

Mehrdimensionale, anharmonische  
Schwingungsanalyse von  
wasserstoffbrückengebundenen Clustern

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von  
Andreas Jansen  
aus Duisburg

Düsseldorf  
2003

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent: Univ.-Prof. Dr. K. Kleiner  
Korreferent: Priv.-Doz. Dr. M. Gerhards  
Korreferent: Univ.-Prof. Dr. P. Botschwina

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Juli 2003

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1999 bis April 2003 im Institut für Physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf angefertigt.

Herzlich danken möchte ich

Herrn Prof. Dr. Karl Kleineremanns für die freundliche Aufnahme in sein Institut und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit,

Herrn Priv.-Doz. Dr. Markus Gerhards für die Vergabe des Themas und die hervorragende Betreuung,

Herrn Priv.-Doz. Dr. Arne Lüchow für die Zusammenarbeit an der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Potenzialfunktion,

meinen Kollegen Andreas Gerlach, Dr. Claus Unterberg und Holger Fricke für ihre Hilfsbereitschaft und die sehr gute Arbeitsatmosphäre,

Herrn Dr. Wolfgang Roth für die zur Verfügung gestellten Dispergierten Fluoreszenz-Spektren des Phenol(Wasser)-Clusters,

allen Mitarbeitern des Instituts für das freundliche Arbeitsklima,

den Rechenzentren der Universitäten Düsseldorf und Köln für die großzügige Vergabe von Rechenzeiten,

dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Chemiefonds-Stipendium und die Möglichkeit, an drei internationalen Sommerschulen der Theoretischen Chemie teilzunehmen,

meinen Eltern und meiner Schwester für ihre ständige Unterstützung,

und ganz besonders meiner Freundin Dominika, die immer für mich da war und es hoffentlich auch immer sein wird.

Im Andenken an meinen Onkel Dr. H.-D. Bartholot, †20.08.2002.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b><i>ab initio</i>-, DFT- und Kraftfeld-Rechnungen</b>	<b>7</b>
2.1	<i>ab initio</i> - und DFT-Rechnungen . . . . .	7
2.2	Kraftfeld-Rechnungen . . . . .	11
2.2.1	Das CFF Kraftfeld . . . . .	11
2.2.2	Moleküldynamik-Rechnungen . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Lösung mehrdimensionaler Eigenwertprobleme</b>	<b>17</b>
3.1	Einleitung . . . . .	17
3.2	Anharmonische Streckschwingungen . . . . .	19
3.3	Sechsdimensionale Eigenwertprobleme . . . . .	23
3.3.1	Koordinatensystem und Hamilton-Operator . . . . .	24
3.3.2	Basisfunktionen . . . . .	34
3.3.3	Discrete Variable Representation . . . . .	45
3.3.4	Diagonalisierung . . . . .	52
3.4	Auswertung . . . . .	62
3.4.1	Interpretation von Eigenfunktionen . . . . .	62
3.4.2	Spezielle Merkmale der Filter-Diagonalisierung . . . . .	65
<b>II</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>67</b>
<b>4</b>	<b>Programmbeschreibung</b>	<b>69</b>
4.1	Struktur des Programms . . . . .	71
4.2	Hilfsprogramme . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Sechsdimensionale Schwingungskopplung: Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub></b>	<b>77</b>
5.1	Potenzialfunktion . . . . .	78

5.2	Systematische Untersuchung der Schwingungskopplung . . . . .	80
5.2.1	4D-Schwingungsanalyse . . . . .	81
5.2.2	5D-Schwingungsanalyse . . . . .	88
5.2.3	6D-Schwingungsanalyse . . . . .	93
5.3	Verbesserung der Potenzialfunktion . . . . .	99
5.4	Interpretation Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> . . . . .	102
5.5	Interpretation d <sub>1</sub> -Phenol(D <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> . . . . .	106
5.6	Interpretation d <sub>1</sub> -Phenol(HOD) <sub>1</sub> . . . . .	109
5.7	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	110
<b>6</b>	<b>Anharmonische Streckschwingungsfrequenzen</b>	<b>113</b>
6.1	Berechnung von Struktur und Energien . . . . .	115
6.1.1	Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> : S <sub>0</sub> -, S <sub>1</sub> - und D <sub>0</sub> -Zustand . . . . .	115
6.1.2	Indol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> : S <sub>0</sub> - und D <sub>0</sub> -Zustand . . . . .	118
6.1.3	3- und 4-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> : D <sub>0</sub> -Zustand . . . . .	119
6.2	Potenzialfunktionen . . . . .	120
6.2.1	Phenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> : S <sub>0</sub> -, S <sub>1</sub> - und D <sub>0</sub> -Zustand . . . . .	120
6.2.2	Indol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> : S <sub>0</sub> - und D <sub>0</sub> -Zustand . . . . .	124
6.2.3	3- und 4-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> : D <sub>0</sub> -Zustand . . . . .	126
6.3	Berechnung anharmonischer Schwingungsfrequenzen . . . . .	127
6.4	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	130
<b>7</b>	<b>Umlagerungsreaktionen in Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clustern</b>	<b>131</b>
7.1	Strukturen . . . . .	132
7.1.1	4-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> . . . . .	132
7.1.2	3-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> . . . . .	136
7.2	Umlagerungspfad . . . . .	139
7.2.1	4-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> . . . . .	139
7.2.2	3-Aminophenol(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup> . . . . .	145
7.3	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	148
<b>8</b>	<b>Peptidmodellsysteme</b>	<b>149</b>
8.1	Nomenklatur . . . . .	151
8.2	Geschützte Aminosäuren und Dipeptide . . . . .	153
8.2.1	Ac-Phe-OMe . . . . .	153
8.2.2	Ac-Phe-NHMe . . . . .	156
8.2.3	Ac-Val-Phe-OMe . . . . .	160
8.3	Cluster von geschützten Aminosäuren . . . . .	163
8.3.1	Ac-Phe-OMe Dimer . . . . .	163
8.3.2	Ac-Phe-NHMe Dimer . . . . .	166
8.4	Peptid/Templat-Cluster . . . . .	169

8.5 Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	171
<b>9 Zusammenfassung</b>	<b>173</b>
<b>A Matrixelemente der kinetischen Energie</b>	<b>177</b>
A.1 Der kinetische Energie-Operator . . . . .	177
A.2 Analytische Matrixelemente der kinetischen Energie . . . . .	180
<b>B Weitere Informationen zu VIBAJ</b>	<b>183</b>
B.1 Beispiel-Eingabedatei . . . . .	183
B.2 Übersicht über alle Parameter . . . . .	185
B.3 Durchführung einer Beispiel-Rechnung . . . . .	189
<b>C Parameter der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Rechnung</b>	<b>191</b>
C.1 Problemspezifische Daten . . . . .	191
C.2 Basisfunktionen . . . . .	192
C.3 Diagonalisierung . . . . .	193



# Kapitel 1

## Einleitung

Die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen hat entscheidenden Einfluss auf die Struktur und Dynamik von Molekülen und Aggregaten. So wird das Auftreten charakteristischer geometrischer Anordnungen, wie sie z.B. im (anti-)parallelen  $\beta$ -Faltblatt in Proteinen, in der Doppel-Helix der DNA oder den dreidimensional verknüpften Netzwerken im Eis gefunden werden, wesentlich durch diese Form der Wechselwirkung bestimmt. Die gute Löslichkeit von polaren und ionischen Verbindungen in protischen Lösungsmitteln lässt sich unter anderem auf die Solvationsenergie zurückführen, welche durch die Bildung der intermolekularen Bindungen freigesetzt wird. Unzählige chemische Reaktionen werden erst durch die Stabilisierung von Übergangszuständen durch einen Lösungsmittelkäfig möglich. Gerade das Wasser ist als Prototyp einer H-Brückenbindung allgegenwärtig und Grundvoraussetzung für jegliches Leben.

Spektroskopische Verfahren sind hervorragend zur Strukturaufklärung und Messung von Reaktivitäten geeignet. Im Bereich der Wasserstoffbrücken sind insbesondere die Schwingungen der beteiligten Atome eine empfindliche Sonde für die Geometrie und Stärke der Bindung. So spiegeln sich z.B. Abstandsänderungen oder Verschiebungen der Elektronendichte direkt in den Schwingungsfrequenzen wider. Da viele der angesprochenen Systeme – besonders im Bereich der biochemisch relevanten Verbindungsklassen – zu groß für eine detaillierte Untersuchung sind, werden aussagekräftige Modelle herangezogen. Aber auch diese Modellsubstanzen liefern eine Fülle von Informationen und spektroskopischen Daten, die nur noch durch theoretische Ansätze verlässlich interpretiert werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit werden umfangreiche theoretische Analysen zur Erklärung komplexer Zusammenhänge in Gasphasen-Schwingungsspektren diverser wasserstoffbrückengebundener Systeme in unterschiedlichen elektronischen Zuständen durchgeführt. Neben der Vorhersage von Strukturen ist insbesondere die hochgenaue Berechnung der Schwingungsfrequenzen von Bedeutung. Je nach Fragestellung kommen verschiedenste Methoden zum Einsatz. Hierbei ist stets ein Kompromiss zu finden zwi-

schen der erforderlichen Genauigkeit der Rechnung sowie dem Aufwand, der durch die Größe des untersuchten Systems bestimmt ist.

Als kleinste Struktureinheit mit intermolekularer Wasserstoffbrücke dienen binäre Systeme wie z.B. das  $(\text{H}_2\text{O})_2$  Dimer oder die zahlreichen Aromat-Wasser-Cluster, die Gegenstand intensiver experimenteller wie theoretischer Forschung sind (siehe z.B. die Untersuchungen am Phenol $(\text{H}_2\text{O})_1$  [1–24]). Es hat sich gezeigt, dass bereits die Schwingungsspektren kleiner Cluster wie dem Phenol $(\text{H}_2\text{O})_1$  [4, 17] im für intermolekulare Bewegungen charakteristischen Bereich  $< 200 \text{ cm}^{-1}$  weder durch harmonische noch durch eindimensional anharmonische Ansätze interpretiert werden können [4, 6, 9, 14, 15, 19]. Auch treten auffällige Intensitätsmuster und unerwartete Torsions-/Tunnelaufspaltungen auf, die nur durch die *vollständige* Lösung des intermolekularen Schwingungsproblems erklärt werden können. Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Programms zur Berechnung dieser mehrdimensional gekoppelten, anharmonischen Schwingungsbewegungen. Im Fall binärer Cluster resultiert dies in der simultanen Behandlung von sechs Freiheitsgraden.

Die Lösung einer sechsdimensionalen Schwingungs-Schrödingergleichung stellt eine Herausforderung dar, die nur mit Hilfe eines problemadaptierten Hamilton-Operators, optimierten Darstellungen von Basisfunktionen und effizienten Diagonalisierungsalgorithmen gemeistert werden kann. Entsprechende Rechnungen konnten bereits erfolgreich an vieratomigen Systemen (eine volldimensionale Analyse) [25–46] sowie an wenigen ausgesuchten Clustern größerer Monomere (Beschränkung auf intermolekulare Freiheitsgrade) [47–51] durchgeführt werden. Es wird ein Lösungsweg vorgestellt und in ein Programm umgesetzt, welches aufgrund eines generellen Ansatzes breit anwendbar ist. Insbesondere wird im Gegensatz zu vorangehenden Arbeiten an Systemen wie  $(\text{H}_2\text{O})_2$  [48–50] oder Benzol $(\text{H}_2\text{O})_1$  [51] auf jegliche Art von Symmetrieausnutzung verzichtet, um Beschränkungen auf einige wenige Problemstellungen zu vermeiden. Der bereits angesprochene Cluster Phenol $(\text{H}_2\text{O})_1$  und dessen voll bzw. partiell deuterierte Spezies dienen als Testbeispiel; in Kombination mit grafischer Auswertung von Schwingungswellenfunktionen und systematischer Untersuchung der Kopplungen gelingt erstmals die Zuordnung der experimentellen Daten.

Neben den intermolekularen Schwingungen ist auch die intramolekulare Streck-schwingung des an einer Wasserstoffbrücke beteiligten Donators sehr charakteristisch. Die Ermittlung von anharmonischen Schwingungsfrequenzen, die auf der Berechnung von Protonentransfer-Koordinaten unter Verwendung hochwertiger *ab initio*-Methoden beruht, führt zur Interpretation von Schwingungsspektren der Systeme Phenol $(\text{H}_2\text{O})_1$ , Indol $(\text{H}_2\text{O})_1$  und 3- bzw. 4-Aminophenol $(\text{H}_2\text{O})_1$  im neutralen und kationischen Grundzustand. Die detaillierte Analyse erlaubt zudem die Ableitung von Skalierungsfaktoren, die zukünftige Untersuchungen an größeren Systemen ermöglichen.

Als dynamischer Prozess wird nicht nur der Protonentransfer, sondern auch eine Umlagerungsreaktion behandelt: Im kationischen 4-Aminophenol $(\text{H}_2\text{O})_1^+$  wird eine Iso-

merisierung beobachtet, die sich in der Verschiebung des Wassermoleküls innerhalb des Clusters äußert. Hierbei wird eine Wasserstoffbrückenbindung gelöst und eine neue ausgebildet. Durch Berechnung des Reaktionspfades dieser Umlagerung können in Kombination mit Schwingungsfrequenzen komplizierte experimentelle Daten erklärt werden. Das System ist ein hervorragendes Beispiel für die Ergänzung von Schwingungsspektroskopie und theoretischer Analyse.

Beim Übergang zu größeren Systemen bietet sich die Möglichkeit, *mehrere* Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. So lassen sich bestimmte Cluster von Aminosäuren und Dipeptiden bzw. Oligopeptiden als Modelle für die Beschreibung einer  $\beta$ -Faltblatt-Sekundärstruktur verwenden. Seitdem diese großen isolierten Systeme durch Entwicklung moderner spektroskopischer Techniken, wie z.B. der *InfraRed/Resonant Two Photon Ionization* [52–56], über ihre Schwingungsfrequenzen charakterisiert werden können, gewinnt auch deren theoretische Behandlung an Bedeutung [57–65]. Aufgrund der Dimension sowie der durch die Flexibilität bedingten Vielfalt an Strukturisomeren ist eine *ausschließlich* auf *ab initio*-Methoden basierte vollständige Analyse kaum möglich. In dieser Arbeit wird deshalb die Anwendbarkeit von Kraftfeld-Rechnungen zur Vorhersage von Geometrien überprüft, die als Ausgangspunkt für weitere Berechnungen auf höherem Niveau dienen können. Auch die Qualität von Schwingungsfrequenzen, die mit Hilfe des Kraftfeldes erhalten werden, soll bewertet werden. Hierzu werden verschiedene Monomere und Cluster der an den Endgruppen geschützten Aminosäure Phenylalanin bzw. des Dipeptides Valin–Phenylalanin als Modellsubstanzen herangezogen.



**Teil I**

**Theoretische Grundlagen**



# Kapitel 2

## *ab initio*-, DFT- und Kraftfeld-Rechnungen

Eine Beschreibung der typischen *ab initio*- und Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Methoden ist in zahlreichen Lehrbüchern der theoretischen Chemie (z.B. [66–70]) sowie in mehreren Arbeiten dieses Instituts (z.B. [9, 17, 19, 71–73]) zu finden. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine wiederholte Darstellung verzichtet und lediglich eine kurze Übersicht über die verwendeten Methoden sowie eine Einschätzung über die typischen Fehlerbalken gegeben. Auch für Kraftfeld-Methoden existiert ein breites Spektrum an Standard-Literatur (z.B. [74, 75]), sodass hier nur eine kurze Zusammenfassung sowie eine Beschreibung aktueller Details erfolgt.

### 2.1 *ab initio*- und DFT-Rechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit werden *ab initio*- und DFT-Rechnungen zur Bestimmung von Strukturen und Schwingungsfrequenzen, relativen Energien verschiedener Isomere, Ionisationspotenzialen und Anregungsenergien, aber auch zur Berechnung von Protonentransfer-Koordinaten, Umlagerungspfaden und mehrdimensionalen Potenzialflächen eingesetzt. Je nach Fragestellung und Größe des untersuchten Systems ergeben sich unterschiedliche Anforderungen an das theoretische Niveau. Es wurde stets darauf geachtet, einen geeigneten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand der Methode zu schließen. Alle Rechnungen wurden auf den beiden SGI Origin2000 der Rechenzentren der Universitäten Düsseldorf und Köln mit den Programmen GAUSSIAN 94/98 [76] und MOLCAS 4/5 [77] durchgeführt. Wenn nicht explizit anders erwähnt, wurde bei sämtlichen Optimierungen das *Tight*-Konvergenzkriterium [76] verwendet und Minima durch Frequenzberechnungen als solche verifiziert.

## Struktur und Schwingungen von Aromat–Wasser Clustern (Kap. 6.1 und 7.1)

Bei der Berechnung von Strukturen und harmonischen Schwingungen (Normalkoordinatenanalyse) von wasserstoffbrückegebundenen Aromat-Wasser Clustern im elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ), ersten elektronisch angeregten Zustand ( $S_1$ ) und kationischem Grundzustand ( $D_0$ ) hat sich die CASSCF-Methode (*Complete Active Space Self Consistent Field*) bewährt. Damit zusammenhängende Anregungsenergien und Ionisationspotenziale lassen sich gut über anschließende CASPT2/CASMP2 (Störungstheorie zweiter Ordnung basierend auf der CASSCF-Wellenfunktion) Einzelpunktrechnungen erhalten. Durch die Verwendung eines aktiven Raumes, der die  $\pi$ -Orbitale des aromatischen Gerüsts sowie einiger Substituenten umfasst, lassen sich in Kombination mit einer *double- $\zeta$* -Basis auch größere Systeme wie das Indol( $H_2O$ )<sub>1</sub> inklusive einer Schwingungsanalyse untersuchen.

Intramolekulare Geometrieparameter werden üblicherweise mit einer Genauigkeit von etwa 2pm bzw. 1–3° erhalten (z.B. [78, 79]), intermolekulare Wechselwirkungen werden ggf. etwas schlechter beschrieben. Rotationskonstanten stimmen zumeist bis auf ca. 1–4% mit experimentellen Daten überein (z.B. [21, 79, 80]). Im Rahmen einer Interpretation von Schwingungsspektren sind diese Abweichungen zu vernachlässigen, weil das eigentliche Interesse auf der prinzipiellen Struktur – bzw. auf Strukturunterschieden zweier Isomere – liegt, wodurch Rückschlüsse u.a. auf Bindungsstärken und Reaktivität gezogen werden können. Die CASPT2-Methode liefert relative elektronische Energien ( $S_0$ - $S_1$ ,  $S_0$ - $D_0$ ) mit etwa 0.1–0.3 eV Genauigkeit [79, 81–83]. Die Energieunterschiede von verschiedenen Strukturisomeren werden bei Verwendung der *double- $\zeta$* -Basis wegen einer guten Fehlerkompensation genauer berechnet und erlauben so erste Zuordnungen zwischen berechneten Strukturen und im Experiment beobachteten Verbindungen. Als eigentlich charakteristisches Merkmal eines Isomeres sind aber die Schwingungsfrequenzen zu nennen. Trotz des mit Hartree-Fock (HF) vergleichbaren großen absoluten Fehlers von harmonischen Schwingungsfrequenzen lässt die CASSCF-Methode aufgrund von *einheitlichen* Skalierungsfaktoren eine Interpretation experimenteller Spektren zu.

