiebungen auf HF-, MP2- und CCSD(T)-Niveau weisen untereinander aufgrund einer Fehlerkompensation bei der Differenzbildung geringere Abweichungen auf als die absoluten Verschiebungen aus Tabelle 5.2 auf (siehe auch Abschnitt 3.5). Beim Vergleich der experimentellen Verschiebungen mit den berechneten Werten ist zu berücksichtigen, daß die experimentellen Werte im Gegensatz zu den in Abschnitt 3.5 und 4.4 angegebenen Zahlen nicht in der Gasphase, sondern in Lösung gemessen wurden. Die Abweichungen der CCSD(T)-Ergebnisse von den experimentellen Werten liegen im Bereich weniger ppm, obwohl die berechneten Verschiebungen weder Nullpunktsschwingungs- und Temperaturkorrekturen noch Lösemittelkorrekturen enthalten. Da bereits in Abschnitt 3.4 die Bedeutung der Nullpunktsschwingungskorrektur zur quantitativen Berechnung der ^{13}C -Verschiebungen unterstrichen wurde, stellt sich die Frage, wie die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu erklären ist. Folgende Möglichkeiten sind denkbar :

- Nullpunkt- und Temperatureffekte sowie Lösemiteleinflüsse auf die

chemischen Verschiebungen sind in diesem Fall vernachlässigbar klein.

- Nullpunkts- und Temperatureffekte sowie Lösemiteleinflüsse liegen mit unterschiedlichen Vorzeichen vor und heben sich gegenseitig auf.
- Nullpunkts- und Temperatureffekte sowie Lösemiteleinflüsse sind für die gegebenen Standards und HCP gleich groß und heben sich bei der Berechnung der relativen Verschiebungen auf.

Nur die Berechnung von Schwingungs-, Rotations- und Lösemittelkorrekturen kann über die Größe der einzelnen Effekte Aufschluß geben, wobei vor allem die Berechnung von Lösemiteleinflüssen eine große Herausforderung für die theoretische Chemie darstellt [148].

Eine Abschätzung ermöglichen die Werte der Nullpunktsschwingungs- und Lösemittelleffekte von CN-Gruppen in verschiedenen Verbindungen. Anhand der Werte von HCN und CH₃CN aus Abschnitt 3.5 lassen sich die Nullpunktsschwingungseffekte auf die relativen ¹³C Verschiebungen auf ca. -1 ppm abschätzen. Aus einer Untersuchung der Lösemittelleffekte von Cammi, Mennucci und Tomasi [149] geht hervor, daß sich die absoluten ¹³C-Verschiebungen von CH₃CN in Lösung (in Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl des Lösemittels) gegenüber dem Vakuumwert um ca. 5-6 ppm verringert. Anhand dieser Anhaltspunkte kann zumindest die Größenordnung dieser Effekte abgeschätzt werden.

5.2.3 Indirekte Spin-Spin-Kopplungskonstanten

Die berechneten indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten für HCP sind in Tabelle 5.6 aufgelistet. HCP erweist sich als interessantes Beispiel zur Berechnung der Kopplungskonstanten, da die ¹J(PC)-Kopplung vom FC- und SD-Term dominiert wird, während die größten Beiträge der ²J(PH)-Kopplung vom FC- und PSO-Term herrühren. Wie auch schon im Fall von HCN (siehe Kapitel 4) wird die ¹J(CH) Kopplungskonstante im wesentlichen durch den FC-Term bestimmt.

Der Vergleich der CCSD- und CC3-Ergebnisse läßt eine Abschätzung des Fehlers bei der Behandlung der Korrelationseffekte zu. So werden auf CCSD-Niveau die Werte der ¹J(CH) Kopplung um 2 Hz überschätzt, während die ²J(PH) Kopplungskonstante um etwa ein Hz unterschätzt wird. Aufgrund der Korrelationseffekte bei der Berechnung des SD-Beitrags der ¹J(PC) Kopplung wird diese auf CCSD-Niveau um 13 Hz unterschätzt.

Die Betrachtung der Basissatzkonvergenz zeigt, daß auf QZ2p-Niveau Basisatzfehler von ca. 2 Hz für ¹J(PC), 6 Hz für ²J(PH) und 8 Hz für ¹J(CH)

Tabelle 5.6: Spin-Spin-Kopplungskonstanten von HCP (in Hz) ^{a)}.

Methode und Basissatz		FC	SD	PSO	DSO	Summe
CC3						
QZ2p	¹ J(PC)	20.27	58.23	8.35	-0.01	86.86
	² J(PH)	24.39	3.46	20.72	-1.44	47.13
	¹ J(CH)	200.71	0.36	-1.85	0.38	199.60
CCSD						
QZ2p	¹ J(PC)	21.58	41.31	10.56	-0.01	73.44
	² J(PH)	22.82	3.48	21.89	-1.44	46.75
	¹ J(CH)	203.57	0.37	-2.01	0.37	202.30
QZ2p-	¹ J(PC)	20.70	41.32	10.60	-0.01	72.61
s-unc ^{b)}	² J(PH)	19.87	3.46	21.89	-1.44	43.78
	¹ J(CH)	195.16	0.40	-2.00	0.37	193.93
QZ2p2f	¹ J(PC)	20.27	41.77	11.99	-0.01	74.02
(P) ^{c)}	² J(PH)	23.81	3.61	22.57	-1.44	48.55
	¹ J(CH)	200.92	0.39	-2.20	0.36	199.47
QZ2p	¹ J(PC)	19.37	41.70	12.06	-0.01	73.12
3d2f1g	² J(PH)	25.65	3.68	22.59	-1.44	50.48
(P) ^{d)}	¹ J(CH)	200.97	0.47	-2.23	0.36	199.57

^{a)} Die Gleichgewichtsgeometrie wurde auf CCSD(T)/cc-pVQZ-Niveau optimiert.

^{b)} QZ2p-Basissatz mit unkontrahierten s-Funktionen.

^{c)} 2f- bzw. ^{d)} 3d2f1g-Augmentierung (Exponenten des cc-pVQZ Basissatzes) des Phosphor-Basissatzes.

5.2. Berechnung der NMR-Parameter von Methylidinphosphan

vorliegen.

Für die Spin-Spin-Kopplungskonstanten wurden wie in Abschnitt 4.4 Nullpunktsschwingungskorrekturen berechnet; die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 aufgeführt.

Tabelle 5.7: Nullpunktsschwingungskorrekturen $\Delta J(0K)$ der Spin-Spin-Kopplungskonstanten von HCP (in Hz) ^{a)}.

	FC	SD	PSO	DSO	Summe
¹ J(PC)	-5.63	0.59	-0.46	-0.00	-5.50
² J(PH)	-2.73	-0.28	-1.69	0.06	-4.64
¹ J(CH)	0.92	0.02	0.07	0.00	1.01

^{a)} Geometrie und Kraftfeld berechnet auf CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau; Kopplungskonstanten berechnet auf unrelaxiertem CCSD/TZ2p-Niveau.

Zum Vergleich mit den experimentellen Werten wurden die Nullpunktsschwingungseffekte auf die CCSD/QZ2p3d2f1g-Ergebnisse addiert. Die resultierenden Kopplungskonstanten sind in Tabelle 5.8 zusammen mit den experimentellen Werten aufgeführt.

Tabelle 5.8: Berechnete und experimentelle Spin-Spin-Kopplungskonstanten von HCP (in Hz).

	¹ J(PC)	² J(PH)	¹ J(CH)
Theorie ^{a)}	67.6	45.8	200.6
Experiment ^{b)}	54.0	43.9	211

^{a)} Unrelaxierte CCSD/QZ2p3d2f1g-Werte mit Nullpunktsschwingungskorrekturen aus Tabelle 5.7.

^{b)} Experimentelle Werte, aufgenommen in einer Mischung aus HCP, Ethin und PH₃ [144]

Der Vergleich mit dem Experiment zeigt eine gute Übereinstimmung der ²J(PH) Kopplung. Bei den ²J(PH) und ¹J(PC) Kopplungen zeigen sich Ab-

weichungen von mehr als 10 Hz. Vor allem bei der PC-Kopplung ist zu bemerken, daß diese um fast 14 Hz überschätzt wird. Zusätzlich dazu liegt bei den CCSD-Kopplungen aufgrund der Korrelationseffekte eine Unterschätzung der Kopplungen von mehr als 10 Hz vor.

