Methoden

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten quantenchemischen Methoden. Der Schwerpunkt liegt dabei nicht auf mathematischen Herleitungen, sondern auf einer zusammenfassenden Darstellung. Für eine detaillierte Beschreibung der Grundlagen wie Postulate der Quantenmechanik, Born-Oppenheimer-Näherung, Hartree-Fock-Verfahren und SCF-Techniken sei auf die Lehrbücher[1-4] verwiesen. Das Kapitel ist in drei Teile gegliedert: Im ersten Teil werden ausgewählte *Dichtefunktionalmethoden* von den Anfängen der Theorie bis hin zu modernen Funktionalen beschrieben, die insbesondere im letzten Jahrzehnt in der Theoretischen Chemie eine herausragende Bedeutung erlangt haben. Der zweite Teil *Änderung der Kernkoordinaten* befasst sich mit Verfahren zur Geometrieoptimierung von Molekülen und Übergangszuständen, mit der Berechnung der Schwingungsfrequenzen und Nullpunktsschwingungsenergien (ZPE) sowie mit der Methode der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC). Im dritten Teil werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden zur *Analyse der elektronischen Struktur* vorgestellt, die Natural-Bond-Orbital-Methode (NBO) und die Charge-Decomposition-Analysis (CDA).

Dichtefunktionalmethoden

Grundlagen und Klassifizierung. Die Grundidee der Dichtefunktionaltheorie (DFT)[5-8] ist die Berechnung der elektronischen Energie E (und anderer Eigenschaften) von Molekülen als Funktional der Elektronendichte $\rho(r)$. Dieser Ansatz ist aufgrund des ersten Hohenberg-Kohn-Theorems[9] (1964) gerechtfertigt: Die Elektronendichte bestimmt das externe Potential eindeutig und damit den Hamilton-Operator, der wiederum die Wellenfunktion und somit alle Moleküleigenschaften als Erwartungswerte entsprechender Operatoren bestimmt. Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem kann entweder mithilfe des Variationsprinzips[9] oder mithilfe der *cusp condition*[10] für den sphärischen Durchschnittswert $\bar{\rho}(r_a)$ im Abstand $r_a = 0$ vom Kern a bewiesen werden:

$$\frac{\partial \ln \bar{\rho}}{\partial r_a}(r_a = 0) = -2Z_a$$

Dabei bestimmt ρ den Durchschnittswert $\overline{\rho}$, die Kernladungszahl Z_a, den Ortsvektor R_a des jeweiligen Kernes und damit den vollständigen Hamilton-Operator des Systems, die Wellenfunktion und die Moleküleigenschaften. Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem[9] erlaubt die Anwendung des Variationsprinzips auf Dichtefunktionale, beschränkt aber die Theorie auf den jeweils niedrigsten elektronischen Zustand einer gegebenen Symmetrie, obwohl die *cusp condition* auch allgemein für elektronisch angeregte Zustände gilt.

Das Funktional E für die elektronische Energie setzt sich wie folgt zusammen:

$$E[\rho(r)] = E_T + E_V + E_J + E_X + E_C$$

Die einzelnen Beiträge sind: kinetische Energie der Elektronen E_T, Kern-Elektron-Anziehung E_V, Elektron-Elektron-Abstoßung E_J, Austauschenergie E_X als Folge des Antisymmetrieprinzips für Fermionen und Korrelationsenergie E_C als Differenz zwischen der exakten Energie und der Hartree-Fock-Energie.[1] Die Werte der fünf Beiträge zur *absoluten* Energie eines Ne-Atoms betragen 129, -312, 66, -12 bezw. -0.4 au.[8]

E_V und E_J sind die klassischen Coulomb-Funktionale:

$$E_V = \sum_a Z_a \int \frac{\rho(r)}{|r - R_a|}\, dr$$

$$E_J = \iint \frac{\rho(r_1)\,\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|}\, dr_1\, dr_2$$