## Protonentransfer-Koordinaten (Kap. 6.2)

Falls trotzdem eine größere Abweichung von experimentellen Daten beobachtet wird (z.B. im Fall der zumeist nicht so gut wiedergegebenen C–O Bindungslänge im Phenol-Grundgerüst oder den intermolekularen Geometrieparametern), so müssen Methoden mit höherer Genauigkeit – also unter Berücksichtigung von statischer *und* dynamischer Elektronenkorrelation – angewendet werden. Zu diesem Zweck wurden in dieser Arbeit CASSCF-Rechnungen unter Verwendung zusätzlicher  $\sigma$ -Orbitale im Bereich der relevanten funktionellen Gruppen durchgeführt. Auf diese Weise können intramole-

kulare bzw. Wasserstoffbrückenbindungen besser beschrieben werden, da zusätzliche  $\sigma$ -Korrelation enthalten ist. Die systemweite Einbeziehung der dynamischen Korrelation über Störungstheorie (CASPT2) oder eine *full valence* CASSCF-Rechnung ist im Rahmen einer Geometrieoptimierung nicht möglich bzw. wäre für die Größe der zu untersuchenden Verbindungen zu aufwändig.

Zur Untersuchung von Bindungsbrüchen oder -bildungen, wie sie im Verlauf einer Protonentransfer-Reaktion auftreten, ist ein Multikonfigurations-Ansatz zwingend erforderlich. Hierbei muss gewährleistet sein, dass dieser Ansatz alle an der Reaktion beteiligten Konfigurationen enthält. Im Rahmen der Berechnung von anharmonischen Streckschwingungspotenzialen wasserstoffbrückengebundener Systeme wurden CASSCF-Rechnungen mit einem aktiven Raum von bis zu 13 Orbitalen<sup>1</sup> durchgeführt, welcher eine konsistente Beschreibung des Protonentransfers erlaubt. Durch systematischen Vergleich mit analogen Rechnungen ohne entsprechende Orbitale konnte der Einfluss der  $\sigma$ -Korrelation auf Schwingungsfrequenzen untersucht werden.

## Umlagerungsreaktionen (Kap. 7.2)

Der Minimumenergiepfad der Umlagerung von Aminophenol-Wasser-Clustern wurde unter Verwendung der Dichtefunktional-Theorie (DFT) berechnet. Ziel dieser Untersuchung war es, den prinzipiellen Verlauf des Reaktionsmechanismus aufzuklären. Zur Berechnung wurde zunächst eine Reaktionskoordinate definiert. Für zahlreiche diskrete Werte dieser Koordinate wurden dann Volloptimierungen (3N-7 Freiheitsgrade) mit anschließender Frequenzberechnung zur Verifikation des Pfades minimaler Energie durchgeführt.

Die Verwendung der DFT-Methode unter Benutzung des B3LYP-Funktional ergibt sich durch folgende Überlegungen: Während der Umlagerung wird keine kovalente Bindung gebrochen, sondern es erfolgt lediglich eine Reorientierung von Wasserstoffbrückenbindungen. Aufgrund der Tatsache, dass im Verlauf der Reaktion sehr schwach gebundene Zustände durchlaufen werden, ist die Verwendung einer „korrelierten“ Methode notwendig. Als solche hat sich die Kombination von B3LYP-Funktional und 6-31G(d,p) Basissatz<sup>2</sup> als guter Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand herausgestellt. Es ist bekannt, dass dieser Ansatz gute Geometrieparameter liefert, sodass er in zahlreichen Untersuchungen Anwendung findet (z.B. [84–88]). Zur Berechnung von Energiedifferenzen zwischen Edukt und Produkt sowie der Umlagerungsbarriere wurden basierend auf diesen Ergebnissen Optimierungen mittels CASSCF und anschließend CASMP2-Rechnungen durchgeführt.

---

<sup>1</sup>dies stellt auch das Maximum des z.Z. Möglichen dar

<sup>2</sup>bzw. ähnliche Basissätze 6-31+G(d) etc.

### Potenzialfläche von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> (Kap. 5.3)

Die intermolekulare Potenzialfläche des Systems Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> wurde auf MP2/aug-cc-pVDZ Niveau (Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung) berechnet. Wie bereits im vorangehenden Abschnitt angedeutet, erfordert die Untersuchung der „schwachen“ intermolekularen Wechselwirkung eine Berücksichtigung der (dynamischen) Elektronenkorrelation zur Wiedergabe der Dispersions- und Induktionsanteile. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Energie von ca. 400 Strukturen berechnet. Aufgrund des hierbei anfallenden Rechenaufwandes war die Verwendung einer noch exakteren Methode (wie z.B. CCSD(T)) nicht möglich. In ausführlichen Tests erwies sich der aug-cc-pVDZ Basissatz als sehr gut geeignet. Es wurde gegenüber dem nicht wesentlich größeren cc-pVTZ Basissatz ein deutlich kleinerer Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) gefunden. Auch zeigen systematische Untersuchungen, dass die Kombination MP2/aug-cc-pVDZ (bedingt durch eine Fehlerkompensation) Energien nahe des Basissatzlimits liefert [89]. Die Verwendung von gemischten Basissätzen kommt im vorliegenden Fall nicht in Frage, da neben der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Donorstruktur u.a. auch  $\pi$ -gebundene Anordnungen berechnet wurden.

Eine Abschätzung der Genauigkeit der erhaltenen Energien lässt sich nur schwer vornehmen, da zur Berechnung von Schwingungseigenwerten nicht direkt die MP2-Daten, sondern eine hieran angepasste analytische Potenzialfunktion verwendet wurde.

### Konformationsanalyse geschützter Aminosäuren (Kap. 8)

Die Struktur und relative Energie verschiedener Rückgrat- und Seitenkettenkonformere von geschützten Aminosäuren wurde am Beispiel des Phenylalanins unter Verwendung verschiedener theoretischer Methoden untersucht. Diese systematischen Rechnungen stellen eine Voruntersuchung für die Anwendbarkeit von Kraftfeld-Methoden dar (siehe nächstes Kapitel). Aufgrund der hohen Zahl an Freiheitsgraden und der Notwendigkeit von Optimierungen und Frequenzberechnungen *vieler Strukturen* ist die Beschränkung auf Hartree-Fock- und DFT-Methoden gegeben. Energiebestimmungen können noch über MP2-Rechnungen erfolgen. Ein ausführlicher Vergleich der Methoden ist in Kap. 8 zu finden.

## 2.2 Kraftfeld-Rechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kraftfeld-Rechnungen an geschützten Aminosäuren, Dipeptiden und Clustern zwischen zwei Aminosäuren/Dipeptiden bzw. zwischen Aminosäuren und Templat-Molekülen durchgeführt (Kap. 8). Aufgrund der Größe der untersuchten Systeme und wegen der Vielzahl möglicher Konformationsisomere ist eine rein *ab initio*-basierte theoretische Analyse kaum mehr möglich. Eine gute Ergänzung sind hier Kraftfeldrechnungen: Wegen des im Vergleich zu *ab initio*-Rechnungen deutlich geringeren Rechenzeitbedarfs lassen sich mit Kraftfeldmethoden auch sehr große Systeme routinemäßig berechnen. Über die Kombination mit Molekulardynamik-Rechnungen ist eine Untersuchung komplexer konformativer Landschaften möglich. Zudem existieren mehrere Kraftfelder, die explizit für die Behandlung peptidischer Systeme parametrisiert wurden. Da die Kraftfeldrechnungen nach Möglichkeit auch zur Vorhersage von Schwingungsfrequenzen verwendet werden sollen, sollte jedoch eine Einschränkung auf Klasse II Kraftfelder gemacht werden [90–92]. Es wurden Untersuchungen mit dem in DISCOVER enthaltenen Kraftfeld „consistent force field“ in den Versionen CFF91 und CFF durchgeführt [93].

### 2.2.1 Das CFF Kraftfeld

Kraftfeld-Rechnungen dienen zur Beschreibung von Struktur und Dynamik von Molekülen. Grundlage ist hierbei, dass sämtliche Wechselwirkungen zwischen Atomen (z.B. kovalente Bindungen, ionische Wechselwirkungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen) über klassische Mechanik beschrieben werden. Elektronische sowie quantenmechanische Effekte (z.B. Nullpunktsschwingung, Tunnelprozesse) können nicht behandelt werden. Durch die Verwendung (ggf. empirischer) Ausdrücke für verschiedene Teile der Wechselwirkung (z.B. Zwei-, Drei- oder Vierkörperwechselwirkungen) und Bestimmung von Parametern zur Festlegung der Größe jedes Beitrags erhält man eine analytische Potenzialfunktion, die nur noch von den Kernkoordinaten abhängig ist. Im Gegensatz z.B. zu der Potenzialfunktion des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, die explizit durch Anpassung von *ab initio*-Daten *dieses einen Systems* erhalten wird (Kap. 5.1), wurden die heute zur Verfügung stehenden Kraftfelder für eine ganze Gruppe von Systemen (z.B. Peptide, Aminosäuren, ionische Festkörper) parametrisiert. Dies wird realisiert, indem jedem Atom ein „Potenzialtyp“ zugeordnet wird, der nur von der Art des Atoms und der unmittelbaren Umgebung abhängt (z.B. Kohlenstoff in Alkankette, Sauerstoff in Carbonylgruppe etc.), nicht aber von dem gesamten System. Die erforderlichen Parameter werden dann durch einen (globalen oder inkrementellen) *least-squares-fit* sowohl an experimentelle Daten als auch *ab initio*-Rechnungen kleiner Modellsysteme angepasst.

Anhand der Potenzialfunktion können nun über die üblichen Minimierungsalgorithmen Strukturen des Systems berechnet werden. Aufgrund des verwendeten Ansatzes

können Kraftfeld-Rechnungen nur *relative* Energien liefern. Im Folgenden wird die im CFF-Kraftfeld definierte Potenzialfunktion näher beschrieben [90–92, 94–98]. Wie bereits erwähnt, handelt es sich hierbei um ein sog. „Klasse II Kraftfeld“ und besitzt als solches u.a. anharmonische Terme und Kreuzterme.

Die Potenzialfunktion gliedert sich formal in bindende und nicht-bindende Anteile, wobei die bindenden Beiträge weiter in Diagonal- und Kopplungsterme gruppiert werden können:

$$\begin{aligned} E^{CFF} &= E_{bond} + E_{nonbond} \\ &= E_{diag} + E_{coupling} + E_{nonbond} \end{aligned} \quad (2.1)$$

$E_{diag}$  besteht aus der Energie der Bindungslängen-Änderung

$$E_{bondlength} = \sum_b [{}^2K_b(b - b_0)^2 + {}^3K_b(b - b_0)^3 + {}^4K_b(b - b_0)^4] \quad , \quad (2.2)$$

der Bindungswinkel-Änderung

$$E_{angle} = \sum_\theta [{}^2K_\theta(\theta - \theta_0)^2 + {}^3K_\theta(\theta - \theta_0)^3 + {}^4K_\theta(\theta - \theta_0)^4] \quad , \quad (2.3)$$

der *out-of-plane*-Deformierung

$$E_{oop} = \sum_\chi K_\chi \chi^2 \quad (2.4)$$

und der Torsion

$$E_{torsion} = \sum_\phi [{}^1K_\phi(1 - \cos \phi) + {}^2K_\phi(1 - \cos 2\phi) + {}^3K_\phi(1 - \cos 3\phi)] \quad . \quad (2.5)$$

Hierbei stellen  $b$  eine aktuelle Bindungslänge,  $\theta$  einen Bindungswinkel,  $\chi$  einen *out-of-plane*-Winkel und  $\phi$  einen Torsionswinkel dar. Die Parameter  $b_0$ ,  $\theta_0$  und  $\phi_0$  entsprechen Standardwerten,  $K$  können als „Kraftkonstanten“ angesehen werden.

Im Gegensatz zur hier vorliegenden Formulierung besitzen Klasse I Kraftfelder meist nur einen quadratischen Term für Bindungslängen- und Bindungswinkeländerungen und keine Torsionsfunktion mit mehreren Minima.

Die Kopplungsenergie  $E_{coupling}$ , deren Anwesenheit charakteristisch für Klasse II Kraftfelder ist, setzt sich aus Kreuztermen der Bindungs-Bindungs-, Winkel-Winkel-, Bindungs-Winkel-, Bindungs-Torsion-, Winkel-Torsion- und Winkel-Torsion-Winkel-Wechselwirkung zusammen:

$$E_{coupling} = \sum_b \sum_{b'} K_{bb'}(b - b_0)(b' - b'_0) \quad (2.6)$$

$$+ \sum_{\theta} \sum_{\theta'} K_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \quad (2.7)$$

$$+ \sum_b \sum_{\theta} K_{b\theta} (b - b_0) (\theta - \theta_0) \quad (2.8)$$

$$+ \sum_b \sum_{\phi} (b - b_0) [{}^1K_{b\phi} \cos \phi + {}^2K_{b\phi} \cos 2\phi + {}^3K_{b\phi} \cos 3\phi] \quad (2.9)$$

$$+ \sum_{b'} \sum_{\phi} (b' - b'_0) [{}^1K_{b'\phi} \cos \phi + {}^2K_{b'\phi} \cos 2\phi + {}^3K_{b'\phi} \cos 3\phi] \quad (2.10)$$

$$+ \sum_{\theta} \sum_{\phi} (\theta - \theta_0) [{}^1K_{\theta\phi} \cos \phi + {}^2K_{\theta\phi} \cos 2\phi + {}^3K_{\theta\phi} \cos 3\phi] \quad (2.11)$$

$$+ \sum_{\phi} \sum_{\theta} \sum_{\theta'} K_{\phi\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \cos \phi \quad (2.12)$$

Schließlich wird die nicht-bindende Energie angesetzt als Summe aus elektrostatischer Coulomb-Wechselwirkung sowie einem van-der-Waals-Term in 9-6-Form:

$$E_{nonbond} = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.13)$$

$$+ \sum_{i>j} \epsilon_{ij} \left[ 2 \left( \frac{r^*}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left( \frac{r^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.14)$$

Als Parameter sind hier Partiaalladungen  $q_i$  enthalten, die z.B. über ein Inkrementensystem bestehend aus Standard-Atombeiträgen berechnet oder direkt durch *ab initio*-Partiaalladungen (z.B. Bader-Analyse) ersetzt werden können. Die Parameter  $r^*$  und  $\epsilon_{ij}$  ergeben sich aus den individuellen van-der-Waals-Parametern  $r_i^*$  und  $\epsilon_i$  jedes Atoms [90].

Sämtliche intramolekulare Parameter ( $E_{bond}$ ) dieses Kraftfeldes wurden zunächst aus *ab initio*-Daten (HF/6-31G(d)) erhalten, indem Energien sowie erste und zweite Ableitungen nach den kartesischen Koordinaten für eine Reihe von Molekülen berechnet wurden. Dazu wurden sowohl Minimumgeometrien als auch Übergangszustände und deformierte Zwischenstrukturen herangezogen. Um bessere Übereinstimmungen mit experimentellen Daten zu erhalten, wurden anschließend die Referenz-Parameter  $b_0$  etc. angepasst sowie Skalierungsfaktoren  $S$  eingefügt, sodass das Kraftfeld schließlich die Form

$$\begin{aligned} E^{CFF} = & S_b \cdot E_{bondlength} + S_{\theta} \cdot E_{angle} + S_{\chi} \cdot E_{oop} \\ & + S_{\phi} \cdot E_{torsion} + S_c \cdot E_{coupling} + E_{nonbond} \end{aligned} \quad (2.15)$$

hat. Die Parameter der intermolekularen Wechselwirkung ( $E_{nonbond}$ ) wurden durch einen Fit an experimentelle Kristallstrukturen, Sublimationsenergien und Dipolmomente erhalten.

## 2.2.2 Moleküldynamik-Rechnungen

Bei der theoretischen Strukturermittlung großer Systeme ergibt sich aufgrund der hohen Zahl an Freiheitsgraden die Schwierigkeit, die stabilste Geometrie und damit das globale Minimum der Potenzialfunktion aufzufinden. Wenn zusätzlich sehr flexible Bindungen – wie z.B. im Rückgrat peptidischer Systeme – vorliegen, so können auf „chemischer Intuition“ basierte Annahmen schnell zu Fehleinschätzungen führen. Ähnliches trifft auf die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zu, falls mehrere potenzielle Bindungsstellen existieren. Somit muss also ein (mehr oder weniger) vollständiges Abtasten der Konformationshyperfläche durchgeführt werden. Das für kleine Moleküle übliche Verfahren zur Generierung von Startstrukturen durch systematische Variation von Bindungs- oder Torsionswinkeln führt aufgrund der exponentiellen Skalierung mit der Zahl flexibler Bindungen schnell zu einem viel zu großen Satz an Startgeometrien. Auch besteht stets die Gefahr, relevante Bereiche der Potenzialfläche zu „übersehen“. Im Gegenzug werden aber viele hochenergetische Strukturen erzeugt, deren Berechnung überflüssig für eine Interpretation experimenteller Daten ist.

Ein gutes Werkzeug ist hier die Anwendung von Moleküldynamik-Simulationen: Zusätzlich zu der potenziellen Energie des Systems wird jetzt auch die kinetische Energie behandelt, indem jedem Atom – z.B. über eine Boltzmann-Verteilung bei gegebener Temperatur  $T$  – eine Geschwindigkeit bzw. Impulsordinate zugewiesen wird. Die Bewegung (Trajektorie) jedes Atoms  $i$  wird dann durch die Newtonsche Gleichung

$$m_i \vec{a}_i(t) = \vec{F}_i(t) \quad (2.16)$$

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{x}_i(t)}{\partial t^2} = \vec{F}_i(t) \quad (2.17)$$

mit

$$\vec{F}_i(t) = -\frac{\partial V}{\partial \vec{x}_i(t)} \quad (2.18)$$

beschrieben. Hierzu müssen die gekoppelten Gleichungen

$$\vec{x}_i(t) = \vec{x}_i(t_0) + \iint_{t_0}^t \frac{1}{m_i} \vec{F}_i(t) dt^2 \quad (2.19)$$

$$\vec{v}_i(t) = \vec{v}_i(t_0) + \int_{t_0}^t \frac{1}{m_i} \vec{F}_i(t) dt \quad (2.20)$$

gelöst werden. Dies kann z.B. über *finite difference*-Methoden (Verlet-Algorithmus [99], *leap-frog*-Algorithmus [100], *velocity Verlet*-Methode [101]) gelingen.