Mit den Fehlern der untersuchten Einflüsse alleine sind derartige Abweichungen nicht zu erklären. Hier liegt die Vermutung nahe, daß Lösemittleffekte einen großen Einfluß auf die Kopplungskonstanten haben, so daß erst bei Berücksichtigung dieser Effekte eine Übereinstimmung im Rahmen von wenigen Hz erreicht werden kann.

Berechnungen der Lösemittleffekte auf Spin-Spin-Kopplungskonstanten am Beispiel von H_2Se von Åstrand et. al. [150] weisen darauf hin, daß diese durchaus im Bereich von 10 bis 20 % der Größe der Kopplung liegen können.

5.2.4 Zusammenfassung

Gleichgewichtsgeometrie

Die Berechnung der Gleichgewichtsgeometrie von HCP auf CCSD(T)/cc-pVQZ-Niveau liefert eine Struktur mit Fehlern von 0.002 \AA , wobei schon auf CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau Abweichungen von weniger als 0.01 \AA von der experimentellen r_e -Geometrie erhalten werden.

Chemische Verschiebungen

Bei der Berechnung der chemischen Verschiebungen von HCP erweisen sich die Berücksichtigung der Korrelationseffekte als wichtig. Auf CCSD(T)-Niveau werden absolute Verschiebungen mit Fehlern von weniger als 5 ppm erhalten. Eine systematische Untersuchung der Methoden- und Basissatzkonvergenz zeigt, daß ohne Berücksichtigung von Nullpunktsschwingungs- und Lösemittleffekten auf CCSD(T)/QZ2p2f-Niveau relative ^{31}P - und ^{13}C -Verschiebungen mit Abweichungen von weniger als 10 ppm vom Experiment erhalten werden.

Indirekte Spin-Spin-Kopplungskonstanten

Bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten spielt die korrekte Beschreibung der Korrelationseffekte eine große Rolle. Insbesondere für Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungen sind diese ausgeprägter als beispielsweise für die Stickstoff-Kohlenstoff-Kopplungen (siehe Tabelle 4.1 und 4.2 in Kapitel 4).

Ein Problem beim Vergleich mit den experimentellen NMR-Parametern stellen die Lösemittleffekte dar, so daß die Berechnung der Lösemittleffekte oder die Kenntnis von Gasphasen-Parametern für einen konsistenten Vergleich notwendig wäre.

Ausblick

Die in diesem Abschnitt durchgeführte Studie der NMR-Parameter von HCP als Modellsystem für Phosphaalkine bietet einen Ausgangspunkt die für Berechnung einer Reihe von Verbindungen mit PC-Mehrfachbindungen und einer eingehenden Untersuchung der ^{31}P Verschiebungen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfaßt die Erweiterung und Anwendung hochgenauer theoretischer Methoden zur Berechnung von magnetischen Eigenschaften. Schwerpunkt ist dabei die quantitative Berechnung von NMR-Parametern und somit Deutung und Vorhersage von Kernresonanz-Spektren im Rahmen von Coupled-Cluster-Rechnungen.

Im Mittelpunkt steht dabei die Fragestellung, mit welcher Genauigkeit chemische Verschiebungen und Spin-Spin-Kopplungskonstanten mit Hilfe der modernen Methoden der theoretischen Chemie berechnet werden können.

Quantitative Berechnung von ^{13}C -Verschiebungen

Im ersten Abschnitt der Arbeit wurde eine Studie zur Berechnung der chemischen ^{13}C -Verschiebungen durchgeführt. Dabei wurden die Einflüsse der Elektronenkorrelation, des Basissatzes, der Gleichgewichtsgeometrie sowie von Schwingungs- und Rotationseffekten betrachtet. Die Ergebnisse der Studie geben Aufschluß darüber, welche Verfahrensweise welche Fehler bei der Berechnung der Verschiebungen liefert.

- Zur quantitativen Berechnung der ^{13}C -Verschiebungen ist die Berücksichtigung der Korrelationseffekte wichtig. Während bereits die MP2-Methode einen Großteil dieser Effekte korrekt beschreibt, wird nur im Rahmen der CCSD(T)-Methode eine Genauigkeit von 1-2 ppm erhalten. Die MP2 und CCSD-Methode liefern Fehler von ca. 5 ppm bei der Beschreibung der Korrelationseffekte. Die Ergebnisse von DFT-Rechnungen sind mit ähnlich großen Fehlern behaftet wie die der HF-SCF-Methode. Der Fehler der HF-Rechnungen ist überwiegend statistisch, während die DFT-Ergebnisse einen eher systematischen Fehler aufweisen.

- Eine Untersuchung der Basissatzkonvergenz bei der Berechnung der chemischen Verschiebungen zeigt, daß die Verwendung von Basissätzen von Quadruple- und Pentuple-zeta-Qualität notwendig ist, um einen Basissatzfehler von weniger als 1-2 ppm zu erhalten.
- Die Untersuchung der Geometrieabhängigkeit der chemischen Verschiebungen zeigt, daß die Verwendung von CCSD(T)/cc-pVTZ-Gleichgewichtsgeometrien einen guten Kompromiß aus Genauigkeit und hohem Rechenaufwand darstellt.
- Zur quantitativen Berechnung der Verschiebungen ist die Berücksichtigung von Nullpunktsschwingungseffekten notwendig. Deren Größe beträgt mitunter mehrere ppm.
- Bei der Berechnung der relativen chemischen Verschiebungen ist zu beachten, daß es durch die Differenzbildung - je nach Wahl des Standardmoleküls - zur Fehlerkompensation aber auch zur Einführung von systematischen Fehlern kommen kann.

Ein Vergleich der berechneten relativen Verschiebungen mit experimentellen Gasphasen ^{13}C -Verschiebungen zeigt, daß unter Verwendung der CCSD(T)-Methode mit entsprechend großen Basissätzen und bei Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungseffekte Abweichungen von ca. 1 ppm zum Experiment erreicht werden.

Korrelations- und Basissatzeffekte bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten

Der Schwerpunkt dieses Abschnitts der vorliegenden Arbeit liegt auf der Untersuchung der Elektronenkorrelationseffekte bei der Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten im Rahmen von Coupled-Cluster-Methoden. Dazu wurden die Spin-Spin-Kopplungskonstanten von fünf Molekülen mit Hilfe unterschiedlicher Coupled-Cluster Methoden berechnet und folgende Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen gezogen:

- Verfahren wie die HF-SCF- oder Coupled-Cluster-Method mit HF-Orbitalrelaxation sind zur Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten wenig geeignet. Mitunter werden qualitativ falsche Ergebnisse erhalten. Grund dafür sind Singularitäten der Triplett-Stabilitätsmatrix, wie eine Analyse der auf Coupled-Cluster-Niveau berechneten Spin-Spin-Kopplungskonstanten zeigt. Die Einflüsse der singulären

Stabilitätsmatrix sind dabei für CCSD und CC3 stärker ausgeprägt als für die CCSDT-Methode. Eine Lösung dieses Problems besteht in der Verwendung unrelaxierter Coupled-Cluster-Methoden, in denen die HF-Orbitalrelaxation aus der Berechnung der gestörten Wellenfunktion ausgeschlossen wird.

- Die Effekte der Dreifachanregungen bewegen sich im Bereich von 5%. Im Rahmen der unrelaxierten Methoden werden bereits auf CCSD-Niveau befriedigende Ergebnisse erhalten, die CC3-Methode stellt eine gute Näherung der CCSDT-Methode dar.
- Die Größe der Nullpunktsschwingungseffekte beträgt bis zu 10 % der Kopplungskonstanten, die Temperatureffekte sind im Vergleich dazu in der Regel eine Größenordnung kleiner.
- Der Vergleich der Coupled-Cluster-Werte mit FCI-Ergebnissen der Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Borhydrid (BH) zeigt, daß auf CCSD-Niveau 94% und auf CCSDT-Niveau 99% der Korrelationseffekte beschrieben werden. Eine Untersuchung der Basissatzkonvergenz zeigt, daß bei Verwendung von Basissätzen auf Pentuple-zeta-Niveau mit unkontrahierten s-Funktionen und Augmentierung mit steilen Funktionen hinreichend konvergierte Ergebnisse erhalten werden.