Als Dichtefunktionalmethoden in einer weiteren Interpretation werden auch solche Methoden bezeichnet, in denen E_T, E_X und / oder E_C Orbitalfunktionale $E[\{\chi_i(x)\}]$ sind ($\{\chi_i(x)\}$ sind Spinorbitale als Funktionen von Raum- und Spinkoordinate x). Damit ist auch die Hartree-Fock-Methode[11,12] im Formalismus der Dichtefunktionaltheorie beschreibbar:

$$E_T = E_T^{H\,28} = -\frac{1}{2}\sum_i \int \chi_i^*(x)\, \nabla^2\, \chi_i(x)\, dx$$

$$E_X = E_X^{F30} = -\frac{1}{2}\sum_i \sum_j \iint \frac{\chi_i^*(x_1)\,\chi_j^*(x_2)\,\chi_j(x_1)\,\chi_i(x_2)}{|r_1 - r_2|}\,dx_1 dx_2$$

$$E_C = 0$$

Nach der erweiterten Definition der DFT-Methoden lassen sich diese in folgende vier Gruppen einteilen:[8] (i) HF- und Post-HF-Methoden, wie beispielsweise Konfigurationswechselwirkung (CI),[1] Møller-Plesset-Störungstheorie (MP),[13] Coupled-Cluster-Verfahren (CC).[14] $E_T = E_T^{H28}$, $E_X = E_X^{F30}$, E_C ist gegf. ebenfalls ein Orbitalfunktional. (ii) Dichtefunktional-Hartree-Fock-Hybridmethoden. $E_T = E_T^{H28}$, E_X und E_C sind Linearkombinationen aus Orbitalfunktionalen und reinen Dichtefunktionalen. (iii) Kohn-Sham-Methoden. $E_T = E_T^{H28}$, E_X und E_C sind reine Dichtefunktionale. (iv) Reine DFT-Methoden. E_T, E_X und E_C sind reine Dichtefunktionale.

Dichtefunktionalrechnungen werden in der Praxis mithilfe von Kohn-Sham-Orbitalen durchgeführt,[15] die als Linearkombination atomzentrierter Basisfunktionen (LCAO) ausgedrückt und in Analogie zum bei der Hartree-Fock-Methode eingesetzten Self-Consistant-Field-Verfahren (SCF) iterativ bestimmt werden.[16] Die Berücksichtigung von E_C gleichzeitig mit den anderen Funktionalen ist der Hauptgrund für die Rechenzeiteffizienz der DFT-Methoden. Der wesentliche Nachteil der Dichtefunktionalmethoden besteht darin, dass keine eindeutige Vorschrift für die analytische Form von E_T, E_X und E_C oder zur systematischen Verbesserung dieser Funktionale existiert. Im folgenden werden drei Ansätze zur Entwicklung bezw. Kombination von Funktionalen kurz vorgestellt. *Erstens* die aus dem homogenen Elektronengas abgeleiteten Funktionale, *zweitens* gradientenkorrigierte Dichtefunktionale und *drittens* die bereits erwähnten Hybridfunktionale.

Das homogene Elektronengas. Das homogene Elektronengas[5] ist ein unendlich großer, mit unendlich vielen Elektronen gefüllter Raum. Die Elektronendichte ist konstant, und das System ist aufgrund einer zusätzlichen homogenen, positiven Ladungsverteilung elektroneutral. 1927, kurz nach Veröffentlichung der Schrödinger-Gleichung,[17] entwickelten Thomas und Fermi[5] mithilfe des Modelles des Teilchens im Kasten ein Funktional für die kinetische Energie der Elektronen im homogenen Elektronengas:

$$E_T^{TF27} = const \int \rho(r)^{\frac{5}{3}}\, dr$$

Das Funktional besticht durch die ästhetische Herleitung und seine einfache Form, erweist sich jedoch für Molekülberechnungen als unbrauchbar. Dirac[18] berechnete 1930 ein entsprechendes Austauschfunktional:

$$E_X^{D30} = -const \int \rho(r)^{\frac{4}{3}}\, dr$$

Die Korrelationsenergie für das homogene Elektronengas wurde von Ceperley und Alder[19] mithilfe von Quanten-Monte-Carlo-Verfahren bestimmt. Vosko, Wilk und Nusair[20] brachten diese Ergebnisse auf eine analytische Form (E_C^{VWN80}).