Im Rahmen einer *quenched dynamics*-Rechnung [102–105] kann nun ein Absuchen der Potenzialhyperfläche durchgeführt werden. Dazu wird die Trajektorie für eine bestimmte Zeitdauer berechnet und in periodischen Abständen die instantanen Koordinaten der Atome abgespeichert. Durch anschließende Minimierung dieser Geometrien ergeben sich stabile Strukturen des Systems. Wenn die Simulationszeit ausreichend lang und die Temperatur  $T$  hoch genug ist, so können während der Dynamik-Rechnungen Barrieren überschritten werden, sodass automatisch verschiedene Konformere erhalten werden.

Auch diese Art der Konformationssuche bietet natürlich keine Garantie auf das Auffinden des globalen Minimums. Die Methodik ist jedoch sehr einfach zu automatisieren und bietet über den Parameter Temperatur die Möglichkeit, je nach Bedarf hochenergetische Strukturen/Barrieren auszuklammern und somit Rechenzeit einzusparen. Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen stellen für Kraftfeld-Methoden „kleine“ Systeme dar, sodass der Konformationsraum mehr oder weniger vollständig untersucht werden konnte. Zu diesem Zweck wurden zahlreiche Skripten und Auswertungsprogramme erstellt.

Bei der Untersuchung von binären Clustern stellte sich heraus, dass die Bewegung der Atome während der *quenched dynamics*-Rechnung häufig zu einer Dissoziation des Systems führte. Dies lässt sich auf Gesamtimpulse der Monomere zurückführen, die im Mittel (zufällig) in gegensätzliche Richtungen weisen. Bedingt durch hohe Simulationstemperaturen kann nun die Energie der intermolekularen Bindung überschritten und der Cluster dissoziiert werden. Aus diesem Grund wurde die Konformationssuche variiert: Nachdem zunächst für eine kurze Zeit eine Dynamik-Rechnung durchgeführt wurde, wird die schließlich vorliegende Struktur minimiert. *Ausgehend von der minimierten Struktur* wird nun eine neue (Kurzzeit-)Trajektorie berechnet, indem *neue* Impulskoordinaten zugewiesen werden. Anschließend wird wieder minimiert etc. Dieser Algorithmus könnte formal als *simulated annealing* mit infinitesimal kurzen Aufheiz- und Abkühlungszeiten angesehen werden und zeigte sich überlegen gegenüber der ursprünglichen Formulierung mit einer Langzeit-Trajektorie.

Eine ausführliche Untersuchung der Qualität der Kraftfeld-Rechnungen, d.h. der Strukturen, der Schwingungsfrequenzen sowie relativer Energien, ist in Kap. 8 zu finden.



# Kapitel 3

## Lösung mehrdimensionaler Eigenwertprobleme

Die Berechnung von Schwingungsfrequenzen basierend auf einem harmonischen Ansatz (Normalkoordinatenanalyse) stellt eine Näherung dar, die in einigen Fällen nicht zu rechtfertigen ist. So können z.B. Streckerschwingungen von OH oder NH Gruppen, welche als Donatoren in Wasserstoffbrücken fungieren, deutlich anharmonisch sein (vgl. Kap. 6). Ebenso findet man bei den Obertönen der meisten Schwingungen sichtbare Abweichungen von der Harmonizität. In solchen Fällen ist eine explizite, anharmonische Berechnung der Schwingungsfrequenzen durch Lösung eines Schwingungseigenwertproblems (Schrödingergleichung) erforderlich. Auch wird bei einigen Systemen beobachtet, dass die eindimensionale Näherung einer Normalkoordinatenanalyse (Separierbarkeit der Moden) zusammenbricht, d.h. dass die Schwingungsbewegungen miteinander gekoppelt sind. Dieser Effekt sowie die resultierende Verschiebung der zugehörigen Frequenzwerte wird bei den intermolekularen Schwingungen binärer Cluster beobachtet (Kap. 5).

Im Folgenden wird zunächst eine kurze Einleitung über die Thematik gegeben. Anhand der Berechnung anharmonischer Streckerschwingungsfrequenzen wird dann die prinzipielle Vorgehensweise zur Lösung eines (einfachen) Schwingungseigenwertproblems beschrieben. Anschließend wird die Strategie für die theoretische Behandlung sechsdimensional gekoppelter intermolekularer Schwingungen vorgestellt.

### 3.1 Einleitung

Die Berechnung eindimensionaler (anharmonischer) Schwingungseigenwerte durch Lösung der korrespondierenden Schrödingergleichung stellt heute keine nennenswerten Anforderungen mehr in Bezug auf Programmierung und Rechenkapazität und kann mit praktisch beliebiger Genauigkeit erfolgen. Viel entscheidender ist hier die Berech-

nung akkurater Potenzialfunktionen, auf die in einem späteren Kapitel eingegangen wird (Kap. 6). Die im nächsten Abschnitt aufgezeigten Grundlagen sollen deshalb nur als Vorbereitung auf das eigentliche Problem – eine sechsdimensional gekoppelte anharmonische Schwingungsanalyse – sowie zur Definition einiger Begriffe dienen.

Aufgrund der exponentiellen Skalierung des Rechenaufwandes mit der Zahl der behandelten Koordinaten ist die Berechnung mehrdimensionaler Schwingungseigenwerte auf kleine Systeme oder eine reduzierte Zahl an Freiheitsgraden beschränkt. Sechsdimensionale Rechnungen wurden bisher an vieratomigen Molekülen [25, 27, 28, 33–46] und Diatom-Diatom Systemen [26, 29–32] sowie an wenigen Clustern größerer Monomere mit Beschränkung auf intermolekulare Wechselwirkungen [47–51] durchgeführt. In den ersten beiden Fällen handelt es sich um eine volldimensionale Analyse des Systems, beim letztgenannten Ansatz werden zumindest bei einem binären Cluster alle intermolekularen Freiheitsgrade behandelt. Diese Untersuchungen erfordern nicht nur einen sehr großen Rechenaufwand. Damit sie überhaupt erst möglich wurden, mussten spezielle Techniken entwickelt werden. Deshalb wird in diesem Kapitel ein besonderes Augenmerk auf die zugehörigen Algorithmen gelegt und Vor- und Nachteile diskutiert. Obwohl nun mit effizienten Basisfunktionen und Diagonalisierungs-Methoden geeignete Werkzeuge zur Verfügung stehen, ist eine 6D-Analyse bei weitem keine Routine-Aufgabe. Vielmehr existiert eine starke Abhängigkeit von der Art des zu untersuchenden Systems. Denn über die Struktur und Bindungsverhältnisse wird die Definition des Koordinatensystems und damit der gesamten Rechnung entscheidend beeinflusst. Gerade im Bereich der 4-Atom-Systeme existiert ein breites Spektrum an Koordinatensystemen, welche nur für bestimmte Molekülgruppen gut geeignet sind. In neueren Arbeiten werden nun verallgemeinerte Ansätze vorgestellt (z.B. [35, 39, 41, 106–114] und Referenzen darin).

Zur Behandlung der intermolekularen Wechselwirkung zweier mehratomiger Moleküle werden diese üblicherweise als starr angesehen und die Monomer-Massenschwerpunkte sowie die Trägheitsachsensysteme zur Definition von Koordinaten herangezogen. Die Auswahl ist somit auf verschiedene Kombinationen von kartesischen Koordinaten und Polar- bzw. Eulerwinkel begrenzt, sodass auch die Zahl der zur Verfügung stehenden Basisfunktionen kleiner ist. Gerade die Notwendigkeit von (komplexwertigen!) Symmetrischen-Kreiselfunktionen zur Beschreibung der relativen Orientierung der beiden Monomere erschwert die Berechnung intermolekularer Schwingungen gegenüber dem intramolekularen Fall, da die Separierbarkeit der kinetischen Energie stark eingeschränkt wird.<sup>1</sup>

Die Schwingungsfrequenzen intermolekularer Bewegungen sind zumeist niedrig und liegen in einem vergleichsweise engen Intervall ( $< 200 \text{ cm}^{-1}$ ). Aus diesem Grund sind

---

<sup>1</sup>Falls eine volldimensionale Analyse – d.h. inter- *und* intramolekular – möglich wäre, könnte die Rotation des einen Moleküls relativ zum zweiten auch über einfachere (d.h. separierbare) Koordinaten ausgedrückt werden, vgl. z.B. den Hamilton-Operator nach Watson [115].

gegenüber den oft weiter separierten und höherfrequenten intramolekularen Schwingungen stärkere Kopplungen zu erwarten. Auch können praktisch alle Moden als *Large Amplitude Motion*, LAM, bezeichnet werden, sodass im Regelfall für intermolekulare Wechselwirkungen eine deutlich größere primitive Basis erforderlich sein wird. Durch ähnliche Schwingungsfrequenzen und damit nahe beieinander liegende Eigenwerte werden zudem höhere Anforderungen an die Diagonalisierungs-Routine gestellt. Durch ein eventuelles Auftreten von Torsions- oder Tunnelaufspaltungen wird dieser Effekt noch verstärkt.

Die genannten Gründen mögen neben der Tatsache, dass die Ermittlung von Potenzialfunktion aufwändiger sein kann, mit dafür verantwortlich sein, dass bisher nur die Dimere  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{NH}_3)_2$  und Benzol $(\text{H}_2\text{O})_1$  untersucht wurden. Allen diesen Systemen ist gemein, dass sie eine hohe Symmetrie besitzen, wodurch der rechnerische Aufwand stark reduziert werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wird die vollständig unsymmetrische, sechsdimensionale Berechnung von intermolekularen Schwingungseigenwerten des Phenol $(\text{H}_2\text{O})_1$  vorgestellt. Neben der Entwicklung und Optimierung des entsprechenden Programms war es das Ziel, einen möglichst allgemeinen Ansatz zu verwenden und somit die Übertragbarkeit auf verwandte Systeme zu gewährleisten.

## 3.2 Berechnung von anharmonischen Streckschwingungen

Experimentell ermittelte Streckschwingungsfrequenzen von O–H und N–H Gruppen, die als Donatoren in Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, zeigen mitunter starke Abweichungen von harmonisch berechneten Werten [116,117]. Bessere theoretische Vorhersagen können erhalten werden, indem die harmonische Näherung der Normalkoordinatenanalyse aufgehoben und eine explizite Lösung der (Schwingungs-)Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

durchgeführt wird. Die jeweils vorliegende Problemstellung wird durch den Hamilton-Operator  $\hat{H}$  definiert. Zunächst unbekannt sind die (exakte) Grundzustandsenergie  $E$  sowie die Wellenfunktion  $\Psi$ . An dieser Stelle wird nun exemplarisch die Lösung einer eindimensionalen Schrödingergleichung  $\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x)$  vorgestellt. Ausführlichere Ableitungen finden sich z.B. in Ref. [68].

Die Streckschwingung einer O–H oder N–H Gruppe entspricht der periodischen Änderung der Bindungslänge, die sich formal als Bewegung des Wasserstoffatoms gegenüber einem Rest R-O bzw. R-N auffassen lässt. Falls dieses H-Atom zusätzlich als Donor in einer (linearen) Wasserstoffbrückenbindung fungiert, so führt diese Auslenkung zu einem Protonentransfer. In Abb. 3.1 ist eine solche Protonentransfer-Koordinate für ein R-O–H $\cdots$ OH<sub>2</sub> System gezeigt.

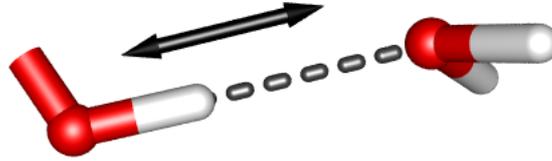


Abbildung 3.1: Protonentransferkoordinate im System  $R-O-H \cdots OH_2$

Der Hamilton-Operator dieser eindimensionalen Bewegung ist gegeben durch:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (3.2)$$

Hier entspricht  $x$  der Auslenkung gemäß obiger Abbildung,  $V(x)$  stellt die potenzielle Energie entlang dieser Koordinate dar, und  $\mu$  ist die reduzierte Masse. Im vorliegenden Modell ist diese reduzierte Masse der Bewegung eines Zweiteilchen-Systems zuzuordnen und wird berechnet zu:

$$\mu = \frac{m(H) \cdot m(RO + H_2O)}{m(ROH + H_2O)} \quad (3.3)$$

Ein gängiger Ansatz zur Lösung von Glg. 3.1 beruht auf der *Variationsmethode*. Demnach lässt sich die exakte Energie  $E$  durch das Variationsintegral  $W$  annähern:

$$E \leq W \equiv \frac{\int \Phi^*(x) \hat{H} \Phi(x) dx}{\int \Phi^*(x) \Phi(x) dx} \quad (3.4)$$

Hierbei stellt  $\Phi(x)$  eine sog. (Test-)Variationsfunktion dar; Integration erfolgt über den gesamten Raum. Je besser die Testfunktion die „wahre“ Wellenfunktion wiedergibt, desto niedriger ist demnach die berechnete Energie  $W$  (Variationstheorem). Im Allgemeinen werden lineare Variationsfunktionen

$$\Phi(x) = \sum_{n=0}^{N-1} c_n \psi_n(x) \quad \text{bzw.}^2 \quad |\Phi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (3.5)$$

mit den Basisfunktionen  $\psi_n(x)$  und den Koeffizienten  $c_n$  verwendet. Die Wahl geeigneter Basisfunktionen ist entscheidend für das Konvergenzverhalten der Variationsrech-

---

<sup>2</sup>Zur Dirac-Notation vgl. z.B. [118, 119].

nung. Um den rechnerischen Aufwand möglichst gering zu halten, sollten die Basisfunktionen  $\psi(x)$  den Eigenfunktionen  $\Psi(x)$  ähnlich sein, sodass ihre Anzahl  $N$  niedrig ist.

Die hier vorliegende lineare Bewegung lässt sich gut in den Eigenfunktionen des Harmonischen Oszillators beschreiben, sofern der Potenzialverlauf zumindest annähernd harmonisch ist und nur einige tiefliegende Eigenwerte berechnet werden sollen. Sie sind definiert zu:

$$\psi_n(x) \equiv |n\rangle = N_n \cdot H_n(\alpha_x x) \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_x^2(x-x_0)^2}{2}\right) \quad (3.6)$$

Hierbei sind  $N_n$  der Normierungsfaktor

$$N_n = \sqrt{\frac{\alpha_x}{\sqrt{\pi}2^n n!}} \quad (3.7)$$

und  $H_n$  die Hermite-Polynome. Die Parameter  $\alpha_x$  und  $x_0$  sind beliebig und können für das gegebene Problem optimiert werden.

Einsetzen von Glg. 3.5 in Glg. 3.4 liefert:

$$W = \frac{\int \sum_{j=0}^{N-1} c_j^* \psi_j^*(x) \hat{H} \sum_{k=0}^{N-1} c_k \psi_k(x) dx}{\int \sum_{j=0}^{N-1} c_j^* \psi_j^*(x) \sum_{k=0}^{N-1} c_k \psi_k(x) dx} = \frac{\sum_{j=0}^{N-1} \sum_{k=0}^{N-1} c_j^* c_k H_{jk}}{\sum_{j=0}^{N-1} \sum_{k=0}^{N-1} c_j^* c_k S_{jk}} \quad (3.8)$$

mit den Matrixelementen  $H_{jk}$  und den Überlappungsintegralen  $S_{jk}$ :

$$\begin{aligned} H_{jk} &= \langle j | \hat{H} | k \rangle = \int \psi_j^*(x) \hat{H} \psi_k(x) dx \\ S_{jk} &= \langle j | k \rangle = \int \psi_j^*(x) \psi_k(x) dx \end{aligned} \quad (3.9)$$

Ein erheblicher Teil des Rechenaufwandes zur Lösung der Schrödingergleichung liegt in der Berechnung dieser Matrixelemente.  $H_{jk}$  setzt sich gemäß  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  aus kinetischer und potenzieller Energie zusammen. Bei geeigneter Wahl der funktionalen Form der Basis lässt sich der Teil  $T_{jk}$  analytisch und damit schnell und exakt lösen. Aufwändig wird dann die Berechnung der Integrale

$$V_{jk} = \langle j | \hat{V} | k \rangle = \int \psi_j^*(x) \cdot V(x) \cdot \psi_k(x) dx \quad (3.10)$$

Bei einem beliebigen Verlauf der potenziellen Energie kann Glg. 3.10 nur numerisch gelöst werden. Hier bieten sich für die meisten Basisfunktionen Gauß-Quadraturen an (vgl. z.B. [120]). Die Matrix der Überlappungsintegrale ist für orthonormierte Basisfunktionen diagonal:  $S_{ij} = \delta_{ij}$ .

Nach Berechnung aller Matrixelemente in Glg. 3.8 gilt es, die optimale Näherung  $W$  zu finden. Dies geschieht durch Minimierung nach allen Koeffizienten  $c_i$ :

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0 \quad , \quad i = 0, 1, \dots, N-1 \quad (3.11)$$

Es resultiert ein Satz von  $N$  linearen Gleichungen in  $c_k$ :

$$\sum_{k=1}^N [(H_{ik} - S_{ik}W)c_k] = 0 \quad , \quad i = 0, 1, \dots, N-1 \quad (3.12)$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems entspricht der Lösung der *Säkulargleichung*

$$\det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0 \quad , \quad (3.13)$$

die am effizientesten über Matrixmethoden gelingt: Im Fall von orthonormierten Variationsfunktionen lässt sich das Gleichungssystem in Glg. 3.12 schreiben als

$$\mathbf{H} \vec{c} = W \vec{c} \quad . \quad (3.14)$$

Hier entspricht  $\mathbf{H}$  einer quadratischen Matrix mit den Matrixelementen  $H_{ij}$ , und  $\vec{c}$  ist ein Vektor bestehend aus den Koeffizienten  $c_0, \dots, c_{N-1}$ , welche über Glg. 3.5 die Variationsfunktion definieren. Die Glg. 3.14 entspricht einem Matrixeigenwertproblem  $\mathbf{A} \vec{c} = \lambda \vec{c}$ . Analog stellt die Säkulargleichung (3.13) die *charakteristische Gleichung* einer Matrix  $\mathbf{A}$  dar:  $\det(A_{ij} - \delta_{ij}\lambda) = 0$ . Durch Lösung eines solchen Eigenwertproblems erhält man nicht nur eine Näherung  $W$  der Grundzustandsenergie  $E$  sowie der Grundzustandswellenfunktion, sondern  $N$  Eigenwerte  $W_i$  und Eigenvektoren  $\vec{c}_i$ . Demnach ist Glg. 3.14 eigentlich zu formulieren als  $\mathbf{H} \vec{c}_i = W_i \vec{c}_i$  bzw. in Matrixschreibweise:

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{W} \quad (3.15)$$

Hier ist  $\mathbf{C}$  eine Matrix mit den Eigenvektoren als Spalten, und  $\mathbf{W}$  eine Diagonalmatrix mit den Eigenwerten als Elemente. Gemäß dem (erweiterten) Variationstheorem entspricht jeder Eigenwert  $W_i$  einer oberen Schranke der  $N$  untersten Zustände des Systems:

$$E_0 \leq W_0, E_1 \leq W_1, \dots, E_{N-1} \leq W_{N-1} \quad (3.16)$$

Ausgehend von diesen Werten lassen sich experimentell zugängliche Schwingungsfrequenzen nun als Differenzen  $W_1 - W_0$  etc. berechnen. Wie gut diese Schwingungsfrequenzen sind, hängt insbesondere von der Definition des Schwingungsproblems (des Hamilton-Operators) und der Güte der Variationsfunktion (der Basisfunktionen) ab.