Um eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Kopplungskonstanten zu erreichen, ist die Berücksichtigung der Nullpunktsschwingung notwendig. Desweiteren ist die Wahl eines Basissatzes, der eine gute Beschreibung der kernnahen Elektronenstruktur zuläßt, notwendig. Im Rahmen der unrelaxierten Coupled-Cluster Methoden ist eine hochgenaue Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten möglich.

Exemplarische Anwendungen

Die genaue Kenntnis der einzelnen Fehlerquellen bei der Berechnung der NMR-Parameter bildet die Grundlage zur Behandlung von Problemen chemischer Relevanz. Auf Grundlage der Benchmarkstudien in den ersten Abschnitten dieser Arbeit wurden im letzten Teil zwei Beispiele untersucht, bei denen hochgenaue Berechnungen der NMR-Parameter zur Anwendung kommen.

Eine Studie der Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Cyclopentan zeigt, daß sich eine Karplus-Beziehung zwischen indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten zyklischer Verbindungen und deren Konformation aufstellen läßt.

- Der Vergleich von CCSD- und DFT-Ergebnissen zeigt, daß die Kopplungskonstanten auf DFT-Niveau bei geringerem Rechenaufwand qualitativ korrekt beschrieben werden.
- Die berechneten indirekten Spin-Spin Kopplungskonstanten von Cyclopentan zeigen eine deutliche Abhängigkeit der cis- und trans- $^3J(\text{HCCH})$ Kopplungen vom Pseudorotationswinkel. So läßt sich mit Hilfe der berechneten Spin-Spin-Kopplungskonstanten eine Karplus-Beziehung aufstellen, welche die Analyse der Konformationen von Cyclopentan und dessen Derivaten anhand der Kopplungskonstanten zuläßt.

In weiteren Studien soll dieses Verfahren durch Kombination von DFT-Rechnungen und experimentellen Ergebnissen die Konformationsanalyse von Molekülen mit biochemischer Bedeutung wie z.B. Polypeptiden, Nucleinsäuren und 2'-Deoxyribose-Zucker ermöglichen [139].

Aufgrund seiner Funktion als Prototypverbindung für Moleküle mit Kohlenstoff-Phosphor-Dreifachbindung (Phosphaalkine) ist das HCP-Molekül sowohl für Experimentatoren als auch für Theoretiker von Interesse. Eine in dieser Arbeit durchgeführte Studie der NMR-Parameter von HCP zeigt :

- Die Berechnung der Gleichgewichtsgeometrie liefert im Vergleich zur experimentellen Geometrie Fehler von 0.002 \AA auf CCSD(T)/cc-pVQZ-Niveau und 0.01 \AA auf CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau.
- CCSD(T)-Berechnungen der chemischen Verschiebungen von HCP liefern relative Verschiebungen mit Fehlern von wenigen ppm.
- Bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten zeigt sich, daß die Korrelationseffekte für die Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungen ausgeprägter sind als z.B. für Stickstoff-Kohlenstoff-Kopplungen.
- Beim Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen besteht das Problem, daß es sich bei den verfügbaren Ergebnissen um Lösemittel-Daten handelt. Dies führt vor allem bei den Spin-Spin-Kopplungskonstanten zu hohen Abweichungen der berechneten Zahlen. Erst wenn zuverlässige Berechnungen der Lösemittelleffekte oder experimentelle Gasphasen-Spektren vorliegen, kann die Übereinstimmung von Experiment und schwingungs-rotationskorrigierten NMR-Parametern überprüft werden.

Die in dieser Studie gewonnenen Kenntnisse dienen als Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen an Phosphaalkinen und chemischen ^{31}P -Verschiebungen.

Ausblick

Bei der Berechnung chemischer Verschiebungen sollen weitere Studien mit derselben Systematik wie in dieser Arbeit analoge Einsichten zur Berechnung der Verschiebungen anderer Kerne liefern. So ist die Untersuchung von ^{19}F -Verschiebungen von Interesse, da Fluor als Reinelement der NMR-Spektroskopie gut zugänglich ist und Fluorverbindungen in allen Bereichen der Chemie von Bedeutung sind.

Dies gilt ebenso für Phosphor, wobei die in dieser Arbeit angestellte Studie der NMR-Parameter von HCP als Modellsystem für Phosphaalkine einen Ausgangspunkt für die Berechnung einer Reihe von Verbindungen mit PC-Mehrfachbindungen und einer eingehenden Untersuchung der ^{31}P -Verschiebungen darstellt. Weiterhin bietet die Berechnung von Nullpunktsschwingungs- und Temperatureffekten auf die chemischen Verschiebungen speziell bei der Anwendung quantenchemischer Verfahren zur Untersuchung von ^1H -Verschiebungen die Möglichkeit, Ergebnisse mit hoher Genauigkeit zu erhalten. Derartige Benchmark-Rechnungen bieten einerseits bei Anwendung eines bestimmten Verfahrens zur Untersuchung einer chemisch relevanten Fragestellung die Möglichkeit, die zu erwartende Genauigkeit abzuschätzen. Andererseits kann bei Anwendungen mit klar definiertem Anspruch an die Genauigkeit der Umfang der Rechnungen (Methode, Basissatz, Geometrie, etc.) und der benötigten Rechenaufwand bestimmt werden.

So bietet es sich an, auf Basis der Ergebnisse dieser Arbeit Untersuchungen der ^{13}C -Verschiebungen größerer Verbindungen durchzuführen, wobei Coupled-Cluster-Rechnungen an Modellsystemen zur Eichung von Verfahren wie DFT oder HF dienen können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde am Beispiel von Cyclopentan ein analoges Vorgehen bei der Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten angewendet. Die Genauigkeit der Coupled-Cluster-Ergebnisse legt es nahe, durch die Implementierung analytischer Ableitungen von UHF-Coupled-Cluster-Methoden über CCSD hinaus die routinemäßige Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten auf CCSDT-n- oder CC3-Niveau zu ermöglichen.

Diese Arbeit bildet somit Grundlage weiterer Untersuchung und Anwendungen als auch Ansatz zur Methodenentwicklung und Implementierung von Coupled-Cluster-Methoden zur Berechnung von NMR-Parametern.

Teilpublikationen dieser Arbeit :

A. Wu, D. Cremer, A. A. Auer und J. Gauss

“Extension of the Karplus Relationship for NMR Spin-Spin Coupling Constants to Nonplanar Ring Systems: Pseudorotation of Cyclopentane“

J. Phys. Chem. A, **106**, 657 (2001)

A. A. Auer und J. Gauss

“Triple Excitation Effects in Coupled-Cluster Calculations of Indirect Spin-Spin Coupling Constants“

J. Chem. Phys., **115**, 1619 (2001)

Anhang

A.1 Basissatzkonvergenz bei der Berechnung chemischer NMR-Verschiebungen

Für quantenchemische Rechnungen sind zahlreiche Typen von Basissätzen entwickelt worden, da zur Durchführung unterschiedlicher Berechnungen bestimmte Klassen von Basissätzen besser oder weniger gut geeignet sind [9, 13, 43]. Die Merkmale dieser Basissätze aus atomzentrierten Gaußfunktionen sind die Anzahl der Basisfunktionen pro Atom, deren Nebenquantenzahl, Exponenten und Kontraktionskoeffizienten. Die Wahl dieser Parameter wird bei der Berechnung einer bestimmten Eigenschaft durch die Form der korrespondierenden Operatoren bestimmt. So läßt sich die Energie als Eigenschaft proportional zu $1/r$ (mit dem Elektron-Kern-Abstand r), das Dipolmoment als Eigenschaft proportional zu r und chemische Verschiebungen als Eigenschaft proportional zu r^{-3} (siehe Gleichung 2.16 und 2.14) klassifizieren. Die Praxis zeigt, daß für Eigenschaften mit hoher Potenz in $1/r$ "steile" Funktionen (Funktionen mit großen Exponenten) [151] und für Eigenschaften wie das Dipolmoment "diffuse" Funktionen (Funktionen mit kleinen Exponenten) [152] für eine gute Beschreibung bei gegebener Basissatzgröße benötigt werden.