Gradientenkorrigierte Funktionale. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die auf dem homogenen Elektronengas basierenden Funktionale allein nicht zur genauen Berechnung von Moleküleigenschaften geeignet sind. Inhomogenitäten der Elektronendichte werden häufig durch Einbeziehung des Dichtegradienten $\nabla\rho(r)$ in den Integranden *F* berücksichtigt:

$$E = \int F(\rho(r), \nabla\rho(r))\, dr$$

Einige gradientenkorrigierte Funktionale sind: Von Weizsäckers[21] Funktional E_T^{W35}, aufbauend auf E_T^{TF27}, Perdews[22] Korrelationsfunktional E_C^{P86}, aufbauend auf E_C^{VWN80}, und das Austauschfunktional E_X^{SK71} von Sham und Kleinman,[23] aufbauend auf E_X^{D30}. Becke[24] entwickelte eine Modifikation E_X^{B88} von E_X^{SK71}, die für kleine Dichtegradienten gegen E_X^{SK71} konvergiert und für große Dichtegradienten das korrekte asymptotische Verhalten des Austauschpotentials für weite Abstände vom Kern wie E_X^{F30} zeigt. E_X^{B88} enthält einen Parameter, der durch Reproduktion von E_X^{F30} der Edelgasatome (He-Rn) bestimmt wurde. Beckes Austauschfunktional wird beispielsweise in Kombination mit E_T^{H28} und E_C^{P86} in der BP86-Methode sehr erfolgreich eingesetzt. Besonders bewährt hat sich auch das

Korrelationsfunktional E_C^{LYP88} von Lee, Yang und Parr,[25] beispielsweise in der Hybridmethode B3LYP (siehe unten). Dieses Funktional basiert auf einem Ausdruck von Colle und Salvetti[26] für die Korrelationsenergie. E_C^{LYP88} enthält vier Parameter, die durch Reproduktion von Daten des Heliumatoms erhalten wurden.

Dichtefunktional-Hartree-Fock-Hybridmethoden. In den Hybridmethoden wird E_X und E_C, zusammengefasst zu $E_X + E_C$, als Linearkombination aus Orbitalfunktionalen und reinen Dichtefunktionalen ausgedrückt. Diesem Ansatz liegt das Konzept der adiabatischen Verknüpfung zugrunde, bei der ein Parameter λ im Integranden F die Elektron-Elektron-Wechselwirkung einschaltet:[27]

$$E_X + E_C = \int_{\lambda=0}^{1} F(\lambda)\, d\lambda$$

Dabei bedeutet bedeutet $\lambda = 0$ keine und $\lambda = 1$ eine vollständige Wechselwirkung. In die Linearkombination $E_X + E_C$ verschiedener Funktionale geht auch E_X^{F30} ein. Ein sehr erfolgreicher Ansatz ist die B3LYP-Methode mit einem 3-Parameter-Hybridfunktional:[28]

$$(E_X + E_C)^{B3LYP} = (1-a)E_X^{D30} + aE_X^{F30} + bE_X^{B88} + (1-c)E_C^{VWN80} + cE_C^{LYP88}$$

Die Parameter *a*, *b* und *c* wurden durch Reproduktion von Atomisierungsenergien, Ionisationspotentialen, Protonenaffinitäten und absoluten Energien von Molekülen aus Atomen der ersten und zweiten langen Periode bestimmt. Als Funktional für die kinetische Energie wird in den Hybridmethoden E_T^{H28} verwendet.

Basissätze und Pseudopotentiale. Wie die Molekülorbitale bei *ab initio* Methoden können Kohn-Sham-Orbitale in einem atomzentrierten Basissatz $\{\phi_i\}$ entwickelt werden. Auch bei den Dichtefunktionalmethoden werden meistens Gauß-Funktionen ϕ_i^{GTO} eingesetzt:

$$\phi_i^{GTO} = const\, Y_{l,m}(\theta, \varphi)\, e^{-\varsigma r^2}$$

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ sind Kugelflächenfunktionen, θ, φ und r sind räumliche Polarkoordinaten bezüglich des entsprechenden Atomkerns, l und m sind die Bahndrehimpulsquantenzahl bezw. die magnetische Bahndrehimpulsquantenzahl, und ζ ist der Exponent. Der Vorteil der Gauß-Funktionen liegt in der effizienten Berechnung der 3- und 4-Zentrenintegrale, da ein Produkt zweier Gauß-Funktionen wieder eine Gauß-Funktion ist.