Die Lösung des Matrixeigenwertproblems aus Glg. 3.15 kann durch Diagonalisierung der Matrix  $\mathbf{H}$  erfolgen. Diese Tatsache wird durch Umformen der Gleichung deutlich:

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{W} \Leftrightarrow \mathbf{C}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{W} \quad (3.17)$$

Da  $\mathbf{H}$  hermitesch ist und die Eigenvektoren orthonormiert werden können, gilt auch:

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{W} \quad (3.18)$$

Eine (unitäre) Transformation mit Hilfe von  $\mathbf{C}$  überführt  $\mathbf{H}$  in eine Diagonalmatrix  $\mathbf{W}$ . Es existiert eine große Zahl von Algorithmen zur Durchführung dieser Matrixdiagonalisierung, vgl. z.B. [69, 120–122]. Für kleinere Eigenwertprobleme mit Dimensionen  $N$  bis maximal ca. 1000 bieten sich insbesondere *direkte* Methoden wie Jacobi oder Householder an.

Das hier vorgestellte Verfahren zur Frequenzberechnung erfüllt Glg. 3.16 nur dann, wenn *alle* Integrale – sowohl der kinetischen als auch der potenziellen Energie – exakt (analytisch) gelöst werden. Man spricht dann von einer *Variational Basis Representation*, VBR [123]. Werden die Integrale jedoch numerisch berechnet, so kann dies zu einem Quadraturfehler führen, und die resultierenden Eigenwerte sind nicht mehr variationell (*Finite Basis Representation*, FBR). Bei ausreichend hoher Genauigkeit der Integration sind Unterschiede zwischen VBR und FBR allerdings gering.

### 3.3 Berechnung sechsdimensional gekoppelter Schwingungen

Binäre Cluster wie das System Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> besitzen sechs intermolekulare Schwingungsfreiheitsgrade, die sich anschaulich in drei Translationen und drei Rotationen des einen Moleküls relativ zum zweiten unterteilen lassen. Bereits aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass sich die zugeordneten Schwingungen nicht durch einfache harmonische Schwingungsfrequenzen (Normalkoordinatenanalyse) beschreiben lassen. Vielmehr treten ausgeprägte Anharmonizitäten sowie insbesondere Kopplungen auf [4, 6, 9, 14, 15, 17, 19]. Diese Tatsache macht es erforderlich, eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen durch explizite Lösung einer mehrdimensionalen (Schwingungs-)Schrödingergleichung durchzuführen.

Im Vergleich zu dem in Kap. 3.2 vorgestellten eindimensionalen Schwingungsproblem gestaltet sich die Ermittlung sechsdimensionaler Eigenwerte ungleich schwieriger. Auch wenn der prinzipielle Ansatz – Aufstellen eines geeigneten Hamilton-Operators, Entwicklung der Wellenfunktion in Basisfunktionen, Diagonalisierung – übernommen wird, so kann der zuvor gezeigte Algorithmus nicht verwendet werden. Aufgrund einer exponentiellen Skalierung des Rechenaufwandes mit der Dimension des Problems müssen nun effizientere Methoden und ggf. Näherungen vorgenommen werden, die im Folgenden skizziert werden. Zunächst wird der (exakte) Hamilton-Operator dieses Systems abgeleitet. Besonderes Augenmerk ist auf die Wahl eines geeigneten Koordinatensystems zu legen. Anschließend werden die verwendeten Basisfunktionen vorgestellt und in diesem Zusammenhang die explizite Berechnung von Matrixelementen

erläutert. Hierzu wird im folgenden Abschnitt die *Discrete Variable Representation* vorgestellt. Nach einer Darstellung von Diagonalisierungsroutinen, die für mehrdimensionale Schwingungsprobleme geeignet sind, schließt dieses Kapitel über theoretische Grundlagen mit einigen Ausführungen über Auswerteverfahren.

### 3.3.1 Koordinatensystem und Hamilton-Operator

Zur Lösung des intermolekularen Schwingungseigenwertproblems des binären Systems Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> wird die Starrkörpernäherung (*rigid body approximation*) verwendet. Der daraus resultierende (exakte) sechsdimensionale Hamilton-Operator kann prinzipiell auf unterschiedliche Weisen formuliert werden, wobei die verschiedenen Formulierungen auf jeweils unterschiedlichen Definitionen der intermolekularen Koordinaten (und damit zusammenhängend der Basisfunktionen) beruhen. Die Wahl eines geeigneten Koordinatensystems spielt hier eine wichtige Rolle, da dieses einen großen Einfluss auf das Konvergenzverhalten hat. Leforestier *et al.* verwenden so z.B. zur Beschreibung des Wasserdimeren (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ein Koordinatensystem bestehend aus einer Translationskoordinate und fünf Eulerwinkeln (Rotationskoordinaten) [48, 49]. Dieser Ansatz ist angepasst an ein Dimer bestehend aus zwei „kleinen“ Molekülen, welche leicht Rotationsbewegungen gegeneinander durchführen können und aufgrund einer relativ starken intermolekularen Bindung nur kleine Translationen zeigen. Demgegenüber wurde von Kim *et al.* ein Koordinatensystem aus drei Translationskoordinaten und drei Eulerwinkeln (Rotationskoordinaten) definiert, welches Dimere des Typs „großes Molekül – kleines Molekül“ beschreibt [51]. In solchen Systemen bewegt sich im Wesentlichen das kleine Molekül relativ zum großen und kann aufgrund einer meist schwächeren intermolekularen Bindung größere Translationen durchführen. Als Anwendungsbeispiel diente ihnen das Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> System.

Das System Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> besitzt eine quasi-lineare OH...O Wasserstoffbrückenbindung, die in ihrer Struktur und Stärke mit derjenigen im Wasserdimeren vergleichbar ist. Aufgrund der Zusammensetzung des Clusters entspricht das hier untersuchte System jedoch dem Typ „großes Molekül – kleines Molekül“ und lässt sich daher durch ein dem Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> analoges Koordinatensystem gut beschreiben. Im Folgenden wird in Anlehnung an Ref. [51] der korrespondierende *exakte* intermolekulare Hamilton-Operator abgeleitet. Im Anschluss daran werden Modifikationen in Bezug auf das Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> vorgenommen.

### Exakter Hamilton-Operator

Zur Beschreibung eines allgemeinen Dimeren  $A-B$  mit einem „großen“ Molekül  $A$  und einem „kleinen“ Molekül  $B$  wird folgendes Koordinatensystem verwendet:

Ein rechtshändiges kartesisches Koordinatensystem wird auf den Gesamtschwerpunkt des Dimeren zentriert. Auf diese Weise lässt sich ein Vektor  $\vec{d} = \{x, y, z\}$  definieren, welcher die Monomermassenschwerpunkte verbindet und als *intermolekulare* Translationskoordinate dient – also als Verschiebung des einen Monomeren relativ zum zweiten. Demgegenüber steht die *Gesamttranslation* als die Verschiebung des Dimereschwerpunktes in Bezug auf einen externen Punkt. Die Achsen des Systems werden parallel zu den Hauptträgheitsachsen des Moleküls  $A$  gelegt. Somit ist die Orientierung des Dimers eindeutig durch die Lage des Monomers  $A$  in einem externen System definiert (*Gesamtrotation* des Clusters). Ein Satz von Eulerwinkeln  $\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$  gibt die relative Orientierung des Moleküls  $B$  an und dient somit als *intermolekulare* Rotationskoordinate. Die Eulerwinkel sind so definiert, dass sie die Lage des Hauptträgheitssystems von  $B$  bezogen auf dasjenige von  $A$  angeben. Eine schematische Darstellung des Koordinatensystems befindet sich in Abb. 3.2, der Vektor  $\vec{d}$  sowie die Definition der Eulerwinkel ist in Abb. 3.3 zu finden.

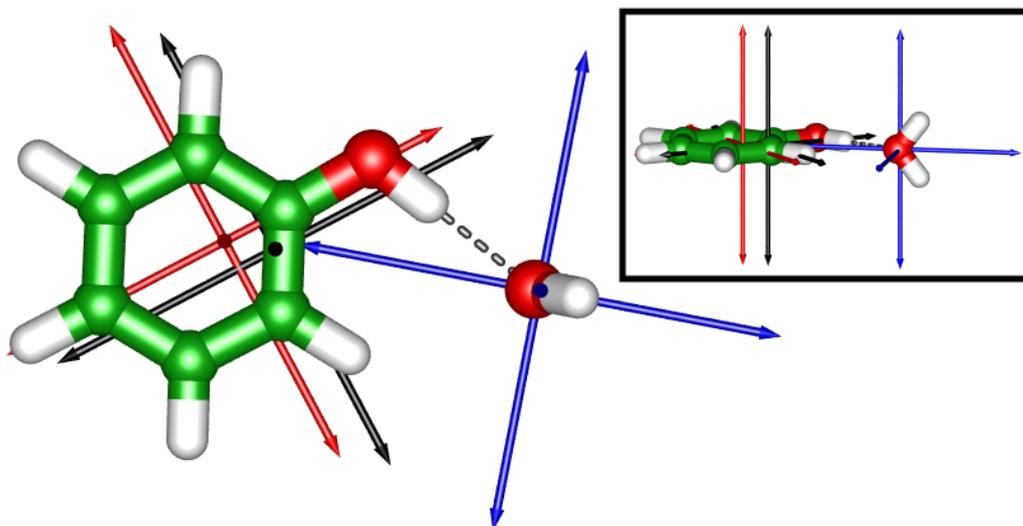


Abbildung 3.2: Definition des intermolekularen Koordinatensystems (schwarze Pfeile). Zum Vergleich sind auch die Hauptträgheitsachsen der Monomere (rot und blau) eingezeichnet. Die hier gezeigte Geometrie entspricht der Minimumstruktur des Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>. Das Nebenbild zeigt eine Seitenansicht.

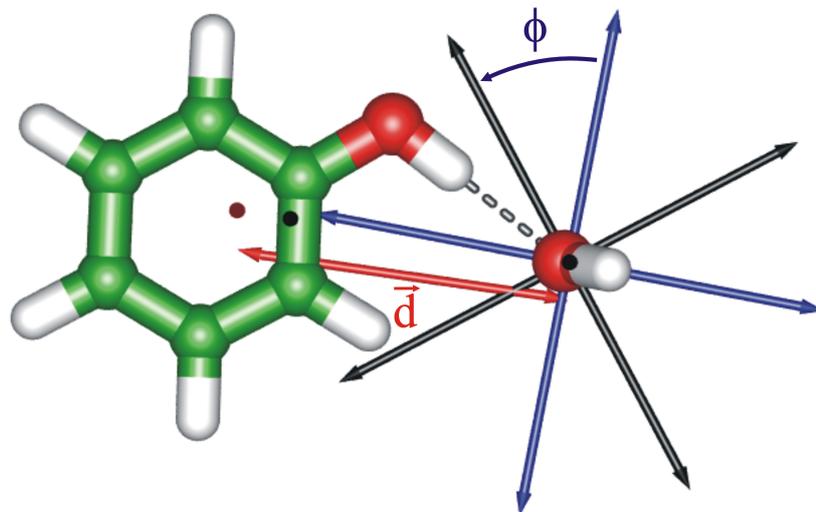


Abbildung 3.3: Der Vektor  $\vec{d}$  definiert als intermolekulare Translationskoordinate die relative Position der Monomerschwerpunkte. Die Eulerwinkel  $\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$  legen die Orientierung des Wassermoleküls bezogen auf das Dimerkoordinatensystem fest (hier gezeigt am Beispiel  $\phi$ , eine Darstellung aller Eulerwinkel ist z.B. in Referenzen [124–126] zu finden).

An dieser Stelle sei auf die Problematik der Begriffe „molekülfestes Koordinatensystem“ (*body-fixed frame*, BF) und „raumfestes Koordinatensystem“ (*space-fixed frame*, SF) hingewiesen: Das soeben beschriebene Koordinatensystem ist auf das Dimersystem fixiert und damit molekülfest (Molekül = Dimer). Die Bewegung dieses Systems in Bezug auf externe, raumfeste Koordinaten liefert die Gesamttranslation und Gesamrotation des Clusters. Demgegenüber definieren die Eulerwinkel  $\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$  die Lage des Monomeren  $B$ : Das Trägheitsachsensystem zu  $B$  ist ebenfalls molekülfest (Molekül = Monomer  $B$ ), als externe Referenz dient das Dimerkoordinatensystem (welches für Monomer  $B$  also die Rolle eines raumfesten Bezuges übernimmt). Analog gibt der intermolekulare Translationsvektor  $\vec{d}$  die Bewegung des Monomerschwerpunktes  $B$  bezogen auf einen als fixiert angesehenen Dimerschwerpunkt an. Da die Berechnung intermolekularer Schwingungen nur auf diesen relativen Koordinaten beruht, soll von nun an gelten:

*Wenn nicht explizit definiert, so beziehen sich die Begriffe „Translation“ und „Rotation“ auf das Monomer  $B$  und somit auf eine intermolekulare, relative Bewegung. Analog bedeutet „molekülfest“: molekülfest bezogen auf das Monomer  $B$ .*

Die Ableitung des exakten Hamilton-Operators in diesem Koordinatensystem gelingt wie folgt [51]: Die klassische kinetische Energie eines Systems bestehend aus zwei starren, separierten Teilchen  $A$  und  $B$  ist formal gegeben durch

$$T = T_A + T_B \quad (3.19)$$

mit der kinetischen Energie der Monomere

$$T_i = \frac{p_{x,i}^2}{2m_i} + \frac{p_{y,i}^2}{2m_i} + \frac{p_{z,i}^2}{2m_i} + \frac{j_{x,i}^2}{2I_{x,i}} + \frac{j_{y,i}^2}{2I_{y,i}} + \frac{j_{z,i}^2}{2I_{z,i}} \quad , \quad i = A, B \quad (3.20)$$

und dem Impuls  $p$ , der Masse  $m$  sowie den Drehimpulsen  $j$  und Trägheitsmomenten  $I$  entlang der Hauptträgheitsachsen des Teilchens. Terme 1 bis 3 in Glg. 3.20 beschreiben die Translation des Monomers bzw. genauer diejenige seines Massenschwerpunktes in drei Koordinaten. Analog beschreiben die Terme 4 bis 6 die Rotation des Teilchens um seine Monomerhauptträgheitsachsen, ebenfalls in drei Koordinaten. Somit ergeben sich zunächst 12 Koordinaten (sechs je Monomer). Zur Lösung des intermolekularen Schwingungsproblems werden jedoch nur sechs Koordinaten benötigt, die überflüssigen sechs Freiheitsgrade entsprechen der Gesamttranslation und Gesamtrotation des Systems. Zur Separation dieser Koordinaten werden die monomerzentrierten Koordinaten aus Glg. 3.20 in das oben beschriebene dimerzentrierte System transformiert. Dies geschieht formal in zwei Teilen:

Im ersten Schritt werden die Translationskoordinaten der Monomere auf den Dimermassenschwerpunkt bezogen. Gemäß

$$\frac{1}{m_A} |\vec{p}_A|^2 + \frac{1}{m_B} |\vec{p}_B|^2 = \frac{1}{M} |\vec{P}|^2 + \frac{1}{\mu} |\vec{p}_d|^2 \quad (3.21)$$

ergibt sich nach Fortlassen der Translation des Gesamtsystems ( $\frac{1}{M} |\vec{P}|^2$ ) die kinetische Energie zu

$$T = \frac{|\vec{p}_d|^2}{2\mu} + \sum_{i=x,y,z} \frac{j_{i,A}^2}{2I_{i,A}} + \sum_{i=x,y,z} \frac{j_{i,B}^2}{2I_{i,B}} \quad (3.22)$$

Hier entspricht  $\vec{p}_d$  dem Impuls der relativen Bewegung der beiden Monomerschwerpunkte, gemessen entlang  $\vec{d}$  (vgl. Abb. 3.3), und  $\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$ .

In einem zweiten Schritt wird nun der Gesamtdrehimpuls  $J$  eingeführt. Über

$$\vec{J} = \vec{j}_A + \vec{j}_B + \vec{L} \quad (3.23)$$

ergeben sich die Elemente von  $\vec{j}_A = \{j_{x,A}, j_{y,A}, j_{z,A}\}$  zu

$$j_{i,A} = J_i - L_i - j_{i,B} \quad , \quad i = x, y, z \quad . \quad (3.24)$$

Hierbei entspricht  $L$  dem Bahndrehimpuls der Monomerschwerpunkte bezogen auf den Dimerschwerpunkt. Einsetzen in Glg. 3.22 liefert:

$$T = \frac{|\vec{p}_d|^2}{2\mu} + \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,A}} (J_i - L_i - j_{i,B}^{SF})^2 + \sum_{i=x,y,z} \frac{(j_{i,B}^{BF})^2}{2I_{i,B}} \quad (3.25)$$

Es sei noch einmal betont, dass sich die Drehimpulse  $J_i$ ,  $L_i$  und  $j_{i,B}^{SF}$  in der ersten Summe weiterhin auf das Hauptträgheitsachsensystem des Monomeren  $A$  beziehen. Dieses entspricht nach den vorgenommenen Definitionen auch dem Dimerachsensystem. Somit liefert z.B.  $j_{i,B}^{SF}$  in der ersten Summe die Rotation des Teilchens  $B$  bezogen auf das Dimersystem, also auf eine raumfeste Referenz. Demgegenüber bezieht sich  $j_{i,B}^{BF}$  in der zweiten Summe auf das Monomer- $B$ -System und ist damit molekülfest.

Im nächsten Schritt der Ableitung werden die klassischen Impulse durch quantenmechanische Operatoren ersetzt. In atomaren Einheiten ( $\hbar = 1$ ) ergibt sich:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \nabla_d^2 + \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,A}} (\hat{J}_i - \hat{L}_i - \hat{j}_{i,B}^{SF})^2 + \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,B}} (\hat{j}_{i,B}^{BF})^2 \quad (3.26)$$

Die explizite Definition der Operatoren in Glg. 3.26 ist in Tab. 3.1 gegeben.

Wie dieser Tabelle entnommen werden kann, beziehen sich nun mit Ausnahme von  $\hat{J}$  alle Operatoren auf das weiter oben definierte Koordinatensystem mit den intermolekularen Koordinaten  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$ .  $\hat{J}$  entspricht der Gesamttrotation des Dimers und erfordert einen weiteren Satz von Eulerwinkeln zur Angabe der Orientierung im Raum.