Zur Konstruktion von Basissätzen gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten, angefangen von empirischen Aufbauschemata (wie beispielsweise bei der Konstruktion sogenannter "even-tempered basis sets" [153]) über die Optimierung der Exponenten einzelner Funktionen zur Minimierung des Basissatzfehlers [154] im Rahmen explizit korrelierter Methoden bis hin zur simultanen Optimierung aller Exponenten und Kontraktionskoeffizienten mittels HF-SCF- (wie beispielsweise bei den von Ahlrichs et. al. entwickelten DZP, TZP, QZP etc. Basissätzen [107]) oder korrelierten Rechnungen. Bei diesen Verfahren handelt es sich stets um Optimierungen hinsichtlich Energieberechnungen von Atomen, so daß die Basissätze je nach Anwendungsbereich zusätzlich durch Funktionen mit großen Exponenten ("enge" Funktionen) oder mit Funktionen mit kleinen Exponenten (diffuse Funktionen) ergänzt (augmentiert) werden [13].

Im Rahmen dieser Studie sollen unterschiedliche Reihen von Basissätzen für

die Berechnung chemischer Verschiebungen bewertet werden. Dazu wurden jeweils die ^{13}C -Verschiebungen von CO, HCN und CH_4 berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle A.1 zusammengestellt.

Tabelle A.1: Basissatzabhängigkeit der berechneten ^{13}C -Verschiebungen (in ppm) für CO, HCN und CH_4 ^{a)}.

Basis	CO			HCN			CH ₄		
	#BF	HF-SCF	MP2	#BF	HF-SCF	MP2	#BF	HF-SCF	MP2
cc-pVDZ	28	-3.3	42.1	33	91.9	113.8	34	205.7	211.7
cc-pVTZ	60	-19.8	18.0	74	75.2	93.5	86	197.1	203.4
cc-pVQZ	110	-23.9	12.3	140	72.3	89.2	175	196.0	201.9
cc-pV5Z	182	-25.8	9.8	237	70.7	87.1	311	195.2	201.1
cc-pCVDZ	36	-8.0	36.4	41	86.9	108.4	38	203.0	209.0
cc-pCVTZ	86	-21.8	14.3	100	74.0	91.3	99	196.4	202.4
cc-pCVQZ	168	-24.7	10.1	198	71.5	87.8	205	195.4	201.2
aug-cc-pVDZ							59	204.5	210.2
DZP	30	-4.2	39.5	35	90.8	112.3	35	203.3	208.3
TZP	38	-24.2	16.9	44	74.2	94.2	43	197.9	203.5
QZP	46	-26.6	15.2	53	70.7	89.9	51	196.4	201.6
PZ2p	66	-24.4	14.1				73	195.4	201.1
PZ3d	76	-24.4	13.3						
PZ3d2f	104	-25.7	10.5						

^{a)} Anzahl der Basisfunktionen (#BF) und absolute chemische Verschiebungen (in ppm) unter Verwendung der auf CCSD(T)/cc-pVQZ-Niveau optimierten Geometrien.

Im Mittelpunkt der Untersuchung stehen die von Dunning et. al. konzipierten Basissätze der "correlation consistent polarized x-tuple zeta" (cc-pVXZ) [109] und "correlation consistent core polarized x-tuple zeta" (cc-pCVXZ) -Reihe [151] [109] sowie die Basissätze der XZP-Reihe ("double-zeta polarization" (DZP) bis "pentuple-zeta" mit p, d, und f-Polarisationsfunktionen (PZ3d2f), siehe auch Abschnitt 3.2) [107]. Um die Konvergenz bei Verwendung der unterschiedlichen Basissatzreihen zu bewerten, sind in Abbildung A.1, A.2 und A.3 die ^{13}C -Verschiebungen gegen die Anzahl der Funktionen des Basissatzes aufgetragen.

A.1. Basissatzkonvergenz bei der Berechnung chemischer NMR-Verschiebungen

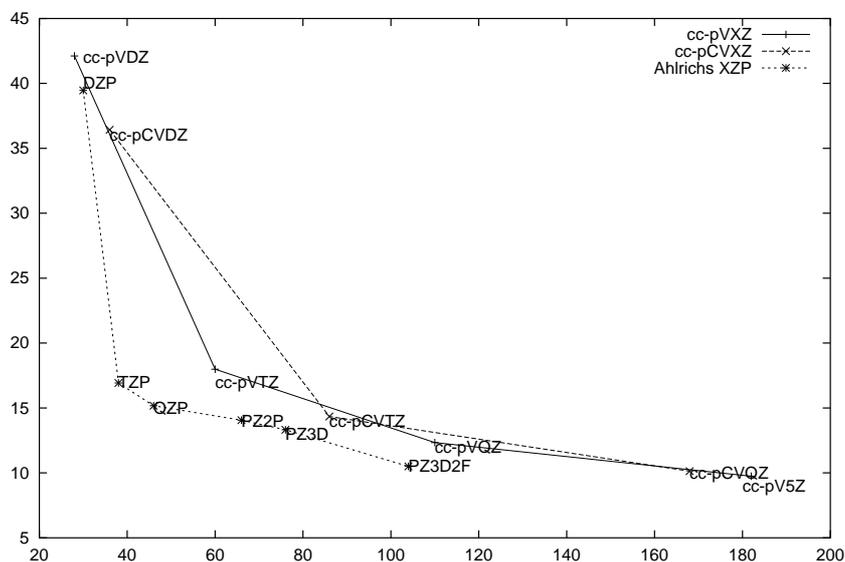


Abbildung A.1: Basissatzkonvergenz der ^{13}C -Verschiebungen von CO, aufgetragen sind die absoluten Verschiebungen in ppm gegen die Anzahl der Basisfunktionen im entsprechenden Basissatz.

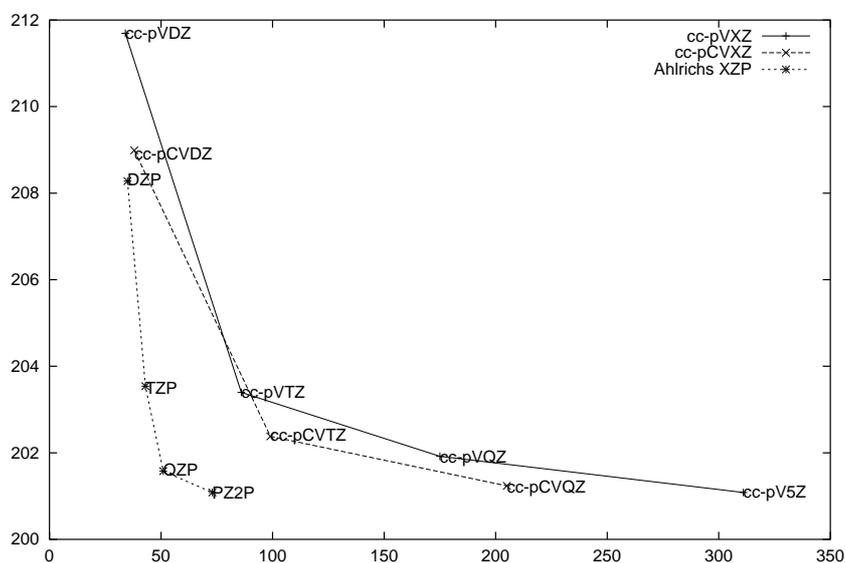


Abbildung A.2: Basissatzkonvergenz der ^{13}C -Verschiebungen von CH_4 , aufgetragen sind die absoluten Verschiebungen in ppm gegen die Anzahl der Basisfunktionen im entsprechenden Basissatz.

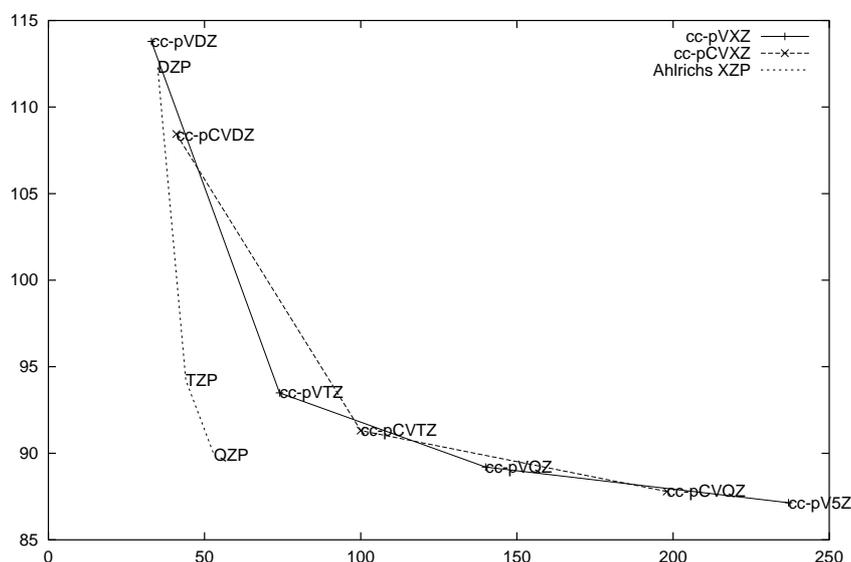


Abbildung A.3: Basissatzkonvergenz der ^{13}C -Verschiebungen von HCN, aufgetragen sind die absoluten Verschiebungen in ppm gegen die Anzahl der Basisfunktionen im entsprechenden Basissatz.