Häufig verwendet wird der von Pople entwickelte Standardbasissatz 6-31G(d).[29] Dieser Basissatz ist kontrahiert, d.h. er besteht aus starren Linearkombinationen mehrerer primitiver Gauß-Funktionen zu jeweils einer Slater-Funktion (Exponentialterm: $e^{-\zeta' r}$). Dadurch wird insbesondere die *cusp condition* für die Elektronendichte an den Kernen berücksichtigt. Die Flexibilität des Basissatzes 6-31G(d) für die Berechnung von Molekülen wird durch je zwei kontrahierte Gauß-Funktionen für die s- und p-Orbitale im Valenzbereich (*valence double zeta*, *split valence*) und durch die Augmentierung mit einem Satz d-Polarisationsfunktionen ((d) oder *) an den Nicht-H-Atomen erreicht. Außerdem können diffuse Funktionen (+)[30] hinzu gefügt werden, um die Ergebnisse für anionische Verbindungen zu verbessern und den Basissatzsuperpositionsfehler zu verringern. Zur Berechnung bestimmter Moleküleigenschaften und bei Verwendung spezieller Methoden sind besondere Basissätze erforderlich.[4]

Weil die zahlreichen Rumpfelektronen in schweren Atomen die chemische Bindung kaum beeinflussen, ist für diese Atome der Einsatz von Pseudopotentialen besonders rechenzeitökonomisch. Ein Pseudopotential ist ein effektives Kernpotential (*effective core potential*, ECP), das alle Rumpfelektronen repräsentiert, während die Valenzelektronen in den Basissatz einbezogen werden. Pseudopotentiale bieten auch eine elegante Möglichkeit zur Berücksichtigung relativistischer Effekte. Die Einteilung der Elektronen in Core- und Valenzelektronen ist willkürlich; für Übergangsmetallverbindungen haben sich *small core* Pseudopotentiale bewährt:[31] Für Molybdän beispielsweise werden die 4s- und 4p-Orbitale ebenfalls dem Valenzbereich zugeordnet.

Zwei der am häufigsten verwendeten ECP sind die Pseudopotentiale von Hay und Wadt[32] sowie von Stoll und Preuss.[33] Die Generierung der ECP nach Hay und Wadt erfolgt in

folgenden Schritten: (i) Für das jeweilige Atom wird eine numerische Hartree-Fock- bezw. in der 5. und 6. Periode eine skalarrelativistische Hartree-Fock-Rechnung durchgeführt. (ii) Die Valenzorbitale werden durch knotenlose Pseudoorbitale ersetzt, die in der Valenzregion des Atoms möglichst gut mit den numerischen Orbitalen übereinstimmen. (iii) Die Coreelektronen werden durch ein numerisches Pseudopotential ersetzt, mit dem die Pseudoorbitale möglichst gut reproduziert werden. (iv) Die numerischen Pseudopotentiale werden an Gauß-Funktionen gefittet. (v) Die numerischen Pseudoorbitale werden an Gauß-Funktionen gefittet. Die ECP von Stoll und Preuss unterscheiden sich von den Hay-Wadt-Potentialen in Schritt (ii) der Prozedur: Bei jenen wird die Priorität nicht auf die Form der Pseudoorbitale, sondern auf die Reproduktion atomarer Anregungsenergien gesetzt. Pseudopotentiale versagen insbesondere dann, wenn außer den skalarrelativistischen Effekten andere relativistische Effekte eine bedeutende Rolle spielen und wenn eine genaue Beschreibung der Wellenfunktion in Kernnähe erforderlich ist.

Änderung der Kernkoordinaten

Geometrieoptimierung. Die elektronische Energie eines *A*-atomigen Moleküls mit je drei Translations- und Rotationsfreiheitsgraden ist im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung[34] eine Funktion von 3*A*-6 Koordinaten. Weil die elektronische Energie als potentielle Energie in die Schrödinger-Gleichung für die Kerne eingeht, wird sie als Potentialfläche bezeichnet. Interessant sind insbesondere die sogenannten stationären Punkte der Potentialfläche, für die der Gradient verschwindet: Das globale Minimum und gegf. lokale Minima der Potentialfläche entsprechen den Gleichgewichtsgeometrien der Moleküle, wogegen Sattelpunkte erster Ordnung Übergangszustände chemischer Reaktionen sind. Die Stärken der Theoretischen Chemie liegen in der Berechnung dieser Punkte mithilfe von Gradientenoptimieriungstechniken in einem iterativen Verfahren, d.h. ausgehend von einer Startgeometrie in mehreren Optimierungszyklen. Das Verfahren ist beendet, sobald die Optimierung konvergiert ist: Mögliche Konvergenzkriterien sind die Änderung der Energie oder Geometrie zwischen zwei Zyklen sowie der Betrag des Gradienten. Für in der vorliegenden Arbeit nicht tangierte, kompliziertere Systeme aus mehreren Molekülen[35] ist die Berechnung des globalen Minimums mithilfe der Gradientenverfahren nicht mehr rechenzeitökonomisch, und es bedarf alternativer Optimierungsstrategien.