Aufgrund der Kommutatorrelationen<sup>3</sup>  $[\hat{L}, \hat{j}_B^{SF}] = 0$ ,  $[\hat{J}, \hat{L}] = 0$  und  $[\hat{J}, \hat{j}_B^{SF}] = 0$  ergibt sich aus Glg. 3.26:

$$\begin{aligned} \hat{T} &= -\frac{1}{2\mu} \nabla_d^2 + \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,A}} \left[ \hat{L}_i^2 + (\hat{j}_{i,B}^{SF})^2 + 2\hat{L}_i \hat{j}_{i,B}^{SF} + \hat{J}_i^2 - 2\hat{J}_i (\hat{L}_i + \hat{j}_{i,B}^{SF}) \right] \\ &+ \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,B}} (\hat{j}_{i,B}^{BF})^2 \end{aligned} \quad (3.27)$$

Gleichung 3.27 definiert die *exakte* kinetische Energie eines binären Clusters bestehend aus zwei starren Monomeren inklusive der Gesamttrotation, jedoch ohne die Gesamttranslation. Aufgrund der gemischten Operatoren  $\hat{J}_i \hat{L}_i$  und  $\hat{J}_i \hat{j}_{i,B}^{SF}$  kann die Gesamttrotation nicht vollständig separiert werden. Entfernt man alle Terme mit  $\hat{J}_i$ , so erhält man einen kinetischen Energie-Operator, der nur noch für ein nicht rotierendes ( $J = 0$ ) Gesamtsystem exakt ist:

$$\hat{T}_v = -\frac{1}{2\mu} \nabla_d^2 + \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,A}} \left[ \hat{L}_i^2 + (\hat{j}_{i,B}^{SF})^2 + 2\hat{L}_i \hat{j}_{i,B}^{SF} \right] + \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,B}} (\hat{j}_{i,B}^{BF})^2 \quad (3.28)$$

---

<sup>3</sup>Die genannten Operatoren wirken jeweils auf unterschiedliche Koordinaten, vgl. [51].

Tabelle 3.1: Definition der quantenmechanischen Operatoren<sup>a)</sup>

Operatoren in $x, y$ und $z$ <sup>b)</sup>	
$\nabla_d^2$	$= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$
$\hat{L}_x$	$= -i \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$
$\hat{L}_y$	$= -i \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$
$\hat{L}_z$	$= -i \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
Operatoren in $\theta, \phi$ und $\chi$ <sup>b)</sup>	
$\hat{j}_{x,B}^{SF}$	$= -i \cos \phi \left[ -\cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} \right] + i \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta}$
$\hat{j}_{y,B}^{SF}$	$= -i \sin \phi \left[ -\cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} \right] - i \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta}$
$\hat{j}_{z,B}^{SF}$	$= -i \frac{\partial}{\partial \phi}$
$\hat{j}_{x,B}^{BF}$	$= -i \cos \chi \left[ \cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} - \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] - i \sin \chi \frac{\partial}{\partial \theta}$
$\hat{j}_{y,B}^{BF}$	$= i \sin \chi \left[ \cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} - \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] - i \cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta}$
$\hat{j}_{z,B}^{BF}$	$= -i \frac{\partial}{\partial \chi}$
Operatoren in $\theta', \phi'$ und $\chi'$ <sup>b)</sup>	
$\hat{J}_x$	$= -i \cos \chi' \left[ \cot \theta' \frac{\partial}{\partial \chi'} - \frac{1}{\sin \theta'} \frac{\partial}{\partial \phi'} \right] - i \sin \chi' \frac{\partial}{\partial \theta'}$
$\hat{J}_y$	$= i \sin \chi' \left[ \cot \theta' \frac{\partial}{\partial \chi'} - \frac{1}{\sin \theta'} \frac{\partial}{\partial \phi'} \right] - i \cos \chi' \frac{\partial}{\partial \theta'}$
$\hat{J}_z$	$= -i \frac{\partial}{\partial \chi'}$
<p><sup>a)</sup> vgl. [51, 126]</p> <p><sup>b)</sup> Die Koordinaten <math>x, y, z, \theta, \phi</math> und <math>\chi</math> entsprechen der Definition des Koordinatensystems auf Seite 25. Die zusätzlichen Eulerwinkel <math>\theta', \phi'</math> und <math>\chi'</math> beziehen sich auf die Gesamttrotation und legen die Orientierung des Dimersystems relativ zu einer externen Referenz fest.</p>	

Im Folgenden wird die Berechnung von Eigenzuständen dieses schwingungsbezogenen Anteils durchgeführt. Prinzipiell ist eine Hinzunahme des Rotationsschwingungsanteils

$$\hat{T}_{rv} = \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,A}} \left[ \hat{J}_i^2 - 2\hat{J}_i(\hat{L}_i + \hat{j}_{i,B}^{SF}) \right] \quad (3.29)$$

möglich [51], jedoch ungleich aufwändiger und für das vorliegende System nicht durchführbar. Ferner ist unter dem Gesichtspunkt der Interpretation experimenteller, nicht rotationsaufgelöster Schwingungsspektren eine Berücksichtigung der Rotationskomponente nicht erforderlich.

Gemäß  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  ergibt sich der vollständige exakte Hamilton-Operator eines nicht rotierenden Dimers zu:

$$\begin{aligned} \hat{H}_v = & -\frac{1}{2\mu} \nabla_d^2 + \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,A}} \left[ \hat{L}_i^2 + (\hat{j}_{i,B}^{SF})^2 + 2\hat{L}_i \hat{j}_{i,B}^{SF} \right] \\ & + \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,B}} (\hat{j}_{i,B}^{BF})^2 + V(x, y, z, \theta, \phi, \chi) \end{aligned} \quad (3.30)$$

Die explizite Form der hier auftretenden (quadrierten) Operatoren kinetischer Energie ergibt sich unmittelbar aus Tab. 3.1 und ist in Anhang A.1 zusammengefasst.

### Angepasster Hamilton-Operator

Der im vorangehenden Abschnitt vorgestellte Hamilton-Operator wurde von Kim *et al.* zur Berechnung von Schwingungseigenwerten des Systems Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> verwendet [51]. Dieser Cluster besitzt im Gegensatz zum Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> eine hohe Symmetrie ( $G_{24}$ ). Auch liegt eine andere Form der intermolekularen Bindung vor ( $\pi$ -Bindung gegenüber Wasserstoffbrückenbindung). Im Verlauf von ersten Testrechnungen mit dem vollständigen Hamilton-Operator stellte sich heraus, dass das unsymmetrische und stark gekoppelte System Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> nur dann in vertretbarer Rechenzeit zu lösen ist, falls Koordinatensystem und Hamilton-Operator an die Gegebenheiten angepasst werden. Diese Notwendigkeit beruht auf zwei Punkten: a) Der Aufwand zur Berechnung der Matrixelemente kinetischer Energie (vgl. Kap. 3.3.2 und 3.3.3) ist sehr hoch. b) Die Zahl der zur Konvergenz erforderlichen Basisfunktionen ist zu groß.

Bei der Anwendung des kinetischen Energie-Operators aus Glg. 3.28 erweist sich der Operator  $\hat{L}^2$  als aufwändig, da  $\hat{L}$  gemischte Terme der Form  $x \frac{\partial}{\partial y}$  enthält. Eine noch größere Zahl von Kreuztermen wird durch den Operator  $\hat{L} \hat{j}_B^{SF}$  erzeugt (vgl. Tab. 3.1 und Anhang A.1). Bei Betrachtung des Hamilton-Operators aus Glg. 3.30 fällt auf, dass diese Operatoren mit dem Vorfaktor  $1/(2I_{i,A})$  – also den inversen Trägheitsmomenten des großen Moleküls  $A$  – versehen sind. Da die Trägheitsmomente des Phenols um etwa zwei Größenordnungen größer sind als die des Wassers, kann man einen deutlich kleineren Einfluss dieser Terme auf die Eigenwerte des Systems erwarten. Dies wurde

durch Testrechnungen bestätigt (Kap. 5.2), sodass für die vollständige Lösung des Problems folgender vereinfachter Hamilton-Operator verwendet werden kann:

$$\hat{H}'_v = -\frac{1}{2\mu} \nabla_d^2 + \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,B}} (\hat{j}_{i,B}^{BF})^2 + V(x, y, z, \theta, \phi, \chi) \quad (3.31)$$

Nun lässt sich die kinetische Energie komplett in Beträge von  $x, y, z$ , sowie  $(\theta, \phi, \chi)$  zerlegen und ist formal unabhängig vom Monomer  $A$ . Der modifizierte Hamilton-Operator stellt somit die Translation und Rotation eines (kleinen) Teilchens in einem externen Feld (verursacht durch das große Molekül) dar.

Aufgrund des hohen Rechenaufwandes zur Berechnung sechsdimensional gekoppelter Schwingungseigenwerte ist es erforderlich, die Zahl der zur Konvergenz benötigten Basisfunktionen so gering wie möglich zu halten. Dies kann durch die Wahl geeigneter Basisfunktionen gelingen (vgl. nächstes Kapitel). Bevor man hier jedoch eine Auswahl trifft, sollte das Koordinatensystem den Erfordernissen angepasst werden. Aus Normalkoordinatenanalysen ist bekannt, dass die intermolekulare Streckerschwingung des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> einer Bewegung des Wassers entlang der O–H···O Verbindungslinie entspricht (z.B. [4, 9]). Somit wird auch im sechsdimensional gekoppelten System eine zumindest annähernd analoge Situation erwartet, sodass die genannte Verbindungslinie eine „gute“ Koordinate darstellt. Wie in Abb. 3.3 zu sehen ist, sind die Achsen des bisher definierten Dimerkoordinatensystems deutlich bezüglich dieser Verbindungslinie gedreht. Dies führt automatisch dazu, dass eine größere Zahl von Basisfunktionen benötigt wird, um die Streckerschwingung zu beschreiben. Um dem entgegenzuwirken wurde das Dimerkoordinatensystem so gedreht, dass die neue  $x$ -Achse der O–H···O Verbindungslinie entspricht. Die neue  $y$ -Achse liegt im rechten Winkel dazu (innerhalb der Phenol-Ebene), und die  $z$ -Achse vervollständigt ein rechtshändiges kartesisches Koordinatensystem. Durch diese Maßnahme verändert sich die Form des Hamilton-Operators (Glg. 3.31) nicht, lediglich die Definition der Eulerwinkel wurde geändert (vgl. nächsten Abschnitt). Da der Operator nur relative Bewegungen enthält, kann zudem der Ursprung des Koordinatensystems frei verschoben werden. Er wurde auf den Massenschwerpunkt des Wassermoleküls in einer Referenzstruktur gesetzt, die dem Minimum des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> Clusters entspricht. Das neue Koordinatensystem ist in Abb. 3.4 gezeigt.

Sowohl die Modifikation des Hamilton-Operators als auch die Anpassung des Koordinatensystems sind prinzipiell unabhängig vom untersuchten System. Bedingung ist lediglich, dass a) sich die Trägheitsmomente der Monomere deutlich unterscheiden und b) eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt werden kann, um die Vorzugslage der Koordinatenachsen zu ermitteln.

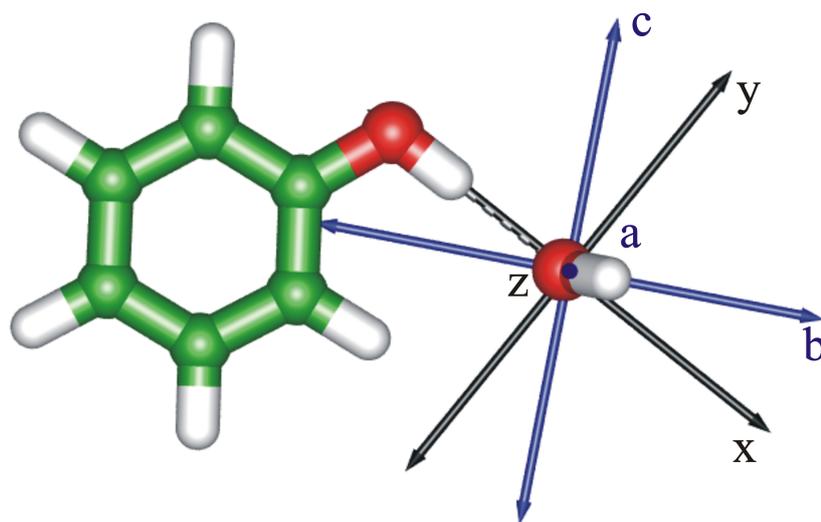


Abbildung 3.4: Neue Definition des intermolekularen Koordinatensystems. Die Koordinaten  $x$ ,  $y$ ,  $z$  wurden so gewählt, dass sie mit den Normalkoordinaten des Systems korrelieren. Die Eulerwinkel  $\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$  legen die Orientierung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Trägheitsachsensystems (blau) relativ zu diesen Koordinaten fest.

### Trägheitsmomente und Eulerwinkel

Zum Abschluss der Herleitung des Hamilton-Operators muss noch ein wichtiges Detail erörtert werden: Die Gleichungen 3.30 und 3.31 enthalten Trägheitsmomente  $I$ , die sich auf das oben definierte (molekülfeste)  $xyz$ -Koordinatensystem beziehen. Gewöhnlich verwendet man aber zur Beschreibung der Rotation eines Teilchens (hier: Monomer  $B$ ) die *Haupt*trägheitsmomente  $I_a$ ,  $I_b$  und  $I_c$ . Die Drehimpuls-Operatoren beziehen sich auf Rotationen entlang der korrespondierenden Hauptträgheitsachsen. Das Verbindungsglied zwischen diesen beiden Darstellungen sind die Eulerwinkel  $\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$  (vgl. oben: die Eulerwinkel geben die relative Lage des Hauptträgheitsachsensystems von  $B$  bezogen auf das Dimerkoordinatensystem an). Eine eindeutige Korrelation zwischen  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_z$  und  $I_a$ ,  $I_b$ ,  $I_c$  ist durch die Definition der Eulerwinkel gegeben. Identifiziert man z.B. die Struktur in Abb. 3.5a) mit  $\theta = 0$ ,  $\phi = 0$  und  $\chi = 0$ , so ergibt sich  $I_x = I_a$ ,  $I_y = I_b$ ,  $I_z = I_c$  (die  $a$ -Achse des Wassers stimmt mit der  $x$ -Achse des Systems überein, etc.). In einem rechtshändigen Koordinatensystem ergeben sich drei Kombinationsmöglichkeiten, die in Tab. 3.2 zusammengefasst sind [126, 127].

Prinzipiell kann die Darstellung frei gewählt werden. Jedoch lassen sich in  $I'$  insbesondere (exakt oder nahezu) prolat symmetrische Kreisel gut beschreiben, während  $\text{III}'$  für oblat symmetrische Kreisel bevorzugt werden sollte.  $\text{II}'$  gilt für (stark) asymmetrische Rotoren. Der Vorteil einer geeigneten Darstellung liegt hierbei in der Tatsache,

dass die Basisfunktionen besser an das Problem angepasst sind und damit weniger von ihnen nötig sind, um eine konvergierte Lösung zu erhalten.

Tabelle 3.2: Korrelation zwischen  $I_x, I_y, I_z$  und  $I_a, I_b, I_c$

Die drei möglichen Darstellungen  $I^r, II^r$  und  $III^r$  definieren den Zusammenhang zwischen den Koordinaten  $x, y$  und  $z$  und den Hauptträgheitsachsen  $a, b$  und  $c$ .

Darstellung	$I^r$	$II^r$	$III^r$
x	b	c	a
y	c	a	b
z	a	b	c

Da es sich bei  $H_2O$  (Molekül  $B$ ) um einen deutlich asymmetrischen Rotor handelt, ist Darstellung  $II^r$  zu wählen. Die entsprechende Referenzgeometrie mit  $\theta = 0, \phi = 0$  und  $\chi = 0$  ist in Abb. 3.5b) abgebildet. Gemäß dieser Definition der Eulerwinkel ist die Minimumstruktur des Phenol( $H_2O$ )<sub>1</sub>, die in den vorangehenden Abbildungen verwendet wurde, mit  $\theta = 90^\circ, \phi = 150^\circ, \chi = 90^\circ$  definiert.

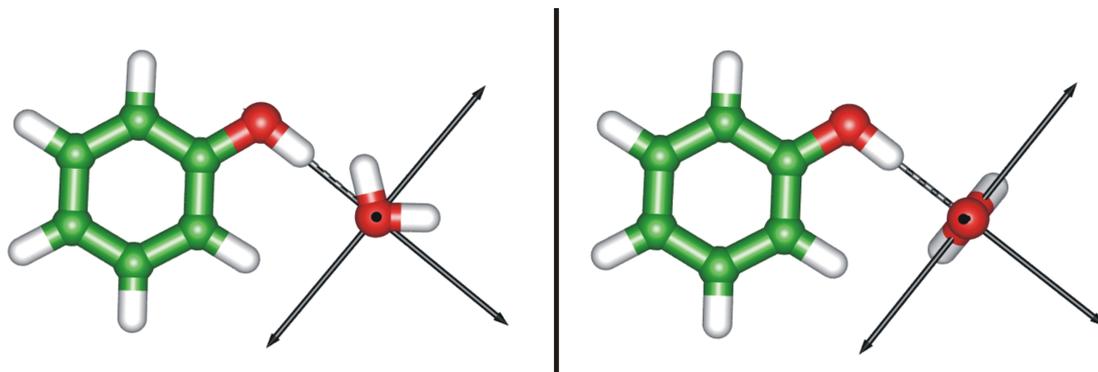


Abbildung 3.5: Zwei mögliche Definitionen der Eulerwinkel. Abbildung a) (links) entspricht einer  $III^r$ -Konvention, Abbildung b) (rechts) einer  $II^r$ -Konvention.

Eine ausführlichere Ableitung der hier vorgestellten Zusammenhänge ist z.B. in Referenzen [124, 126, 128] zu finden.

Nachdem der Hamilton-Operator vorgestellt und ein geeignetes Koordinatensystem ausgewählt wurde, werden im folgenden Kapitel die für die einzelnen Koordinaten verwendeten Basisfunktionen beschrieben. Dabei ergibt sich insbesondere die Problematik der Berechnung von Matrixelementen des oben abgeleiteten Hamilton-Operators in dieser Basis (in Analogie zu dem in Kap. 3.2 gezeigten Verfahren).

### 3.3.2 Basisfunktionen

Die Auswahl einer geeigneten Basis ist entscheidend für die Durchführung der Berechnung sechsdimensionaler Schwingungseigenwerte. In eindimensionalen Fällen wie in Kap. 3.2 können quasi beliebig viele Basisfunktionen verwendet werden, da der rechnerische Aufwand gering ist. Aufgrund der meist exponentiellen Skalierung der Größe einer Basis mit der Dimension des Schwingungsproblems muss nun jedoch ein großes Augenmerk auf die Form der Basis gelegt werden. Als Ansatz soll ein Produkt aus Basisfunktionen für die Translationen und für die Rotationen dienen:

$$\begin{aligned}\Phi(x, y, z, \theta, \phi, \chi) &= \Phi^{trans}(x, y, z) \cdot \Phi^{rot}(\theta, \phi, \chi) \\ |\Phi\rangle &= |\Phi^{trans}\rangle \cdot |\Phi^{rot}\rangle\end{aligned}\tag{3.32}$$

Im Folgenden werden nun zunächst die einzelnen Basisfunktionen der Translation und Rotation beschrieben. Im Anschluss daran wird die Berechnung der Matrixelemente kinetischer Energie in dieser Basis vorgestellt. Zuletzt sollen die Matrixelemente der potenziellen Energie behandelt werden.