Die Reihe der cc-pVXZ Basissätze hat sich vor allem bei Energieberechnungen und Geometrieoptimierung bewährt, da sich diese durch die systematische Verbesserung der Ergebnisse bei Vergrößerung des Basissatzes auszeichnen. Somit ist eine Extrapolation zum Basissatzlimit möglich [155]. Auch für die ^{13}C -Verschiebungen ist eine gleichmäßige Konvergenz der Ergebnisse zu erkennen. Im Vergleich zu den XZP-Basissätzen zeigt sich jedoch, daß die cc-pVXZ-Basissätze zur Beschreibung der chemischen Verschiebung nur bedingt geeignet sind. Um eine bestimmte Genauigkeit zu erreichen sind cc-pVXZ-Basissätze mit mehr als der doppelten Größe der vergleichbaren XZP-Sätze nötig. Der damit verbundene Rechenaufwand ergibt sich dabei durch das Skalierungsverhalten der korrelierten Methode mit der Basissatzgröße (siehe Kapitel 2). Die im Kernbereich mit steilen Funktionen augmentierten cc-pCVXZ-Basissätze liefern eine Verbesserung der Ergebnisse, was wiederum mit einer höheren Zahl von Funktionen verbunden ist. Diesem (begrenzten) Satz von Ergebnissen kann entnommen werden, daß das Verhältnis aus Basissatzgröße und Qualität der Ergebnisse bei der Berechnung der chemischen Verschiebungen für die Verwendung der XZP-Basissätze spricht.

Die systematische Konvergenz der Verschiebungen bei Verwendung der cc-pVXZ- und cc-pCVXZ-Basissätze ermöglicht es prinzipiell auch für die

A.1. *Basissatzkonvergenz bei der Berechnung chemischer NMR-Verschiebungen*

chemischen Verschiebungen ein Schema aufzustellen, mit dem zum Basissatzlimit extrapoliert werden kann. Ein derartiges Verfahren wurde beispielsweise von Helgaker et. al. für Korrelationsenergien vorgeschlagen [155]. Dabei ergibt sich das Problem, daß für chemischen Verschiebungen keine Möglichkeit besteht, die Qualität der Extrapolation mittels Rechnungen am Basissatzlimit zu bewerten. Verfahren, die Ergebnisse am Basissatzlimit liefern sind z.B. explizit korrelierte Methoden, für die jedoch noch keine Implementierungen zur Berechnung von magnetischen Eigenschaften existieren [13].

A.2 Berechnung von Schwingungs- und Temperaturkorrekturen

In Kapitel 2.4 wurde ein Ansatz zur störungstheoretischen Behandlung der Schwingungs- und Temperatureffekte auf molekulare Eigenschaften erläutert. In den Kapiteln 3 und 4 wurden diese Korrekturen für chemische Verschiebungen und Spin-Spin-Kopplungskonstanten berechnet. In diesem Abschnitt soll auf einige spezielle Aspekte bei deren Berechnung eingegangen werden. Im ersten Abschnitt soll der Algorithmus zur störungstheoretischen Berechnung der Schwingungs- und Temperaturkorrekturen erläutert und ein Vergleich mit den für zweiatomige Moleküle berechneten exakten Korrekturen für chemische Verschiebungen angestellt werden.

Im zweiten Abschnitt soll die Basissatzkonvergenz und die Qualität der mit Schwingungs- und Temperatureffekten berechneten Spin-Spin-Kopplungskonstante des HD-Moleküls im Vergleich zum experimentellen Ergebnis behandelt werden.

A.2.1 Störungstheoretische Berechnung der Schwingungs- und Temperaturkorrekturen

Die Theorie zur störungstheoretischen Beschreibung von Schwingungs- und Rotationseffekten auf molekulare Eigenschaften wurde bereits in Abschnitt 2.4 erläutert. Dabei enthalten die Ausdrücke aus Gl. 2.108 und 2.113 Größen, die dritten und vierten Ableitungen der Energie entsprechen. Für Nullpunktschwingungskorrekturen von chemischen Verschiebungen, welche selbst als zweite Ableitungen erhalten werden (siehe Abschnitt 2.1), sind dies :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial Q_r} &\hat{=} \frac{\partial^3 E_{el}}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{m}_K \partial Q_r} \\ \phi_{rss} &\hat{=} \frac{\partial^3 E_{el}}{\partial Q_r \partial Q_r \partial Q_s} \\ \frac{\partial^2 \sigma}{\partial Q_r \partial Q_s} &\hat{=} \frac{\partial^4 E_{el}}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{m}_K \partial Q_r \partial Q_s} . \end{aligned}$$

Die Berechnung dieser Größen erfolgt mittels eines gemischt analytisch, numerischen Verfahrens. Dabei wird nach folgendem Schema vorgegangen:

Zunächst wird durch eine Geometrieoptimierung die Gleichgewichtsgeometrie erhalten, mit Hilfe derer das harmonische Kraftfeld und der chemische

Verschiebungstensor berechnet werden. Hierbei muß das Niveau zur Berechnung der Verschiebungen nicht zwangsweise dasselbe sein wie zur Bestimmung von Gleichgewichtsgeometrie und Kraftfeld. So kann den unterschiedlichen Anforderungen der Kraftfeldberechnung und der Berechnung der zu mittelnden Eigenschaft an Methode und Basissatz Rechnung getragen werden.

Anschließend werden die harmonischen Kraftkonstanten und chemischen Verschiebungstensoren an Geometrien berechnet, die durch Auslenkung der r_e -Geometrie entlang der Normalkoordinaten erhalten werden (eine Berechnung pro antisymmetrischer, zwei Berechnungen pro symmetrischer Normalcoordinate).

Aus Kraftkonstanten und Verschiebungen an der Gleichgewichts- und den ausgelenkten Geometrien (in Gl. A.1 und A.2 als $S(0)$ und $S(\Delta Q)$ bezeichnet) werden dann die anharmonischen Kraftkonstanten und die erste und zweite Ableitung der Verschiebungen durch numerische Differentiation erhalten:

$$\frac{dS}{dQ} \simeq \frac{S(\Delta Q) - S(-\Delta Q)}{2\Delta Q} , \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{d^2S}{dQ^2} \simeq \frac{S(\Delta Q) + S(-\Delta Q) - 2S(0)}{\Delta Q^2} . \quad (\text{A.2})$$

Bei der numerischen Differentiation tensorieller Größen wie chemischer Verschiebungen oder Spin-Spin-Kopplungskonstanten stellt sich die Frage nach der Wahl des Koordinatensystems. Hier wurde das Koordinatensystem der r_e -Geometrie beibehalten und die finiten Auslenkungen entlang der Normalkoordinaten auf die Koordinaten der r_e -Geometrie addiert.

Da die Behandlung der Schwingungs- und Temperaturkorrekturen mittels Störungstheorie zweiter Ordnung nur eine Näherung ist, stellt sich die Frage nach dem dadurch bedingten Fehler. Für zweiatomige Moleküle kann die Schwingungskorrektur bei Berechnung einer Potentialkurve im Rahmen der theoretischen Methoden exakt bestimmt werden [37, 156]. Eine Sonderstellung nimmt dabei das F_2 -Molekül ein, da hier eine ungewöhnlich hohe Schwingungs- und Temperaturkorrektur vorliegt [37].