Die Gradientenoptimierungsverfahren lassen sich in zwei Hauptklassen einteilen:[36] Methoden *erster Ordnung* verwenden die Gradienten des aktuellen Optimierungszyklus und früherer Zyklen. Der Einsatz dieser Verfahren erweist sich oft als ineffizient, und Übergangszustände können nur durch Interpolation berechnet werden. Für Bereiche auf der Potentialfläche in der Nähe eines stationären Punktes haben sich Methoden *zweiter Ordnung* bewährt. Die elektronische Energie wird in der harmonischen Näherung in einer Taylor-Reihe zweiter Ordnung entwickelt (Newton-Raphson-Ansatz, NR):

$$E(X) = E(X_0) + \nabla E(X_0)^T \Delta X + \frac{1}{2} \Delta X^T \nabla\nabla^T E(X_0) \Delta X$$

mit $\Delta X = X - X_0$, dem Gradienten $\nabla E(X)$ und der Hesse-Matrix $\nabla\nabla^T E(X)$.[37] Richtungsableitung nach *X* ergibt:

$$\nabla E(X) = \nabla E(X_0) + \nabla\nabla^T E(X_0) \Delta X$$

Die Berechnung der Kernkoordinatenänderung $\Delta X = X - X_0$ in einem Optimierungszyklus erfolgt aufgrund der optimistischen Annahme, dass der der stationäre Punkt in diesem Schritt erreicht wird ($\nabla E(X) = 0$):

$$\Delta X = -(\nabla\nabla^T E(X_0))^{-1} \nabla E(X_0)$$

Für eine diagonalisierte Hesse-Matrix gilt eine analoge Formel. Die Struktur und die Berechnung der Hesse-Matrix können sich bei den NR-Verfahren als schwierig erweisen: Ist ein Eigenwert der Hesse-Matrix Null, so wird der Optimierungsschritt unendlich groß. Ein falsches Krümmungsverhalten der Potentialfläche kann zur Optimierung eines stationären Punktes führen, der nicht von Interesse ist. Dieses Problem kann durch den Einsatz von *level shifted* Verfahren entschärft werden.[4] Da die Berechnung der Hesse-Matrix für große Systeme aufwändig ist, wird diese oft nicht oder nicht in jedem Optimierungszyklus berechnet, sondern mithilfe der erhaltenen Informationen über die Struktur der Potentialfläche angenähert bezw. aufgefrischt (Pseudo-Newton-Raphson-Verfahren). Ausgeklügelte *updating schemes* wurden entwickelt.[38]

Frequenzrechnungen. Schwingungsfrequenzen werden insbesondere im Anschluss an eine Geometrieoptimierung berechnet, um den stationären Punkt der Potentialfläche als Minimum (i = 0), Übergangszustand (i = 1) oder Punkt höherer Ordnung (i > 1) zu charakterisieren, wobei i die Zahl der imaginären Frequenzen ist. Bei Übergangszuständen gibt der zur imaginären Frequenz gehörige Eigenvektor die Richtung der Reaktionskoordinate an. Frequenzrechnungen werden auch bei der Geometrieoptimierung, zur Identifizierung von Molekülen durch Vergleich der berechneten und experimentellen Schwingungsspektren sowie zur Korrektur der berechneten Energien bezüglich der Nullpunktsschwingung eingesetzt.