#### Basisfunktionen für die Translation

Als Basis für die Translation wird ein direktes Produkt aus drei Harmonischen-Oszillator-Eigenfunktionen verwendet:

$$\begin{aligned}\Phi^{trans}(x, y, z) &= \psi_a(x) \cdot \psi_b(y) \cdot \psi_c(z) \\ |\Phi^{trans}\rangle &= |a\rangle \cdot |b\rangle \cdot |c\rangle\end{aligned}\tag{3.33}$$

mit

$$a = 0, 1, \dots, N_x - 1, \quad b = 0, 1, \dots, N_y - 1, \quad c = 0, 1, \dots, N_z - 1\tag{3.34}$$

(Die Funktionen  $\psi_n$  sind in Glg. 3.6 definiert.) Die Indizes  $a$ ,  $b$  und  $c$  sind durch die Anzahl der Basisfunktionen  $N_x$ ,  $N_y$  und  $N_z$  entlang der drei Koordinaten beschränkt; bei der Zuordnung von Eigenfunktionen können diese Indizes als „Pseudo-Quantenzahlen“ verwendet werden (vgl. Kap. 3.4).

Die Eigenfunktionen des Harmonischen Oszillators sind gut geeignet, um annähernd harmonische Bewegungen zu beschreiben. Diese Bedingung ist für die drei Translationskoordinaten des Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> erfüllt (vgl. Kap. 5); die *Anharmonizität* ist hier geringer als im Fall der intramolekularen Streck-schwingungen (Kap. 6), aber immer noch vorhanden. Der Vorteil gegenüber einer Basis, die explizit diese Anharmonizität berücksichtigt (z.B. Morse-Funktionen [129]), liegt in der einfachen, d.h. schnellen, Berechnung der Matrixelemente des Hamilton-Operators. Somit lässt sich der Nachteil einer leicht größeren Basis in Harmonischen-Oszillator-Funktionen durch einen Rechenzeitgewinn kompensieren. Die *Kopplung* zwischen zwei oder mehreren Schwingungen wird

in beiden genannten Ansätzen gleichermaßen behandelt, da es sich jeweils um eindimensionale Basisfunktionen handelt. Eine mehrdimensionale Basis, die gemäß Glg. 3.33 ein Produkt eindimensionaler Funktionen ist, muss ggf. größer sein als eine Funktion, die unmittelbar von mehreren Koordinaten abhängt. Die Verwendung einer solchen Basis ist jedoch für das vorliegende Problem nicht zu empfehlen, da der Ansatz auf der Separierbarkeit der Koordinaten beruht, die in einer Basis  $f(x, y, z) \neq f(x) \cdot f(y) \cdot f(z)$  nicht gegeben ist. Zudem wurde durch Anpassung des Koordinatensystems an das zu untersuchende System die Kopplung zwischen den Koordinaten minimiert, sodass eine Produktbasis geeignet ist.

Jede der Harmonischen-Oszillator-Basisfunktionen enthält Parameter  $\alpha_x$  und  $x_0$  (bzw.  $\alpha_y$  etc.), die frei gewählt und damit angepasst werden können. Gemäß der in Kap. 5.2 vorgestellten Prozedur kann so eine optimierte Translations-Basis erhalten werden.

### Basisfunktionen für die Rotation

Die Rotation des Monomers  $B$  wird in den Symmetrischen-Kreisel-Eigenfunktionen beschrieben:

$$\Phi^{rot}(\theta, \phi, \chi) = \psi_{j,k,m}(\theta, \phi, \chi) \quad (3.35)$$

$$|\Phi^{rot}\rangle = |j k m\rangle \quad ,$$

$$\psi_{j,k,m}(\theta, \phi, \chi) = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} D_{mk}^{(j)*}(\theta, \phi, \chi) \quad (3.36)$$

Hier enthalten sind die Wignerschen Funktionen (*generalized spherical functions*)

$$D_{mk}^{(j)} = e^{-im\phi} d_{mk}^{(j)}(\theta) e^{-ik\chi} \quad (3.37)$$

mit [126, 130, 131]

$$d_{mk}^{(j)}(\theta) = \frac{(-1)^{m-k}}{2^m} \sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!}{(j+k)!(j-k)!}} \times \\ \times (1 - \cos \theta)^{(m-k)/2} (1 + \cos \theta)^{(m+k)/2} P_{j-m}^{(m-k, m+k)}(\cos \theta) \quad (3.38)$$

sowie den Jacobi-Polynomen  $P_n^{\nu, \mu}(\cos \theta)$  (vgl. [132]).  $j$ ,  $k$  und  $m$  sind die Quantenzahlen des Symmetrischen Kreisels:  $j$  ist die Drehimpuls-Quantenzahl,  $k$  entspricht der Projektion des Drehimpulses auf die molekülfeste  $z$ -Achse (in der  $II^r$ -Darstellung ist dies die  $b$ -Achse des kleinen Moleküls), und  $m$  der entsprechenden Projektion auf die raumfeste  $Z$ -Achse. Wie im Fall der Translationsbasis könnten diese Quantenzahlen zur Charakterisierung von Eigenfunktionen verwendet werden. Aufgrund des asymmetrischen Rotors  $H_2O$  sowie der Tatsache, dass die Rotation in einem äußeren Potenzial

stattfindet, handelt es sich dann jedoch nicht mehr um „echte“, sondern um Pseudo-Quantenzahlen.

Für den Symmetrischen Kreisel gelten folgende Einschränkungen für die Indizes:

$$\begin{aligned} 0 &\leq j \leq j_{max} \\ -j &\leq k \leq j \\ -j &\leq m \leq j \end{aligned} \quad (3.39)$$

Somit legt lediglich ein Parameter ( $j_{max}$ ) die Zahl der verwendeten Basisfunktionen fest. Sie berechnet sich zu

$$N_{rot} = \sum_{j=0}^{j_{max}} (2j + 1)^2 \quad . \quad (3.40)$$

Zur Verkleinerung dieser Basis besteht die Möglichkeit, die Indizes  $k$  und  $m$  auf Maximalwerte  $k_{max}$  und  $m_{max}$  gemäß

$$\begin{aligned} 0 &\leq j \leq j_{max} \\ -\min(j, k_{max}) &\leq k \leq \min(j, k_{max}) \\ -\min(j, m_{max}) &\leq m \leq \min(j, m_{max}) \end{aligned} \quad (3.41)$$

einzuschränken. Dadurch reduziert sich die Zahl der Basisfunktionen auf

$$N_{rot} = \sum_{j=0}^{j_{max}} (2 \min(j, k_{max}) + 1) \cdot (2 \min(j, m_{max}) + 1) \quad . \quad (3.42)$$

Beispielsweise besitzt eine Basis mit  $j_{max} = 10$  ohne Beschränkung von  $k$  und  $m$  die Dimension 1771, während eine Basis mit  $j_{max} = 10$  und  $k_{max} = m_{max} = 6$  nur noch 1131 Basisfunktionen enthält.

Im Gegensatz zur Translationsbasis wird also zur Beschreibung der Rotation gemäß Glg. 3.35 eine explizit dreidimensionale Basis verwendet. Der entscheidende Grund hierfür ist die Tatsache, dass bereits aus früheren Untersuchungen zum Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> bekannt ist, dass insbesondere die Rotationsbewegungen des Wassermoleküls stark miteinander gekoppelt sind [4, 6, 9, 14, 15, 17, 19]. Gemäß obiger Diskussion müsste also eine aus eindimensionalen Funktionen zusammengesetzte Basis deutlich größer sein als die hier verwendete dreidimensionale. An dieser Stelle eine Anmerkung: Die Form der Funktion in Glg. 3.37 entspricht auf den ersten Blick einem direkten Produkt eindimensionaler Basisfunktionen und widerspricht damit scheinbar der vorangehenden Aussage. Die Abhängigkeit zwischen den einzelnen Koordinaten ist in den Indizes der Wignerschen Rotationsmatrix-Elemente (Glg. 3.37) zu finden: Die Form der Basisfunktion in  $\theta$  ist unmittelbar abhängig von den Quantenzahlen  $k$  und  $m$ , welche formal den Koordinaten  $\phi$  und  $\chi$  zuzuordnen sind. Da letztere Koordinaten jedoch nicht voneinander und von  $\theta$  abhängen, könnte man die Basis des Symmetrischen Kreisels als „schwach gekoppelt“ bezeichnen; explizite Terme der Form  $f(\phi, \chi)$  etc. sind nicht enthalten.

Der Vorteil dieser nur über die Quantenzahlen voneinander abhängigen Koordinaten wird bei der Berechnung der Matrixelemente der potenziellen Energie deutlich (vgl. Kap. 3.3.2).

Auch im Fall weniger stark gekoppelter Rotationsbewegungen wäre eine vollständige Separation der drei Koordinaten  $\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$  nicht möglich. Dies lässt sich folgendermaßen verdeutlichen: Nach zwei beliebigen Rotationen eines Körpers um senkrecht aufeinander stehende Achsen kann eine dritte Rotation nicht uneingeschränkt durchgeführt werden, ohne dass redundante Orientierungen des Körpers (auch ohne Symmetrie!) erzeugt werden. Anders formuliert: Nur zwei der drei Rotationswinkel können im Bereich  $0 - 2\pi$  variiert werden, der dritte ist auf  $0 - \pi$  beschränkt (vgl. Definition der Eulerwinkel, z.B. [124–126]). Prinzipiell ist es hierbei egal, welcher der drei Winkel eingeschränkt wird (im Fall der hier verwendeten Eulerwinkel ist dies  $\theta$ ). Ein weiteres Problem der Rotation liegt in der Tatsache, dass die Reihenfolge der einzelnen Rotationsvorgänge nicht beliebig ist, bzw. dass unterschiedliche Reihenfolgen der Drehungen um  $\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$  zu unterschiedlichen Orientierungen führen (im Gegensatz zu den Translationsbewegungen). Ein Produkt aus drei unabhängigen periodischen Basisfunktionen – z.B.  $\sin(m\theta) \sin(n\phi) \sin(p\chi)$  – ist damit für die vollständige intermolekulare Rotationsbewegung nicht geeignet. Für die Berechnung sechsdimensional gekoppelter Schwingungseigenwerte bedeutet dies, dass die Anwendung der kinetischen Energie der Rotation deutlich aufwändiger ist als diejenige der Translation.

### Abschließende Bemerkungen zur Basis

Es ergibt sich somit eine sechsdimensionale Basis der Form

$$|\Phi\rangle = \sum_{a,b,c,j,k,m} c_{a,b,c,j,k,m} |a b c j k m\rangle \quad (3.43)$$

mit  $|a b c j k m\rangle = |a\rangle \cdot |b\rangle \cdot |c\rangle \cdot |j k m\rangle$ .

Ein wichtiger Punkt sei hier hervorgehoben: Da es sich bei den Symmetrischen-Kreisel-Eigenfunktionen um *komplexwertige* Basisfunktionen handelt, ist auch die resultierende sechsdimensionale Basis komplex. Zwar sind sämtliche Matrixelemente kinetischer Energie reell (vgl. nächsten Abschnitt), die Integrale über die potenzielle Energie können jedoch komplex werden. Somit muss zur Berechnung der Eigenwerte ein komplexwertiges Matrixeigenwertproblem gelöst werden, und die Variationskoeffizienten  $c_{a,b,c,j,k,m}$  sind ebenfalls komplex. Aufgrund des hermiteschen Charakters des Hamilton-Operators sind die resultierenden Eigenwerte natürlich reell (Kap. 3.3.4).

Die binären Systeme  $(\text{H}_2\text{O})_2$  oder Benzol $(\text{H}_2\text{O})_1$  besitzen im Gegensatz zum Phenol $(\text{H}_2\text{O})_1$  eine hohe Symmetrie ( $G_{16}$  im Fall des Wasser-Dimeren,  $G_{24}$  im Fall des Benzol-Wasser-Clusters). Aus diesem Grund findet man in Arbeiten über sechsdimensionale Schwingungsberechnung dieser Systeme eine Symmetrisierung der Basis [48–51]. Die Verwendung von symmetrieangepassten Basisfunktionen ist in vielerlei

Hinsicht von Vorteil. Der Hauptgrund ist hier die Tatsache, dass die Eigenwertberechnung für jede Symmetrierasse getrennt vorgenommen werden kann. Dies erfordert zwar mehrere Rechnungen, von denen dann aber jede einzelne mit einer (deutlich) kleineren Basis durchgeführt wird (je Symmetrieoperation verkleinert sich die Basis um etwa die Hälfte). Zudem gestaltet sich die Auswertung der Ergebnisse einfacher, da unmittelbar die Information über die irreduzible Darstellung eines Eigenwertes vorliegt (vgl. Kap. 3.4). Im Idealfall führt ein symmetrisches System zu reellen Matrixelementen potenzieller Energie, wodurch die Eigenwertberechnung signifikant beschleunigt wird.

Das System Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> besitzt im Fall des Donor-Minimums C<sub>s</sub>-Symmetrie (vgl. Abb. 6.1 auf Seite 115; für die möglichen Strukturen des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> siehe z.B. [5, 21, 22]). In der vorliegenden Arbeit wurde diese Symmetrie nicht zur Beschleunigung der Eigenwertberechnung ausgenutzt, wofür sich folgende Gründe anführen lassen: 1) Ziel dieser Arbeit war es, ein allgemeingültiges Programm für binäre Cluster zu entwickeln und am Beispiel des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> zu testen; andere Systeme wie beispielsweise Phenol(Methanol) besitzen diese Symmetrie nicht. 2) Zur Interpretation des partiell deuterierten Isotopomers d<sub>1</sub>-Phenol(HOD)<sub>1</sub> kann ebenfalls keine Symmetrie herangezogen werden. 3) Im Fall der grafischen Auswertung der Eigenfunktionen führte die Verwendung der Symmetrie aufgrund der starken Kopplung einiger Eigenwerte zu einer *schwierigeren* Zuordnung der Pseudo-Quantenzahlen (Kap. 3.4). Obwohl also die eigentliche sechsdimensionale Eigenwertberechnung am Beispiel des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> ohne symmetrische Basisfunktionen durchgeführt wurde, unterstützt das hier entwickelte Programm die Symmetrie in den Translationskoordinaten, und entsprechende Tests und Vergleiche wurden durchgeführt. Eine Übersicht über die Symmetrisierung der Harmonischen-Oszillator-Basis befindet sich z.B. in Referenzen [133, 134].

### Berechnung der Matrixelemente kinetischer Energie

Alle Matrixelemente der kinetischen Energie

$$T_{abcjkm}^{a'b'c'j'k'm'} = \langle a'b'c'j'k'm' | \hat{T} | abcjkm \rangle \quad (3.44)$$

lassen sich für den in Glg. 3.31 definierten Hamilton-Operator analytisch lösen. Da die Basisfunktionen  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$ ,  $|c\rangle$  und  $|jkm\rangle$  orthonormiert und die Koordinaten voneinander unabhängig sind, ergibt sich:

$$\begin{aligned} T_{abcjkm}^{a'b'c'j'k'm'} &= T_{aa'}^{(1)} \delta_{bb'} \delta_{cc'} \delta_{jj'} \delta_{kk'} \delta_{mm'} + T_{bb'}^{(2)} \delta_{aa'} \delta_{cc'} \delta_{jj'} \delta_{kk'} \delta_{mm'} \\ &+ T_{cc'}^{(3)} \delta_{aa'} \delta_{bb'} \delta_{jj'} \delta_{kk'} \delta_{mm'} + T_{jkmj'k'm'}^{(4)} \delta_{aa'} \delta_{bb'} \delta_{cc'} \end{aligned} \quad (3.45)$$

mit

$$\begin{aligned}
 T_{aa'}^{(1)} &= \langle a' | -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} | a \rangle \\
 T_{bb'}^{(2)} &= \langle b' | -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial y^2} | b \rangle \\
 T_{cc'}^{(3)} &= \langle c' | -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial z^2} | c \rangle \\
 T_{jkmj'k'm'}^{(4)} &= \langle j'k'm' | \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,B}} (\hat{j}_{i,B}^{BF})^2 | jkm \rangle
 \end{aligned} \tag{3.46}$$

Aus der Form der Glg. 3.45 ist ersichtlich, dass die Matrix der kinetischen Energie des modifizierten sechsdimensionalen Hamilton-Operators nur sehr spärlich besetzt ist. So lassen sich sämtliche Matrixelemente in den vier Teilmatrizen  $T^{(1)}$ ,  $T^{(2)}$ ,  $T^{(3)}$  und  $T^{(4)}$  zusammenfassen. Dies führt zu einem sehr wichtigen (programmtechnischen) Vorteil: Die vollständige Matrix der kinetischen Energie  $T_{abcjkm}^{a'b'c'j'k'm'}$  besitzt die Dimension  $(N_x \cdot N_y \cdot N_z \cdot N_{rot}) \times (N_x \cdot N_y \cdot N_z \cdot N_{rot})$  und ist damit so groß, dass sie für typisch dimensionierte Probleme nicht gespeichert werden kann. Die Summe der Elemente der Teilmatrizen ist mit  $N_x^2 + N_y^2 + N_z^2 + N_{rot}^2$  um Größenordnungen kleiner. Hinzu kommt noch die Tatsache, dass die vier Teilmatrizen jede für sich tridiagonal sind (die analytischen Lösungen der in Glg. 3.46 auftretenden Integrale sind in Anhang A.2 zusammengefasst). Wie später bei der Diskussion der Diagonalisierungsmethoden ersichtlich wird, führt die große Anzahl von Null-Elementen nicht nur zu einer effizienten Speichermöglichkeit der Matrix, sondern insbesondere zu einer sehr schnellen Berechnung des kinetischen Energie-Operators.

Wie bereits auf Seite 30 beschrieben, lässt sich der ursprüngliche Hamilton-Operator nicht vollständig in die oben genannten vier Untermatrizen separieren, da Kreuzterme der kinetischen Energie enthalten sind. Diese zusätzlichen Matrizen entsprechen z.B. dem Typ

$$T_{ab}^{a'b'} = \langle a'b' | \hat{T}(x, y) | ab \rangle \quad . \tag{3.47}$$

Diese Matrix  $T_{ab}^{a'b'}$  enthält bereits  $(N_x \cdot N_y)^2$  Elemente; im Fall der gemischten Operatoren  $\hat{L}\hat{j}_B^{SF}$ , die gemäß Anhang A.1 auf fünf Koordinaten wirken, wird die Problematik noch deutlicher. Durch eine große Zahl von Null-Elementen kann dieses Speicherproblem relativiert werden. Nichtsdestoweniger bleibt die Tatsache, dass die *Anwendung* dieser Matrix aufgrund der vielen beteiligten Koordinaten aufwändig und damit rechenzeitkritisch ist. Aus diesem Grund ist die weiter oben beschriebene Vereinfachung des Hamilton-Operators zwingend erforderlich. Zu dieser Diskussion sei auch auf Kap. 3.3.3 verwiesen, da die vollständige Separierbarkeit der Translations-Koordinaten entscheidende Vorteile für die *Discrete Variable Representation* bringt.