In Tabelle A.2 sind die Ergebnisse aus Berechnungen der Schwingungs- und Temperatureffekte mittels des störungstheoretischen Ansatzes sowie die exakten Werte aus der Arbeit von Sundholm et. al. angegeben [37, 156].

Tabelle A.2: Vergleich der exakten und störungstheoretische Schwingungs- und Temperaturkorrektur (in ppm).

Molekül	exakte Korrektur ^{a)}			störungstheor. Korrektur ^{b)}		
	σ_e	$\Delta\sigma_{0K}$	$\Delta\sigma_{300K}$	σ_e	$\Delta\sigma_{0K}$	$\Delta\sigma_{300K}$
F ₂	-189.27	-30.87	-4.69	-182.06	-28.70	-4.09
HF						
H	28.84	-0.32	-0.04	29.68	-0.33	-0.04
F	419.58	-10.00	-0.42	418.77	-9.57	-0.38
CO						
C	5.29	-2.24	-0.15	6.34	-1.78	-0.15
O	-53.5	-5.35	-0.35	-52.10	-4.67	-0.33

^{a)} Exakte CCSD(T) Schwingungs- und Temperaturkorrektur nach Sundholm et. al. [37], ^{b)} Störungstheoretische Korrekturen berechnet auf CCSD(T)/cc-pVQZ (Kraftfeld) - CCSD(T)/QZ2p (Verschiebungen) Niveau

Beim Vergleich ist zu beachten, daß zur Berechnung der angegebenen Zahlen von Sundholm et. al. Basissätze nahe am Basissatzlimit verwendet wurden, während bei der störungstheoretischen Berechnung lediglich der cc-pVQZ- und QZ2p-Basissatz (siehe Kapitel 3.4) zur Anwendung kamen. In Tabelle A.2 ist der Fehler der störungstheoretischen Behandlung der Schwingungskorrekturen also vom Basissatzfehler überlagert. Der Vergleich der σ_e -Werte ergibt, daß sich der Basissatzfehler sich zwischen 1% (¹⁹F-Verschiebung von HF) und 15% (¹³C-Verschiebung von CO) bewegt, während sich die Abweichung der Nullpunktsschwingungskorrekturen zwischen 5% (Korrektur der ¹⁹F Verschiebung von HF) und 25% (Korrektur der ¹³C Verschiebung von CO) und die Abweichung der Temperaturkorrektur zwischen weniger als 1% (Korrektur der ¹H Verschiebung von HF) und 15% (Korrektur der ¹⁹F Verschiebung von F₂) bewegt. Unter der Annahme, daß der Basissatzfehler bei den Korrekturwerten ähnlich groß wie bei den σ_e -Werten ist, läßt sich der Fehler durch die störungstheoretische Behandlung auf 5-10% abschätzen. Desweiteren zeigt der Vergleich, daß die Korrekturen auf störungstheoretischem Niveau unterschätzt werden. Bei Absolutwerten der Korrekturen von wenigen ppm liefert die störungstheoretische Berechnung der Schwingungs- und Temperaturkorrektur eine gute Näherung der Effekte der Molekülbewegung auf die molekularen Eigenschaften.

Im Rahmen einer eingehenden Untersuchung eines vergleichbaren Ansatzes [157–159] kommen Åstrand, Ruud und Sundholm zum Ergebnis, daß auf störungstheoretischem Niveau bereits in niedriger Ordnung sehr genaue Korrekturwerte erhalten werden [160].

A.2.2 Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten von HD unter Berücksichtigung von Schwingungs- und Temperaturkorrekturen

Ähnlich wie auch das BH-Molekül (siehe Abschnitt 4.5) bietet sich das HD-Molekül aufgrund seiner Größe mit nur zwei Elektronen für Benchmarkrechnungen an. Bereits auf CCSD-Niveau werden die Korrelationseffekte exakt beschrieben, so daß nur mehr der Basissatzfehler vorliegt.

Um die Genauigkeit der berechneten Spin-Spin-Kopplungskonstanten bei Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungs- und Temperaturkorrekturen zu bewerten, wurden diese für das HD-Molekül unter Verwendung von unterschiedlichen Basissätzen auf CCSD-Niveau berechnet. In Tabelle A.3 sind die Ergebnisse dieser Rechnungen zusammen mit dem experimentellen Wert angegeben. Desweiteren sind die Ergebnisse eines alternativen Ansatzes zur Berechnung der FC-Beitrags von Chipman et. al. aufgelistet. Wie bereits in Kapitel 4.5 für BH festgestellt wird auch bei diesem Beispiel die langsame Basissatzkonvergenz bei der Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten deutlich. Zwischen den Ergebnissen, die unter Verwendung der s-unkontrahierten PZ3d2f- und 14s4p3d-Basis erhalten werden, besteht noch eine Differenz von etwa 5%.

Bei Verwendung entsprechend großer Basissätze werden die experimentellen Zahlen gut reproduziert. Der Fehler der CCSD/16s5p4d Ergebnisse liegt unterhalb von 1%.

Bei der Betrachtung der Basissatzkonvergenz fällt dem FC-Term eine besondere Bedeutung zu. Einerseits liefert dieser Term den größten Beitrag zu den Kopplungskonstanten der meisten organischen Verbindungen, andererseits ist gerade die Berechnung dieses Beitrags aufgrund des lokalen FC-Operators (Gl. 2.20 Kapitel 2.1.2) mit den herkömmlichen Basissätzen problematisch. Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems ist die Verwendung des Hiller-Sucher-Feinberg-Theorems [164].

Tabelle A.3: Methoden- und Basissatzabhängigkeit der Spin-Spin-Kopplungskonstanten von HD ^{a)}

HD, $^1J(\text{HD})$	FC	SD	DSO	PSO	total
CCSD/PZ3d2f	38.00	0.38	-0.30	0.80	38.88
$\Delta ^1J(\text{HD})_{0K}$	2.017	0.0022	0.023	-0.0229	2.0193
$\Delta ^1J(\text{HD})_{300K}$	2.207	-0.0017	0.022	-0.0270	2.2003
CCSD PZ s-unc ^{b)}	38.0440	0.3913	-0.3007	0.7992	38.9338
$\Delta ^1J(\text{HD})_{0K}$	1.7021	0.0146	0.0230	-0.0249	1.7148
$\Delta ^1J(\text{HD})_{300K}$	1.8963	0.0134	0.0227	-0.0296	1.9028
CCSD 12s4p3d ^{c)}	39.6701	0.4607	-0.3082	0.8150	40.6376
$\Delta ^1J(\text{HD})_{0K}$	1.7741	-0.0491	0.0229	-0.0238	1.7241
$\Delta ^1J(\text{HD})_{300K}$	1.9765	-0.0508	0.0227	-0.0289	1.9195
CCSD 14s4p3d ^{c)}	39.9372	0.5101	-0.3079	0.8151	40.9545
$\Delta ^1J(\text{HD})_{0K}$	1.7864	-0.0545	0.0229	-0.0238	1.7310
$\Delta ^1J(\text{HD})_{300K}$	1.9904	-0.0560	0.0227	-0.0289	1.9282
CCSD 16s5p4d ^{c)}	40.1851	0.4369	-0.3122	0.8265	41.1363
$\Delta ^1J(\text{HD})_{0K}$	1.7968	-0.0071	0.0229	-0.0239	1.7887
$\Delta ^1J(\text{HD})_{300K}$	2.0020	-0.0092	0.0227	-0.0290	1.9865
Chipman-FC ^{d)} :					
FCI 4s1p	32.71				
6s1p	36.62				
7s1p	39.45				
10s5p2d	39.29				
14s5p2d	40.10				
Exp. ^{e)}					42.94(4)

- ^{a)} Die angegebenen Schwingungs- und Temperaturkorrekturen wurden auf demselben Niveau wie die entsprechenden Kopplungskonstanten berechnet ^{b)} PZ3d2f-Basissatz mit unkontrahierten s-Funktionen ^{c)} Basissätze der TURBOMOLE-Basissatzbibliothek [107,108] ^{d)} Ergebnisse eines alternativen Ansatzes zur Berechnung des FC-Terms aus der Arbeit von Chipman und Rassolov [161] ^{e)} [162,163]

Das Matrixelement einer Delta-Distribution läßt sich für die Koordinaten eines Elektrons i wie folgt ausdrücken :

$$\langle \Psi | \delta(r_i) | \Psi \rangle \rightarrow \frac{1}{2\pi} \langle \Psi | -\frac{\hat{L}_i^2}{r_i^3} + \frac{\partial U}{\partial r_i} + \frac{\partial V}{\partial r_i} | \Psi \rangle \quad . \quad (\text{A.3})$$

Dabei steht \hat{L} für den Drehimpulsoperator, U und V stehen für den Ein- und Zweielektronenteil des Operators der potentiellen Energie [165].