Ausgangspunkt für eine Frequenzrechnung ist die Schrödinger-Gleichung für die Kerne, welche als potentielle Energie das quadratische Glied einer Taylor-Entwicklung der elektronischen Energie um den stationären Punkt enthält (harmonische Näherung):

$$\left(-\sum_j \frac{1}{2m_j} \frac{\partial^2}{\partial X_j^2} + \frac{1}{2} \Delta X^T \ \nabla\nabla^T \ \Delta X \right) \psi = W \ \psi$$

Diese Gleichung kann in 3A Schrödinger-Gleichungen für einen harmonischen Oszillator transformiert werden. Für den Vergleich mit experimentellen Schwingungsspektren müssen die auf diese Weise berechneten Frequenzen aufgrund des Dissoziationsproblems in der harmonischen Näherung und beispielsweise beim RHF-Verfahren mit einem Faktor kleiner 1 skaliert werden.[39] Die Berechnung der Nullpunktsschwingungsenergie (*zero point energy*, ZPE) erfolgt mithilfe der Zustandssumme für die Oszillatoren mit realen Frequenzen bei T = 0.

$$ZPE = N_A \sum_i \frac{h \nu_i}{2}$$

Intrinsische Reaktionskoordinate (IRC). Die von Fukui[40] entwickelte IRC-Methode wird nach der Geometrieoptimierung eines Übergangszustands eingesetzt, um dessen Verknüpfung mit zwei Minima auf der Potentialfläche über einen *Minimal Energy Path* zu beweisen. Außerdem ermöglicht die IRC einen detaillierten Einblick in den Ablauf asynchroner Reaktionen.

Mathematisch wird die Methode durch die IRC-Gleichung beschrieben:

$$m_a \ddot{R}_a = -\nabla_a E$$

Der *Impuls* $m_a \dot{R}_a$ wird damit an den negativen Gradienten gekoppelt, wogegen bei den Moleküldynamikmethoden (MD) die *Kraft* $m_a \ddot{R}_a$ mit dem negativen Gradienten gleich gesetzt wird. Die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinate erfolgt durch Diskretisierung der IRC-Gleichung, beginnend mit dem Übergangszustand, entlang beider Richungen der Reaktionskoordinate. Eine Möglichkeit hierfür ist die Gonzales-Schlegel-Methode,[41] bei der die neue Bewegungsrichtung jeweils aufgrund einer Optimierung auf einer Potentialsphäre berechnet wird.

Analyse der elektronischen Struktur

Natural-Bond-Orbital-Methode (NBO). Zwei zentrale Ziele der NBO-Methode von Weinhold und Reed[42] sind die Berechnung wenig basissatzabhängiger atomarer Partialladungen und die Bestimmung der Lewis-Struktur eines Moleküls aus der Wellenfunktion.

Ausgangspunkt der Analyse ist die reduzierte Dichtematrix *D* erster Ordnung.[5] Die Durchführung erfolgt in mehreren Stufen. (i) Die Einzentrenblöcke D_{AA} werden diagonalisiert, was zu den nichtorthogonalen *pre*-NAOs führt. (ii) Die stark besetzten *pre*-NAOs werden untereinander so orthogonalisiert, dass die stark besetzten Orbitale möglichst erhalten bleiben (besetzungsgewichtete, symmetrische Orthogonalisierung, OWSO). (iii) Die schwach besetzten Orbitale der einzelnen Zentren werden zu den stark besetzten Orbitalen orthogonalisiert (Schmidt-Orthogonalisierung). (iv) Die schwach besetzten Orbitale werden untereinander orthogonalisiert. Die so erhaltenen Orbitale werden als natürliche Atomorbitale (NAOs) bezeichnet. Die Summation über die Orbitalbeiträge, die zu einem Atom gehören, ergeben die Partialladungen.

Die Bestimmung der natürlichen Bindungsorbitale (NBOs) erfolgt ebenfalls in mehreren Schritten: (v) NAOs in den Einzentrenblöcken mit Besetzungszahlen größer 1.999

werden als Rumpforbitale identifiziert und entfernt. (vi) NAOs in den Einzentrenblöcken mit Besetzungszahlen größer 1.900 werden als freie Elektronenpaare identifiziert und entfernt. (vii) Die Zweizentrenblöcke D_{AB} werden diagonalisiert. NBOs werden durch hohe Besetzungszahlen identifiziert. Gegebenenfalls kann auch nach Dreizentrenbindungen gesucht werden. (viii) Die NBOs werden als Linearkombination der NAOs berechnet.