### Berechnung der Matrixelemente potenzieller Energie

Im Gegensatz zu den Matrixelementen kinetischer Energie werden die Matrixelemente potenzieller Energie nicht analytisch, sondern numerisch berechnet. Im Fall der eindimensionalen anharmonischen Streckschwingungen (vgl. Kap. 3.2 und Kap. 6) wurde diese Notwendigkeit mit der Tatsache begründet, dass keine explizite Potenzialfunktion vorliegt, sondern ein aus *ab initio*-Punkten interpoliertes *Raster* verwendet wird. Wie später in Kap. 5.1 beschrieben ist, wird für die intermolekulare Wechselwirkung im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> eine empirische Potenzialfunktion verwendet, sodass also prinzipiell eine geschlossene Lösung der Integrale

$$\begin{aligned}
 V_{abcjkm}^{a'b'c'j'k'm'} &= \langle a'b'c'j'k'm' | \hat{V} | abcjkm \rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi_{a'}^*(x) \psi_{b'}^*(y) \psi_{c'}^*(z) \psi_{j'k'm'}^*(\theta, \phi, \chi) \times \\
 &\quad \times V(x, y, z, \theta, \phi, \chi) \psi_a(x) \psi_b(y) \psi_c(z) \psi_{jkm}(\theta, \phi, \chi) dx dy dz d\phi \sin \theta d\theta d\chi
 \end{aligned}
 \tag{3.48}$$

möglich sein sollte, sofern die Potenzialfunktion integrierbar ist. Anhand von Glg. 3.48 erkennt man, dass der Operator  $\hat{V}$  gemäß der Klassifizierung aus Anhang A.1 ein Operator ist, der auf *alle sechs* Koordinaten wirkt. Aus dieser Tatsache ergeben sich zwei sehr wichtige Konsequenzen: Zum einen ist die Berechnung der Matrixelemente potenzieller Energie aufwändig, da Sechsfach-Integrale zu lösen sind. Selbst wenn die funktionale Form der Potenzialhyperfläche eine geschlossene Lösung aller Integrale erlaubt, so kann a) deren Ableitung überaus schwierig und b) die anschließende Berechnung der Matrixelemente trotzdem rechenzeitintensiv sein (die analytische Lösung der Integrale beruht zumeist auf Rekursionsbeziehungen, vgl. z.B. [9]). Als weiteres Problem ist der Speicherbedarf zu nennen, welcher erforderlich ist, um alle Matrixelemente aufzunehmen. Im Gegensatz zu den Integralen kinetischer Energie können aufgrund einer allgemeinen Potenzialfunktion prinzipiell *alle* Matrixelemente von Null verschieden sein, sodass sich hier tatsächlich bis zu  $(N_x \cdot N_y \cdot N_z \cdot N_{rot}) \times (N_x \cdot N_y \cdot N_z \cdot N_{rot})$  Werte ergeben können. Eine solche Matrix ist für die heute zur Verfügung stehenden Computer viel zu groß.

A priori kann eine numerische Lösung der Integrale aus Glg. 3.48 keines der genannten Probleme lösen, da sowohl die Berechnung der Mehrfachintegrale als auch das Speicherproblem bleibt. Im Normalfall ist die numerische Integration sogar (ggf. um ein Vielfaches) rechenzeit-aufwändiger als selbst komplizierte analytische Funktionen. Das Problem der analytischen Integration liegt aber in der Auffindung der entsprechenden Integralbeziehungen, insbesondere für die Integration über die Symmetrischen-

Kreiselfunktionen können diese – sofern überhaupt existent – äußerst komplex sein. Um den Ansatz also so universal wie möglich zu halten, bietet sich nur eine numerische Integration an. Andernfalls würde eine andere Potenzialfunktion, egal ob für ein anderes oder dasselbe System, eine komplette Neuableitung aller Integrale erfordern.

Aufgrund dieser Ausführung erkennt man, dass der Ansatz einer expliziten Berechnung aller Matrixelemente keine geeignete Variante für mehrdimensionale Probleme darstellt. Als Ausweg bietet sich die Verwendung der *Discrete Variable Representation* (DVR) in Verbindung mit iterativen Diagonalisierungsalgorithmen an, welche in den folgenden Kapiteln behandelt werden. Da die DVR jedoch auf numerischer Integration beruht, wird nun die Vorgehensweise zur numerischen Lösung der Glg. 3.48 gezeigt.

Gemäß der allgemeinen Verschachtelung von Integrationen (vgl. z.B. [120, 135])

$$I = \int_{x_1}^{x_2} dx \int_{y_1}^{y_2} dy f(x, y) = \int_{x_1}^{x_2} dx g(x) \quad , \quad g(x) = \int_{y_1}^{y_2} dy f(x, y) \quad (3.49)$$

können Integrationen über die Koordinaten  $x, y, z$ , sowie  $\theta, \phi$  und  $\chi$  formal getrennt durchgeführt werden; der Integrand für die „äußeren“ Koordinaten ist aber jeweils eine Funktion der Integrale über „innere“ Variablen. Da der Rechenaufwand der numerischen Integration auf diese Weise exponentiell mit der Dimension des Integrals ansteigt, ist ein besonderes Augenmerk auf die Wahl der Integrationsroutine zu legen. Aus gegebenem Anlass kann an dieser Stelle nur eine kurze Übersicht über die verwendeten Integrationsformeln gegeben werden. Ausführliche Herleitungen finden sich z.B. in Referenzen [70, 120, 135, 136].

Für die Integrale über die Harmonischen-Oszillator-Funktionen

$$I_a^{a'} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{a'}^*(x) V'(x) \psi_a(x) dx \quad (3.50)$$

$$= N_{a'} N_a \int_{-\infty}^{\infty} H_{a'}(\alpha_x x) H_a(\alpha_x x) V'(x) \exp(-\alpha_x^2 (x - x_0)^2) dx \quad (3.51)$$

$$= N_{a'} N_a \int_{-\infty}^{\infty} f(x) W(x) dx \quad (3.52)$$

mit

$$f(x) = H_{a'}(\alpha_x x) H_a(\alpha_x x) V'(x) \quad (3.53)$$

und

$$W(x) = \exp(-\alpha_x^2 (x - x_0)^2) \quad (3.54)$$

bietet sich aufgrund der Gewichtsfunktion  $W(x)$  die Gauß-Hermite-Integration an, sofern es sich bei dem Integrand  $f(x)$ , also bei der Funktion  $V'(x)$ , um ein Polynom in  $x$  handelt. In diesem Fall kann die numerische Integration

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) W(x) dx = \sum_{j=1}^{\bar{N}_x} w_j f(x_j) \quad (3.55)$$

exakt durchgeführt werden. Die Gewichte  $w_j$  und Abszissen  $x_j$  sind tabelliert (z.B. [135]) bzw. lassen sich entsprechend berechnen [137]. Bei der Verwendung von  $\bar{N}_x$  Integrationspunkten ist Glg. 3.55 exakt, solange für die Ordnung  $\mathcal{O}$  des Polynoms  $f(x)$  gilt:

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(f(x)) &= \mathcal{O}(H_{a'}(\alpha_x x)) + \mathcal{O}(H_a(\alpha_x x)) + \mathcal{O}(V'(x)) \\ &= a' + a + \mathcal{O}(V'(x)) \leq 2\bar{N}_x - 1 \end{aligned} \quad (3.56)$$

Die Potenzialfunktion  $V'(x)$  ist nicht zwangsweise ein Polynom in  $x$ . Da sie aber durch ein solches angenähert werden kann (Taylor-Entwicklung), wird durch ein ausreichend großes  $\bar{N}_x$  eine Konvergenz des numerischen Integrals an den exakten (unbekannten) Wert erreicht. Für nicht-polynomische Potenzialfunktionen bzw. für den Fall, dass zu wenig Integrationspunkte verwendet werden, verbleibt stets ein *Integrationsfehler*. Gemäß Glg. 3.56 sind alle diejenigen Matrixelemente exakt, für die gilt [138]:

$$a' + a \leq 2\bar{N}_x - 1 - n \quad (3.57)$$

mit  $n = \mathcal{O}(V'(x))$ . Damit die numerische Integration überhaupt sinnvoll ist, muss die Zahl der Quadraturpunkte  $\bar{N}_x$  *mindestens* (für  $n = 0$ )

$$\bar{N}_x \geq N_x \quad (3.58)$$

betragen. (Erinnerung:  $N_x$  entspricht der *Anzahl* der Basisfunktionen. Da die Zählung mit 0 beginnt, können  $a$  und  $a'$  maximal den Wert  $N_x - 1$  annehmen.)

Sämtliche hier für  $x$  abgeleitete Gleichungen gelten selbstverständlich auch für die Koordinaten  $y$  und  $z$ .

Der Lösung der Integrale über die Symmetrischen-Kreisel-Eigenfunktionen kommt die weiter oben beschriebene Tatsache zugute, dass es sich bei diesen zwar um dreidimensionale, aber schwach gekoppelte Basisfunktionen handelt. So kann die Integration

$$I_{jkm}^{j'k'm} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi_{j'k'm'}^*(\theta, \phi, \chi) V'(\theta, \phi, \chi) \psi_{jkm}(\theta, \phi, \chi) d\phi \sin \theta d\theta d\chi \quad (3.59)$$

---

<sup>4</sup>Aufgrund der verschachtelten Integration gilt z.B.  $V'(x) = V(x, y_0, z_0, \theta_0, \phi_0, \chi_0)$ .

aufgeteilt werden in

$$\begin{aligned}
 I_{jkm}^{j'k'm} &= \sqrt{\frac{2j'+1}{8\pi^2}} \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} \int_0^{2\pi} d\phi e^{-i(m'-m)\phi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d_{m'k'}^{(j')}(\theta) d_{mk}^{(j)}(\theta) \times \\
 &\quad \times \int_0^{2\pi} d\chi e^{-i(k'-k)\chi} V'(\theta, \phi, \chi) \quad .
 \end{aligned} \tag{3.60}$$

Somit kann das Integral in Analogie zur Translationsbasis durch sequentielle Integration entlang  $\phi$ ,  $\theta$  und  $\chi$  für diskrete Werte  $j, k, m$  und  $j', k', m'$  gelöst werden.

Nach Ref. [136] ist die numerische Integration einer Funktion  $f(\phi)$ <sup>5</sup> gemäß

$$\int_0^{2\pi} f(\phi) d\phi = \sum_{j=1}^{\bar{N}_\phi} w_j f(\phi_j) \tag{3.61}$$

exakt, falls es sich bei  $f(\phi)$  um ein trigonometrisches Polynom der Ordnung  $\mathcal{O}(f(\phi)) \leq \bar{N}_\phi - 1$  handelt und die Gewichte  $w_j$  identisch sowie die Abszissen  $\phi_j$  äquidistant gewählt werden. Da eine Exponentialfunktion  $\exp(im\phi)$  durch trigonometrische Polynome der Ordnung  $m$  beschrieben werden kann, gilt hier wie im Fall der Gauß-Hermite-Integration:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{O}(f(\phi)) &= \mathcal{O}(e^{-im'\phi}) + \mathcal{O}(e^{im\phi}) + \mathcal{O}(V'(\phi)) \\
 &= |m'| + |m| + \mathcal{O}(V'(\phi)) \leq \bar{N}_\phi - 1
 \end{aligned} \tag{3.62}$$

Nimmt man wiederum an, dass sich die Potenzialfunktion  $V'(\phi)$  durch eine Linearkombination trigonometrischer Funktionen mit der maximalen Ordnung  $n$  beschreiben lässt, so ergibt sich eine *mindestens notwendige* (für  $n = 0$ ) Zahl an Quadraturpunkten von

$$\bar{N}_\phi \geq 2m_{max} + 1 \quad . \tag{3.63}$$

An dieser Stelle wird klar, weshalb die Matrixelemente potenzieller Energie komplexe Werte annehmen können. Gemäß

$$\begin{aligned}
 \int_0^{2\pi} e^{-i(m'-m)\phi} V'(\phi) d\phi &= \int_0^{2\pi} \cos((m'-m)\phi) V'(\phi) d\phi \\
 &\quad - i \int_0^{2\pi} \sin((m'-m)\phi) V'(\phi) d\phi
 \end{aligned} \tag{3.64}$$

<sup>5</sup>Die Ableitung gilt sinngemäß für  $f(\chi)$ .

treten immer dann komplexwertige Integrale auf, wenn der letzte Summand in Glg. 3.64 z.B. aufgrund fehlender Symmetrie in der Potenzialfunktion nicht verschwindet.

Die Integration über den  $\theta$ -abhängigen Teil des Potentials erfordert die Lösung von

$$I_{jkm}^{j'k'm} = \int_0^\pi d_{m'k'}^{(j')}(\theta) V'(\theta) d_{mk}^{(j)}(\theta) \sin \theta d\theta \quad . \quad (3.65)$$

Die Substitution  $t = \cos \theta$  und Einsetzen von Glg. 3.38 liefert:

$$I_{jkm}^{j'k'm} = \int_{-1}^1 (1-t)^{\frac{\nu'+\nu}{2}} (1+t)^{\frac{\mu'+\mu}{2}} P_{n'}^{\nu',\mu'}(t) P_n^{\nu,\mu}(t) V'(\arccos t) dt \quad (3.66)$$

mit  $\nu = m - k$ ,  $\mu = m + k$  und  $n = j - m$  (der Übersichtlichkeit halber sind die Vorfaktoren aus Glg. 3.38 weggelassen). Die Form dieses Integrals legt die Anwendung einer Gauß-Jacobi-Integration unter Verwendung der Gewichtsfunktion  $W(t) = (1-t)^\alpha(1+t)^\beta$  nahe. Dies würde jedoch dazu führen, dass für jede Kombination aus  $k$  und  $m$  ein eigener Satz aus Gewichten und Abszissen verwendet werden muss, da diese von  $\alpha$  und  $\beta$  und damit über  $\alpha = \frac{\nu'+\nu}{2}$  etc. von den Indizes  $k$ ,  $k'$ ,  $m$  und  $m'$  abhängen. Im Fall einer einfachen Integration resultiert dies lediglich in einem erhöhten Rechenaufwand. Beim Übergang auf eine punktweise Darstellung der Wellenfunktion (siehe nächstes Kapitel) wird dadurch jedoch ein einheitliches und damit effizientes Raster unmöglich. Wird stattdessen eine Gauß-Legendre-Integration benutzt, so sind zwar mehr Quadraturpunkte erforderlich, es ergibt sich aber nur *ein* Satz von Abszissen  $t_i$  und damit  $\theta_i$ : [139]

$$\begin{aligned} I_{jkm}^{j'k'm} &= \int_0^\pi d_{m'k'}^{(j')}(\theta) V'(\theta) d_{mk}^{(j)}(\theta) \sin \theta d\theta \\ &= \sum_{i=1}^{\bar{N}_\theta} w_i d_{m'k'}^{(j')}(\theta_i) V'(\theta_i) d_{mk}^{(j)}(\theta_i) \sin(\theta_i) \end{aligned} \quad (3.67)$$

Die Zahl *minimal* erforderlicher Integrationspunkte ist hierbei

$$\bar{N}_\theta \geq j_{max} + 1 \quad . \quad (3.68)$$

Bereits in Kap. 3.2 wurden die Begriffe VBR (*Variational Basis Representation*) und FBR (*Finite Basis Representation*) definiert. In diesem Abschnitt wird deutlicher, weshalb es zu nicht-variationellen Eigenwerten kommen kann: Nach Glg. 3.56 und Glg. 3.62 werden bei gegebener Zahl an Quadraturpunkten und hoher Komplexität der Potenzialfläche nicht alle Matrixelemente exakt berechnet. Wird der entstandene Integrationsfehler zu groß, so kann dies zu einer Verletzung des Variationsprinzips führen.

Durch Testrechnungen mit unterschiedlicher Zahl von Quadraturpunkten kann dieser Effekt untersucht und durch eine ausreichend genaue Integration beseitigt werden, sodass quasi-variationelle Eigenwerte erhalten werden. Für eine Eigenwertberechnung bedeutet dies also, dass neben der Zahl der Basisfunktionen auch die Anzahl der Integrationspunkte als weiterer Parameter optimiert werden muss.

An dieser Stelle noch ein Hinweis: Als Problem bei der Berechnung der Matrixpotenzieller Energie ergab sich u.a. die exponentielle Abhängigkeit des Rechenaufwandes von der Dimension der Integrale. Um dies zu umgehen, könnte eine besser skalierende Integrationsmethode wie z.B. die Monte Carlo-Integration (z.B. [140]) verwendet werden. Als limitierender Faktor verbleibt jedoch die Tatsache, dass die resultierende Matrix eine viel zu große Dimension besitzt. Ein Ausweg aus diesem Dilemma wird im folgenden Kapitel aufgezeigt.

### 3.3.3 Discrete Variable Representation

Die *Discrete Variable Representation* (DVR) geht auf Arbeiten von Harris *et al.* zurück [138, 141, 142]. Sie erkannten, dass die explizite Berechnung von Matrixelementen potenzieller Energie – die ja wie im vorangehenden Kapitel beschrieben ein Engpass der sechsdimensionalen Berechnungen darstellt – umgangen und durch Matrixoperationen ersetzt werden kann. In der ursprünglichen Formulierung, die nun zunächst vorgestellt wird, führt dieses Verfahren lediglich zu einem effizienteren Umgang mit der Matrixpotenzieller Energie, das „Dimensionsproblem“ bleibt vorerst erhalten. Die anschließenden Weiterentwicklungen ermöglichten dann aber insbesondere für mehrdimensionale Systeme eine drastische Reduktion des Speicherbedarfs sowie des Rechenaufwandes und lieferten eine Methode, welche die Berechnung gekoppelter Schwingungsprobleme erlaubte [123, 133, 134, 143–155]. Die heute möglichen sechsdimensionalen Analysen sind erst durch die Kombination aus DVR und iterativen Diagonalisierungsroutinen rechenbar geworden.