So bietet sich eine Möglichkeit, den lokale, die Diracsche Delta-Distribution enthaltende Operator im Rahmen eines Sum-Over-States Ansatzes durch einen nichtlokalen Ausdruck zu ersetzen. Chipman und Rassolov zeigen, daß sich in der Tat eine Reihe analoger Formulierungen auch für den FC-Operator aufstellen lassen [161]. Im zweiten Abschnitt von Tabelle A.3 sind die Ergebnisse der FC-Beiträge nach einem solchen Ansatz von Chipman und Rassolov aufgelistet. Der Vergleich zeigt, daß im Rahmen dieses Ansatzes hinsichtlich der Basissatzkonvergenz auf 7s1p Niveau schon gute Ergebnisse erhalten werden. Weitere Untersuchungen müssen zeigen , ob ein derartiger Ansatz die Basissatzkonvergenz bei der Berechnung des FC-Beitrags signifikant verbessert.

A.3 Technische Details

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden unter Verwendung der folgenden Hilfsmittel erhalten:

Zur Berechnung molekularer Eigenschaften wurde überwiegend eine lokale Version des ACESII-Programmpakets verwendet [166]. Desweiteren wurde das TURBOMOLE-Programmpaket [108] zur Berechnung der chemischen Verschiebungen auf DFT-Niveau verwendet.

Die Rechnungen wurden auf Compaq Professional Workstation XP1000, Digital Personal Workstation 433 au, und Compaq Alphastation DS 20e Rechnern durchgeführt.

Programmierungsarbeit wurde vorwiegend in Fortran 77 unter Verwendung von Shell- und Perlscripten unter Digital Unix durchgeführt.

Diese Arbeit wurde mit Hilfe von \LaTeX und Emacs unter SuSE Linux angefertigt, wobei zum Erstellen von Grafiken die Programme GLE, Gnuplot und XFig verwendet wurden.

Literaturverzeichnis

- [1] D. M. Grant, R. K. Harris, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley, Chichester, U.K. (1996).
- [2] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft (1992).
- [3] M. Reiser, W. Semmler, *Magnetresonanztomographie*, Springer Verlag, Berlin (2002).
- [4] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart (1992).
- [5] T. Helgaker, M. Jaszúnski, K. Ruud, *Chem. Rev.*, **99**, 293 (1999).
- [6] J. Gauss, J. F. Stanton, *Adv. Chem. Phys.*, **123**, in press (2002).
- [7] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, New York (2001).
- [8] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications (1994).
- [9] B. Roos, *Lecture Notes in Quantum Chemistry I + II*, Springer Verlag (1994).
- [10] J. Gauss, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley, New York (1998).
- [11] T. D. Crawford, H. F. Schaefer, *Rev. Comp. Chem.*, **14**, 33 (2000).
- [12] A. Szabo, S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications (1996).
- [13] W. Klopper, K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, *J. Phys. B*, **32**, R103 (1999).

-
- [14] T. Helgaker, J. Gauss, P. Jørgensen, J. Olsen, *J. Chem. Phys.*, **106**, 6430 (1997).
- [15] J. Gauss, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, NIC Proceedings*, NIC-Directors (2000).
- [16] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.*, **19**, 193 (1980).
- [17] M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1919 (1982).
- [18] A. E. Hansen, T. D. Bouman, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5035 (1985).
- [19] F. London, *J. Phys. Radium*, **8**, 397 (1937).
- [20] R. Ditchfield, *Mol. Phys.*, **27**, 789 (1974).
- [21] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8251 (1990).
- [22] H. Weiss, R. Ahlrichs, M. Häser, *J. Chem. Phys.*, **99**, 1262 (1993).
- [23] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, F. H. Hennrich, M. M. Kappes, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5052 (1998).
- [24] F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **114**, 10362 (2001).
- [25] M. Kollwitz, M. Häser, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **108**, 8295 (1998).
- [26] C. Ochsenfeld, S. P. Brown, I. Schnell, J. Gauss, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2597 (2001).
- [27] V. G. Malkin, O. L. Malkina, L. A. Eriksson, D. R. Salahub, *Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry Vol.2*, Elsevier Science New York (1995).
- [28] V. Sychrovsky, J. Gräfenstein, D. Cremer, *J. Chem. Phys.*, **113**, 3530 (2000).
- [29] O. Vahtras, H. Ågren, P. Jørgensen, H. J. Aa. Jensen, S. B. Padkjaer, T. Helgaker, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6120 (1992).
- [30] A. A. Auer, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **115**, 1619 (2001).
- [31] S. A. Perera, H. Sekino, , R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **101**, 2186 (1994).

-
- [32] S. A. Perera, M. Nooijen, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **104**, 3290 (1996).
- [33] R. D. Wigglesworth, W. T. Raynes, S. P. A. Sauer, J. Oddershede, *J. Mol. Phys.*, **92**, 77 (1997).
- [34] T. Enevoldsen, L. Visscher, T. Saue, H. J. Aagaard Jensen, J. Oddershede, *J. Phys. Chem.*, **112**, 3493 (2000).
- [35] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press (1994).
- [36] W. H. Flygare, *Chem. Rev.*, **74**, 653 (1974).
- [37] D. Sundholm, J. Gauss, A. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, **105**, 11051 (1996).
- [38] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press (1997).
- [39] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer Verlag (1992).
- [40] K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8251 (1990).
- [41] M. Born, R. J. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 458 (1927).
- [42] C. C. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
- [43] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, Chichester (2000).
- [44] C. D. Sherrill, H. F. Schaefer, *Advances in Quantum Chemistry: The Configuration Interaction Method - Advances in Highly Correlated Approaches*, Academic Press, New York (1999).
- [45] C Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
- [46] J. Olsen, O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.*, **105**, 5082 (1996).
- [47] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.*, **97**, 331 (1997).
- [48] P. Y. Ayala, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **110**, 3660 (1999).
- [49] M. Schütz, G. Hetzer, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **111**, 5691 (1999).
- [50] S. Saebø, P. Pulay, *J. Chem. Phys.*, **115**, 3975 (2001).

-
- [51] T. J. Lee, G.E. Scuseria, *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, Kluwer, Dordrecht (1995).
- [52] J.Čížek, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4256 (1966).
- [53] J.Čížek, *Adv. Chem. Phys.*, **14**, 35 (1969).
- [54] J.Čížek, J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.*, **5**, 359 (1971).
- [55] S. Hassani, *Mathematical Physics*, Springer Verlag (1999).
- [56] H. J. Monkhorst, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **11**, 421 (1977).
- [57] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, *Int. J. Quantum Chem.*, **14**, 561 (1978).
- [58] G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1910 (1982).
- [59] J. Noga, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **86**, 7041 (1987).
- [60] G. E. Scuseria, H. F. Schaefer, *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 382 (1988).
- [61] G. C. Wick, *Phys. Rev.*, **80**, 268 (1950).
- [62] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *Adv. Quantum. Chem.*, **18**, 281 (1986).
- [63] H. Koch, A. S. der Merás, T. Helgaker, O. Christiansen, *J. Chem. Phys.*, **104**, 4157 (1996).
- [64] J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **103**, 3561 (1995).
- [65] K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 116 (2000).
- [66] J. A. Sordo, *J. Chem. Phys.*, **114**, 1974 (2001).
- [67] A. Halkier, P. Jørgensen, J. Gauss, T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.*, **274**, 235 (1997).
- [68] D. Feller, J. A. Sordo, *J. Chem. Phys.*, **112**, 5604 (2000).
- [69] S. A. Kucharski, M. Kolaski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **114**, 692 (2001).
- [70] R. J. Bartlett, H. Sekino, G. D. Purvis, *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 66 (1983).
- [71] M. Urban, J. Noga, S.J. Cole, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **83**, 4041 (1985).