Problematisch bei der Methode ist die Berechnung der NAOs aus den *pre*-NAOs,[43] weil stark besetzte *pre*-NAOs anders berücksichtigt werden als schwach besetzte *pre*-NAOs. Die Methode ist damit ungeeignet, zu entscheiden, ob d-Orbitale in hypervalenten Hauptgruppenverbindungen bezw. p-Orbitale in Übergangsmetallverbindungen echte Valenzorbitale oder Polarisationsfunktionen sind.[44]

Charge-Decomposition-Analysis (CDA). Die CDA wurde von Dapprich und Frenking[45] als quantenchemische Interpretation des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells[46] entwickelt und hauptsächlich auf Übergangsmetallkomplexe angewandt.[47] In jüngster Zeit wurde das Potenzial der CDA für die Analyse metallaanaloger pericyclischer Reaktionen erkannt, insbesondere der Addition von Übergangsmetalloxiden an C=C-Doppelbindungen.[48]

Die CDA ist auf kanonische, natürliche und Kohn-Sham-MOs anwendbar. Für ein Molekül bezw. einen Übergangszustand (DA) werden zwei Fragmente *Donor* (D) und *Akzeptor* (A) definiert. Die MOs von DA werden als Linearkombination der MOs der beiden Fragmente (FOs) in der Geometrie von DA berechnet. Wir definieren (i) als Donierung *d* die Wechselwirkung zwischen besetzten Orbitalen des Donors und unbesetzten Orbitalen des Akzeptors, (ii) als Rückdonierung *b* (für *back donation*) die Wechselwirkung zwischen unbesetzten Orbitalen des Donors und besetzten Orbitalen des Akzeptors, (iii) als repulsive Polarisation *r* die Wechselwirkung zwischen besetzten Orbitalen beider Fragmente und (iv) als Restterm Δ die Wechselwirkung zwischen unbesetzten Orbitalen beider Fragmente. Für die Donierung *d* gilt beispielsweise:

$$d = \sum_{i}^{MOs(DA)} d_i = \sum_{i}^{MOs(DA)} \sum_{k}^{occ.FOs(D)} \sum_{n}^{vac.FOs(A)} m_i c_{ki} c_{ni} < \psi_k \mid \psi_n >$$

Dabei sind ψ_k und ψ_n die Fragmentorbitale (FOs), m_i die Besetzungszahlen und c_{ki} und c_{ni} die Entwicklungskoeffizienten. Summiert wird über die besetzten FOs *k* des Donors D, die unbesetzten FOs *n* des Akzeptors A sowie die MOs *i* des Moleküls bezw. Übergangszustands DA. Für *b*, *r* und Δ gelten analoge Formeln. Der Δ-Wert gibt an, ob das System gut durch Donor-Akzeptor-Eigenschaften beschrieben wird. Pericyclische Reaktionen können damit aufgrund einer CDA der Übergangszustände als symmetrieerlaubt oder -verboten eingestuft werden.[48] Ein Pluspunkt der CDA ist außerdem ein möglicher Einblick in die Beiträge der einzelnen Orbitale zu den Wechselwirkungen.

Literatur

1 Szabo A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1989**.

2 Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall Englewood Cliffs, **1991**.

3 Kutzelnigg, W. *Einführung in die theoretische Chemie, Band 1 und 2*, VCH, Weinheim, **1975**.

4 Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley: New York, 1999.

5 Parr, R.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press: New York, 1989.

6 Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651.

7 Bartolotti, L. J.; Flurchick, K., In: *Reviews in Computational Chemistry*, Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., Eds., VCH Publishers: New York, 1996, Vol. 7.

8 Gill, P. M. W., in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 1, p. 678, Schleyer, P. v. R.; Allinger, N. L.; Kollmann, P. A.; Clark, T.; Schaefer, H. F.; Gasteiger, J.; Schreiner, P. R.; Eds, Wiley-VCH: Chichester, 1998.

9 Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.

10 Davidson, E. R. *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*, Academic Press: New York, 1976.

11 Hartree, D.R. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 89.

12 Fock, V. *Z. Physik* **1930**, *61*, 161.

13 Møller C.; Plesset, M. S. *Phys.Rev.* **1934**, *46*, 618.

14 (a) Cizek, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256. (b) Cizek, J. *Adv. Chem. Phys.* **1966**, *14*, 35. (c) Bartlett, R. J. *J.Phys.Chem.* **1989**, *93*, 1697. (d) Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479.

15 Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.

16 (a) Roothaan, C.C. *Rev.Mod.Phys.* **1951**, *23*, 69. (b) Hall, G.G. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1951**, *205*, 541.

17 Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, *79*, 361.

18 Dirac, P. A. M. *Proc. Camb. Phil. Soc*. **1930**, 26, 376.

19 Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys Rev. Lett.* **1980**, 45, 566.