- [72] J. Noga, R.J. Bartlett, M. Urban, *Chem. Phys. Letters*, **134**, 126 (1987).
- [73] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **157**, 479 (1989).
- [74] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, *Chem. Phys. Letters*, **243**, 409 (1995).
- [75] M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9986 (2000).
- [76] O. Christiansen, C. Hättig, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **109**, 4745 (1998).
- [77] O. Christiansen, J. Gauss, J.F. Stanton, *Chem. Phys. Letters*, **292**, 437 (1998).
- [78] H. Larsen, J. Olsen, C. Hättig, P. Jørgensen, O. Christiansen, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **111**, 1917 (1999).
- [79] P. Pulay, *Modern Electronic Structure Theory*, World Scientific, Singapore (1995).
- [80] A. Dalgarno, A. L. Stewart, *Proc. Roy. Soc. A*, **247**, 245 (1958).
- [81] L. Adamowicz, W. D. Laidig, R. J. Bartlett, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, **18**, 245 (1984).
- [82] N. C. Handy, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **81**, 5031 (1984).
- [83] J. E. Rice, R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 585 (1985).
- [84] B. R. Brooks, W. D. Laidig, P. Saxe, J. D. Goddard, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4652 (1980).
- [85] R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4654 (1980).
- [86] J. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **13**, 225 (1979).
- [87] S. Kato, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.*, **65**, 19 (1979).
- [88] J. D. Goddard, N. C. Handy, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1525 (1979).
- [89] A. C. Scheiner, G. E. Scuseria, J. E. Rice, T. J. Lee, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **87**, 5361 (1987).

-
- [90] J. F. Stanton, *Mol. Phys.*, **97**, 841 (1999).
- [91] J. Gauss, D. Cremer, J. F. Stanton, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1319 (2000).
- [92] K. L. Bak, J. Gauss, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, J.F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **114**, 6548 (2001).
- [93] A. A. Auer, G. Gauss, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3001 (2001).
- [94] J.F. Stanton, J. Gauss, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **61**, 61 (2000).
- [95] J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **99**, 3629 (1993).
- [96] J. Gauss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 1001 (1995).
- [97] J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **102**, 251 (1995).
- [98] A. K. Jameson, C. J. Jameson, *Chem. Phys. Lett.*, **134**, 461 (1987).
- [99] M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weiss, H. Horn, *Theor. Chim. Acta.*, **83**, 455 (1992).
- [100] J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **104**, 2574 (1996).
- [101] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **104**, 5497 (1996).
- [102] G. Rauhut, S. Puyear, K. Wolinski, P. Pulay, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6310 (1996).
- [103] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).
- [104] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **33**, 8822 (1986).
- [105] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
- [106] C. Lee, W. Yang, R. P. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
- [107] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **97**, 2571 (1992).
- [108] Turbomole : A. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, **162**, 165 (1992).
- [109] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
- [110] A. C. Backes, J. Schatz, H.-U. Siehl, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **3**, 484 (2002).

-
- [111] J. Kowalewski, *Prog. NMR Spectrosc.*, **11**, 1 (1977).
- [112] T. Helgaker, M. Watson, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9402 (2000).
- [113] J. Geertsen, J. Oddershede, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **87**, 3945 (1986).
- [114] J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **116**, 4773 (2002).
- [115] E. A. Salter, H. Sekino, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **87**, 502 (1987).
- [116] O. Christiansen, P. Jørgensen, C. Hättig, *Int. J. Quantum Chem.*, **68**, 1 (1998).
- [117] H. Larsen, K. Hald, J. Olsen, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.*, **115**, 3015 (2001).
- [118] J. Kowalewski, A. Laaksonen, *Theoretical Models of Chemical Bonding*, Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [119] D. T. Crawford, E. Kraka, J. F. Stanton, D. Cremer, *J. Chem. Phys.*, **114**, 10638 (2001).
- [120] D. T. Crawford, J. F. Stanton, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **107**, 10626 (1997).
- [121] J. Čížek, J. Paldus, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3976 (1967).
- [122] J. Paldus, J. Čížek, *Chem. Phys. Lett.*, **3**, 1 (1969).
- [123] J. Geratt, I. M. Mills, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1719 (1968).
- [124] S. M. Bass, R. L. DeLeon, J.S. Muentzer, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4305 (1987).
- [125] N. M. Sergeyev, N. D. Sergeyeva, Y. A. Strelenko, W. T. Raynes, *Chem. Phys. Letters*, **277**, 142 (1997).
- [126] J. R. Holmes, D. Kivelson, W. C. Drinkard, *J. Chem. Phys.*, **37**, 150 (1962).
- [127] R. E. Wasylishen, J. O. Friedrich, S. Mooibroek, *J. Chem. Phys.*, **83**, 548 (1985).
- [128] J. O. Friedrich, R. E. Wasylishen, *J. Chem. Phys.*, **83**, 3707 (1985).

-
- [129] G. Dombi, P. Diehl, J. Lounila, R. Wasser, *Org. Magn. Reson.*, **22**, 573 (1984).
- [130] J. Olsen, P. Jørgensen, H. Koch, A. Balkova, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **104**, 8007 (1996).
- [131] K. Ruud, T. Helgaker, K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, *Chem. Phys.*, **195**, 157 (1995).
- [132] J. Gauss, K. Ruud, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **29**, 437 (1995).
- [133] T. Helgaker, M. Jaszuński, K. Ruud, A. Górska, *Theor. Chem. Acc.*, **99**, 175 (1998).
- [134] M. Karplus, D. H. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **30**, 6 (1959).
- [135] M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **30**, 11 (1959).
- [136] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2870 (1963).
- [137] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1354 (1975).
- [138] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR-Basic Principles and Progress*, Springer Verlag (1990).
- [139] A. Wu, D. Cremer, A. A. Auer, J. Gauss, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 657 (2001).
- [140] M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme Verlag, Stuttgart (1990).
- [141] J. K. Tyler, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1170 (1964).
- [142] B. Pellerin, J.-M. Denis, J. Perrocheau, R. Carrie, *Tetrahedron Letters*, **27**, 5723 (1986).
- [143] K. Hübler, P. Schwerdtfeger, *Inorganic Chemistry*, **38**, 158 (1999).
- [144] S. P. Anderson, H. Goldwhite, D. Ko, A. Letsou, *JCS Chem. Comm.*, S. 744 (1975).
- [145] C. Beck, R. Schinke, J. Koput, *J. Chem. Phys.*, **112**, 8446 (2000).
- [146] R. Batchelor, T. Birchall, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 679 (1982).
- [147] E. Breimeier, *Atlas of carbon-13 NMR data*, Heyden, London, New York (1974).

- [148] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.*, **94**, 2027 (1994).
- [149] R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, **110**, 7627 (1999).
- [150] P. O. Åstrand, K. Mikkelsen, P. Jørgensen, K. Ruud, T. Helgaker, *J. Chem. Phys.*, **108**, 2528 (1998).
- [151] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **103**, 4572 (1995).
- [152] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **100**, 2975 (1994).
- [153] M. W. Schmidt, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **71**, 3951 (1970).
- [154] M. J. Bearpark, N. C. Handy, R. D. Amos, P. E. Maslen, *Theor. Chim. Acta*, **79**, 361 (1991).
- [155] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.*, **106**, 9639 (1997).
- [156] D. Sundholm, J. Gauss, *Mol. Phys.*, **92**, 1007 (1997).
- [157] K. Ruud, P.-O. Åstrand, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **112**, 2668 (2000).
- [158] K. Ruud, P.-O. Åstrand, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **112**, 2655 (2000).
- [159] K. Ruud, P.-O. Åstrand, P. R. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4826 (2001).
- [160] P.-O. Åstrand, K. Ruud, D. Sundholm, *Theor. Chem. Acc.*, **103**, 365 (2000).
- [161] D. M. Chipman, V. A. Rassolov, *J. Chem. Phys.*, **107**, 5488 (1997).
- [162] T. Enevoldsen, J. Oddershede, S. P. A. Sauer, *Theor. Chem. Acc.*, **100**, 275 (1998).
- [163] J. R. Beckett, Doktorarbeit, Rutgers University (1979).
- [164] J. Hiller, J. Sucher, G. Feinberg, *Phys. Rev. A*, **18**, 2399 (1978).
- [165] V. A. Rassolov, D. M. Chipman, *J. Chem. Phys.*, **105**, 1470 (1996).
- [166] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **26**, 879 (1992).