20 Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.

21 Von Weizsäcker, C. F. *Z. Physik* **1935**, *96*, 431.

22 (a) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, 34, 7406.

23 (a) Sham, L. J., in *Computational Methods in Band Theory*, Marcus, P. J.; Janak, J. F.; Williams, A. R., Eds.; Plenum: New York, 1971. (b) Kleinman, L.; Lee, S. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.

24 Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098.

25 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785.

26 (a) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822. Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, 34, 7406.

27 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1053.

28 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

29 (a) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257. (b) Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939.

30 Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294.

31 Frenking, G.; Antes, I.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Jonas, V.; Neuhaus, A.; Otto, M.; Stegmann, R.; Veldkamp A.; Vyboishchikov, S. F. *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd, Eds.; VCH: New York, **1996,** Vol. 8.

32 (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270. (b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284. (c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

33 (a) Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 866. (b) Igel-Mann, G.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys* **1988**, 65, 1321. (c) Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123. (d) Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys* **1991**, 74, 1245. (e) Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys* **1993**, 80, 1431.

34 Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457.

35 Ein Beispiel ist das Solvatationsproblem: Siehe z. B. Deubel, D. V., Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1997.

36 Bei selten verwendeten Methoden *nullter Ordnung* wird nur die Energie an mehreren Punkten der Potentialfläche berechnet.

37 In dieser vereinfachten Schreibweise setzt sich ∇ aus den verschiedenen Ope-ratoren ∇_a für die Atomkerne a = 1,...,A zusammen: $\nabla = \begin{pmatrix} \nabla_1 \\ ... \\ \nabla_A \end{pmatrix}$, $\nabla_a = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_a} \\ \frac{\partial}{\partial y_a} \\ \frac{\partial}{\partial z_a} \end{pmatrix}$. Analoges gilt für die Koordinaten X: $X = \begin{pmatrix} X_1 \\ ... \\ X_A \end{pmatrix}$, $X_a = \begin{pmatrix} x_a \\ y_a \\ z_a \end{pmatrix}$

38 Siehe z. B.: (a) Broyden, C. G. *J. Math. Appl.* **1970**, *6*, 222. (b) Fletcher, R. Comp. J. **1970**, *13*, 170. (c) Goldfarb, D. *Math. Comp.* **1970**, *24*, 647. (d) Shanno, D. F. *J. Optim. Theory Appl.* **1985**, *46*, 87.

39 Grev, R. S.; Janssen, C.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5128 und darin zit. Lit.

40 Fukui, K. *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 4161. (b) Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363.

41 (a) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2154. (b) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5523. (c) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5853.

42 (a) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899. (b) Weinhold, F.; in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 3, p. 1792, Schleyer, P. v. R.; Allinger, N. L.; Kollmann, P. A.; Clark, T.; Schaefer, H. F.; Gasteiger, J.; Schreiner, P. R.; Eds, Wiley-VCH: Chichester, 1998.

43 Maseras, F.; Morokuma, K. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 500.

44 Frenking, G.; Fröhlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, im Druck.

45 Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352. Die CDA kann mithilfe des Programms CDA 2.1 (Dapprich, S.; Frenking, G. *CDA 2.1*, Universität Marburg, 1994) durchgeführt werden, das *via* ftp.chemie.uni-marburg.de/pub/cda verfügbar ist.

46 (a) Dewar, J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, c71. (b) Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.

47 (a) Dapprich, S.; Frenking, G. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 383; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 354. (b) Pidun, U.; Frenking, G. *Organometallics* **1995**, *14*, 5325. (c) Ehlers, A. W.; Dapprich, S.; Vyboishchikov, S. F.; Frenking, G. *Organometallics* **1996**, *15*, 105. (d) Pidun, U.; Frenking, G. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 269. (e) Dapprich, S.; Frenking, G. *Organometallics* **1996**, *15*, 4547. (f) Frenking, G.; Dapprich, S.; Köhler, K. F.; Koch, W.; Collins, J. R. *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 1245. (g) Frenking, G.; Pidun, U. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1653. (h) Vyboishchikov, S. F.; Frenking, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1428. (i) Vyboishchikov, S. F.; Frenking, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1439.

48 (a) Pidun, U.; Boehme, C.; Frenking, G. *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1996**, *108*, 3008; *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2817. (b) Deubel, D. V.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2021.