Um die Matrix  $\mathbf{V}$  der potenziellen Energie zu berechnen, wurde von Harris *et al.* folgende Methode vorgestellt: Zunächst wird die Matrix  $\mathbf{X}$  mit den Matrixelementen

$$X_{ij} = \langle i | x | j \rangle \quad (3.69)$$

aufgestellt und diagonalisiert<sup>6</sup>. Gemäß

$$\mathbf{R}^{-1}\mathbf{X}\mathbf{R} = \lambda \quad (3.70)$$

erhält man somit Eigenwerte  $\lambda_i$  und die Eigenvektormatrix  $\mathbf{R}$ . Berechnet man nun die potenzielle Energie  $V(x)$  an den diskreten Stellen  $x = \lambda_i$ , so ergibt sich die Matrix  $\mathbf{V}$

<sup>6</sup>Für Koordinaten  $y, z$  etc. gilt Analoges.

durch eine unitäre Transformation gemäß

$$\mathbf{V} = \mathbf{R}\mathbf{V}(\lambda)\mathbf{R}^{-1} \quad . \quad (3.71)$$

$\mathbf{V}(\lambda)$  ist eine Diagonalmatrix mit den Elementen  $V(\lambda_i)$  auf der Diagonalen. Die Vorteile dieses Algorithmus gegenüber der numerischen Integration sind hierbei: Die Matrixelemente  $X_{ij}$  lassen sich analytisch berechnen. Die resultierende Matrix ist spärlich besetzt und dementsprechend schnell diagonalisierbar. Zudem braucht diese Diagonalisierung für eine gegebene Zahl an Basisfunktionen nur einmal durchgeführt werden; die Eigenwerte  $\lambda_i$  und -vektoren  $\mathbf{R}$  lassen sich speichern und für verschiedene Probleme (d.h. verschiedene Potenzialfunktionen) wiederverwenden. Die Berechnung der Diagonalmatrix  $\mathbf{V}(\lambda)$  erfordert nur wenige Funktionsaufrufe der Potenzialfunktion, und die anschließende Berechnung von  $\mathbf{V}$  ergibt sich durch Matrixprodukte, die sehr effizient programmiert werden können. Zusammengefasst erhält man also die Matrix des Hamilton-Operators über

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{R}\mathbf{V}(\lambda)\mathbf{R}^{-1} \quad . \quad (3.72)$$

Die Genauigkeit dieser Methode wird hierbei durch die Tatsache bestimmt, ob und wie gut sich die Potenzialfunktion  $V(x)$  durch eine Taylor-Entwicklung in  $x$  beschreiben lässt. An diesem Argument erkennt man bereits die Verwandtschaft zur numerischen Integration. Tatsächlich konnte gezeigt werden, dass die Eigenwerte  $\lambda_i$  im Fall einer Basis aus orthonormierten Polynomen direkt den Integrationspunkten  $x_i$  der zugehörigen Gauß-Quadratur entsprechen [142]. Zudem muss die Berechnung der Transformationsmatrix  $\mathbf{R}$  nicht unbedingt durch Diagonalisierung der Matrix  $\mathbf{X}$  erfolgen, sondern ihre Matrixelemente können aus den Abszissen und Gewichten der Integrationsroutine erhalten werden:

$$R_{ij} = \sqrt{w_j}\psi_i(x_j) \quad (3.73)$$

Während die ursprüngliche Formulierung über eine Diagonalisierung von  $\mathbf{X}$  genau  $\bar{N}_x = N_x$  diskrete Potenzialaufrufe fordert, enthält Glg. 3.73 die Möglichkeit, mehr Integrationspunkte zu verwenden und somit eine höhere Genauigkeit zu erreichen. In diesem Fall ist  $\mathbf{R}$  keine quadratische Matrix mehr (s.u.).

Die Erweiterung des vorgestellten Verfahrens auf zweidimensionale Rechnungen ergibt sich wie folgt: Zunächst gilt es – z.B. über Glg. 3.73 – die Transformationsmatrizen  $\mathbf{R}_x$  und  $\mathbf{R}_y$  zu berechnen. Die Matrix der potenziellen Energie ergibt sich nun durch eine zweifache Transformation:

$$\mathbf{V} = \mathbf{R}_x[\mathbf{R}_y V(x_i, y_j)\mathbf{R}_y^{-1}]\mathbf{R}_x^{-1} \quad (3.74)$$

$V(x_i, y_j)$  ist wiederum eine Diagonalmatrix mit Funktionswerten der potenziellen Energie, die an den Quadraturpunkten der  $x$ - und  $y$ -Koordinate berechnet wurden. Für höherdimensionierte Probleme gilt dies sinngemäß fortzuführen.

Trotz der oben aufgelisteten Vorteile dieser matrixbasierten Berechnung der potenziellen Energie stellt das Verfahren keine Lösung des „Dimensionsproblems“ dar, da die gesamte Matrix  $\mathbf{V}$  immer noch berechnet wird – lediglich über einen anderen Weg. Es ergibt sich ein Ausweg aus dieser Situation, wenn die diskrete Formulierung der Basis nicht nur intermediär zur Berechnung der Matrixelemente potenzieller Energie ausgenutzt, sondern *der gesamte Hamilton-Operator in einer diskreten (punktweisen) Darstellung entwickelt wird*. In diesem Zusammenhang wird nun der Begriff der DVR verwendet [123, 143, 144]: Durch geeignete Multiplikation von Glg. 3.72 mit  $\mathbf{R}$  bzw.  $\mathbf{R}^{-1}$  ergibt sich nämlich:

$$\mathbf{H}^{DVR} = \mathbf{R}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{R} = \mathbf{R}^{-1}\mathbf{T}\mathbf{R} + \mathbf{V}(\lambda) \quad (3.75)$$

Im Folgenden sollen alle Matrizen, die sich auf diese punktweise (funktionswertbasierte) Darstellung der Basis beziehen, durch  $(\ )^{DVR}$  gekennzeichnet werden. Die analogen, ursprünglich definierten Matrizen erhalten den Index  $(\ )^{FBR}$  für *Finite Basis Representation* (s.o.) und beziehen sich auf eine kontinuierliche (funktionsbasierte) Basis [143]. Somit gilt:

$$\mathbf{H}^{DVR} = \mathbf{T}^{DVR} + \mathbf{V}^{DVR} \quad (3.76)$$

mit  $\mathbf{T}^{DVR} = \mathbf{R}^{-1}\mathbf{T}^{FBR}\mathbf{R}$  und  $\mathbf{V}^{DVR} = \mathbf{V}(\lambda)$ . Die Matrix  $\mathbf{H}^{DVR}$  kann nun direkt diagonalisiert werden und liefert Eigenwerte und -vektoren.

Da es sich hier um eine unitäre Transformation handelt, liefert eine Rechnung in DVR im Vergleich zu einer FBR mit gleicher Zahl an (Integrations-)Punkten identische Ergebnisse (d.h. identische Eigenwerte, für Eigenvektoren siehe Seite 49); es wird keine Näherung vorgenommen. Die Tatsache, dass die DVR-Eigenwerte *nicht variationell* sind, lässt sich darauf zurückführen, dass es die FBR streng genommen auch nicht ist (vgl. Seite 44). Im Limit einer unendlich großen Basis konvergieren beide Darstellungen gegen den exakten Wert [143]. Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Umformung von Glg. 3.72 nach Glg. 3.75 über die Multiplikation mit  $\mathbf{R}$  nur dann erlaubt ist, falls die Zahl der Quadraturpunkte  $\bar{N}_x$  in Glg. 3.73 gleich der Zahl der Basisfunktionen  $N_x$  ist, da nur im Fall von quadratischen Matrizen  $\mathbf{R}$  gilt:<sup>7</sup>

$$\mathbf{R}^{-1}\mathbf{R} = \mathbf{R}\mathbf{R}^{-1} = \mathbf{E} \quad (3.77)$$

mit der Einheitsmatrix  $\mathbf{E}$ . Ferner ist  $\mathbf{R}$  orthogonal:

$$\mathbf{R}^{-1} = \mathbf{R}^T \quad (3.78)$$

Es stellt sich nun die Frage, welche Vorteile die Formulierung des Hamilton-Operators in Glg. 3.75 gegenüber Glg. 3.72 hat. Tatsächlich sind beide Darstellungen

<sup>7</sup>Genau genommen gilt für die FBR:  $\bar{N}_x \geq N_x$  und für die DVR  $\bar{N}_x \leq N_x$ , da auf diese Weise  $\mathbf{R}\mathbf{R}^{-1} = \mathbf{E}$  und  $\mathbf{R}^{-1}\mathbf{R} = \mathbf{E}$  getrennt voneinander erfüllt werden können. Prinzipiell ist also in der DVR die Verwendung von *weniger* Integrationspunkten möglich [123, 134, 145, 146, 151].

für eindimensionale Probleme quasi identisch: während in der FBR eine (tri-)diagonale Matrix kinetischer Energie und eine vollständig besetzte Matrix potenzieller Energie vorliegen, ist die Situation in der DVR gerade umgekehrt: die Matrix  $\mathbf{V}^{DVR}$  ist wie oben abgeleitet eine Diagonalmatrix, wohingegen  $\mathbf{T}^{DVR}$  nun keine Null-Elemente mehr besitzt. Formal werden durch die FBR-DVR Transformation also die Nicht-Diagonalelemente aus der potenziellen in die kinetische Energie überführt. Gerade dies führt aber bei mehrdimensionalen Problemen zu einem entscheidenden Vorteil: In vielen Fällen lässt sich die kinetische Energie in Beiträge der einzelnen Koordinaten separieren; für ein 2D-Problem also z.B.:

$$\hat{T} = \hat{T}_x + \hat{T}_y \left[ +\hat{T}_{x,y} \right] \quad (3.79)$$

$\hat{T}_x$  und  $\hat{T}_y$  sollen hierbei jeweils nur auf  $x$  und  $y$  wirken. Kopplungsterme  $\hat{T}_{x,y}$  werden zunächst vernachlässigt. In der kontinuierlichen Darstellung (FBR) ergeben sich somit folgende Matrizen:

$$\mathbf{H}^{FBR} = \mathbf{T}_x^{FBR} + \mathbf{T}_y^{FBR} + \mathbf{V}^{FBR} \quad (3.80)$$

$\mathbf{T}_x^{FBR}$  und  $\mathbf{T}_y^{FBR}$  sind Tridiagonal-Matrizen der Dimensionen  $N_x \times N_x$  bzw.  $N_y \times N_y$ , während  $\mathbf{V}^{FBR}$  eine Matrix der Dimension  $(N_x \cdot N_y) \times (N_x \cdot N_y)$  ist. In der entsprechenden diskreten Darstellung (DVR)

$$\mathbf{H}^{DVR} = \mathbf{T}_x^{DVR} + \mathbf{T}_y^{DVR} + \mathbf{V}^{DVR} \quad (3.81)$$

sind  $\mathbf{T}_x^{DVR}$  und  $\mathbf{T}_y^{DVR}$  weiterhin Matrizen der Dimension  $N \times N$  (allerdings nicht mehr tridiagonal), da die Transformationsmatrizen  $\mathbf{R}$  nur auf jeweils *eine* Koordinate wirken:

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_x^{DVR} &= \mathbf{R}_x^{-1} \left[ \mathbf{R}_y^{-1} \mathbf{T}_x^{FBR} \mathbf{R}_y \right] \mathbf{R}_x \\ &= \mathbf{R}_x^{-1} \left[ \mathbf{T}_x^{FBR} \mathbf{R}_y^{-1} \mathbf{R}_y \right] \mathbf{R}_x \\ &= \mathbf{R}_x^{-1} \mathbf{T}_x^{FBR} \mathbf{R}_x \end{aligned} \quad (3.82)$$

Die Matrix  $\mathbf{V}^{DVR}$  ist aber diagonal, sodass nur noch  $N_x \cdot N_y$  Elemente gespeichert werden müssen – eine deutliche Einsparung gegenüber  $(N_x \cdot N_y) \times (N_x \cdot N_y)$ .

An dieser Stelle zwei Anmerkungen: die Addition zweier Matrizen unterschiedlicher Dimension (z.B. Glg. 3.81) ist natürlich nicht erlaubt. Die Formulierung ist so zu verstehen, dass es sich bei  $\mathbf{T}_x$  etc. um *Teil*-Matrizen handelt, die als Blöcke in einer Matrix der Dimension  $(N_x \cdot N_y) \times (N_x \cdot N_y)$  enthalten sind, wobei die restlichen Elemente Null sind. Diese Elemente brauchen aber weder gespeichert noch sonst wie berücksichtigt zu werden. Zweitens fällt auf, dass die Matrix des Hamilton-Operators unweigerlich die gesamte Dimension des Problems hat, also  $(N_x \cdot N_y) \times (N_x \cdot N_y)$ . Allerdings tritt hier eine große Zahl an Null-Elementen auf. Diese Tatsache kann durch geeignete Diagonalisierungsroutinen ausgenutzt werden, die keine explizite Aufstellung der gesamten Matrix

**H** erfordern (Kap. 3.3.4) und somit die gesuchte Lösung des „Dimensionsproblems“ liefern. Formal führt die DVR alleine aber nur zu einer Reduktion des Speicherbedarfs für die Teilmatrizen. Diese Reduktion wird erreicht, weil beim Übergang von der FBR zur DVR sämtliche Kopplung (= Nicht-Diagonalelemente) aus der potenziellen Energie entfernt und in die kinetische Energie übertragen wird. Je größer die Dimension des untersuchten Problems wird, desto deutlicher wirkt sich dieser Effekt aus.

Bei den bisherigen Ableitungen wurden etwaige gemischte Terme der kinetischen Energie  $\hat{T}_{x,y}$  vernachlässigt. Prinzipiell scheinen diese Ausdrücke die oben angesprochene Reduktion zunichte zu machen, da diese Matrizen nach Transformation zur DVR immer noch die Dimension  $(N_x \cdot N_y) \times (N_x \cdot N_y)$  besitzen; das Problem wurde also lediglich von der potenziellen in die kinetische Energie verlagert. Tatsächlich ist es aber für einige typische Operatoren der kinetischen Energie möglich, die Matrix  $\mathbf{T}_{x,y}^{DVR}$  in weitere „eindimensionale“ Teilmatrizen zu zerlegen [133, 146, 147]. Außerdem sollte beachtet werden, dass die potenzielle Energie stets auf *alle* beteiligten Koordinaten wirkt, wohingegen die kinetischen Energie-Operatoren oft nur von einem kleineren Teil der Koordinaten abhängen. Im Fall des vollständigen sechsdimensionalen Hamilton-Operators sind dies z.B. maximal fünf (vgl. Seite 30 und Anhang A.1), sodass zumindest eine teilweise Reduktion erreicht wird.

Aufgrund der letzten Ausführungen wird deutlich, weshalb die Modifikation des ursprünglich exakten Hamilton-Operators eine entscheidende Beschleunigung in der Berechnung der Matrixelemente liefert. Der schließlich verwendete Hamilton-Operator enthält *keine* gemischten Operatoren in  $x$ ,  $y$  und  $z$  (weder untereinander noch mit  $\theta$ ,  $\phi$  oder  $\chi$ ), sodass eine DVR für die drei Translationskoordinaten sehr effizient verwendet werden kann. Auch wenn gemischte Differentialoperatoren für  $x$ ,  $y$  und  $z$  auf niedrigdimensionale Teilmatrizen zurückgeführt werden können, würde dies einen deutlich größeren Rechenaufwand in der Anwendung der kinetischen Energie bedeuten, da es sich hier um *mehrere* Teilmatrizen handelt und es aufgrund von komplizierteren Orthogonalitätsbeziehungen zu einem erhöhten Verwaltungsaufwand kommt [133]. Die Drehimpuls-Operatoren hängen auch in der vereinfachten Form von allen drei Eulerwinkeln  $\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$  ab. Diese Abhängigkeit lässt sich nicht weiter reduzieren und führt dazu, dass die kinetische Energie bezogen auf die Rotationskoordinaten als *eine* Matrix der Dimension  $N_{rot} \times N_{rot}$  behandelt werden muss.

Bevor nun die explizite Verwendung der DVR für das vorliegende Problem erläutert wird, muss noch eine wichtige Eigenschaft der DVR erwähnt werden: Es wurde bereits erklärt, dass die Eigenwerte der DVR mit denen der FBR identisch sind. Welche Bedeutung haben aber die Eigenvektoren? Während diese in der FBR den *Koeffizienten* der einzelnen Basisfunktionen und somit deren Beitrag zur Eigenfunktion entsprechen, liefern die Eigenvektoren der DVR direkt die *Amplituden* der Wellenfunktion, also den Funktionswert der Wellenfunktion an einem diskreten Ort. Hieran wird der Begriff einer punktweisen (funktionswertbasierten) Darstellung noch deutlicher. Allerdings ist

in Abhängigkeit von der verwendeten Integrations-Routine noch eine Korrektur zu berücksichtigen. Liegt z.B. eine Gauß-Hermite-Quadratur zugrunde, so ergibt sich die Wellenfunktion  $\Phi$  aus den Koeffizienten  $c_i$  durch [147]:

$$\Phi(x_i) = \frac{c_i}{\sqrt{w_i}} e^{-\frac{1}{2}x_i^2} \quad (3.83)$$

Somit steht die Wellenfunktion unmittelbar zur Verfügung, wodurch u.a. die grafische Auswertung oder die Berechnung von Integralen über die Wellenfunktion (Erwartungswerte) effizient behandelt werden kann (Kap. 3.4).

### Diskrete Darstellung der Translation

Für die drei Translationskoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  gilt im Wesentlichen das in den vorangehenden Abschnitten Gesagte: Die *Discrete Variable Representation* wird als primäre Darstellung der Basis verwendet. Dazu sind zunächst die Transformationsmatrizen  $\mathbf{R}_x$ ,  $\mathbf{R}_y$  und  $\mathbf{R}_z$  aufzustellen, mit deren Hilfe dann die analytisch berechneten Matrizen  $\mathbf{T}_x^{FBR}$ ,  $\mathbf{T}_y^{FBR}$  und  $\mathbf{T}_z^{FBR}$  in die DVR überführt werden. Die potenzielle Energie ist somit diagonal, es müssen lediglich Funktionswerte von  $V(x)$  an den Quadraturpunkten der drei Koordinaten berechnet werden. Gemäß dem Abschnitt über numerische Integration ist für die Harmonischer-Oszillator-Basis eine Gauß-Hermite-Quadratur zu wählen; die Transformationsvorschrift  $\mathbf{R}^{-1}\mathbf{T}^{FBR}\mathbf{R}$  kann als „Gauß-Hermite-Transformation“ bezeichnet werden.

### Diskrete Darstellung der Rotation

Aufgrund der Tatsache, dass die Koordinaten  $\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$  nicht vollständig separiert werden können, ergibt sich für die Rotationsbasis eine etwas andere Situation. Aus verschiedenen Gründen wird für die Basisfunktionen  $\psi_{j,k,m}(\theta, \phi, \chi)$  die weiter oben beschriebene kontinuierliche Repräsentation als primäre Darstellung gewählt. Intermediär wird aber wiederum ein diskretes Integrationsschema gewählt, d.h. für die Rotationskomponente soll gelten:

$$\mathbf{H}_{rot}^{FBR} = \mathbf{T}_{rot}^{FBR} + \mathbf{R}_{rot}V(\theta_i, \phi_j, \chi_k)\mathbf{R}_{rot}^{-1} \quad (3.84)$$

Die Transformationsmatrix  $\mathbf{R}_{rot}$  führt hierbei die Transformation aller drei Eulerwinkel durch. Sie kann nicht vollständig in drei voneinander unabhängige Transformationen der Art  $\mathbf{R}_\theta$ ,  $\mathbf{R}_\phi$ ,  $\mathbf{R}_\chi$  gegliedert werden. Wegen der „schwachen Kopplung“ der Koordinaten in der Symmetrischen-Kreisel-Basis, auf die bereits an anderer Stelle eingegangen wurde, kann aber eine sequentielle Transformation (analog der sequentiellen Integration) durchgeführt werden: Nach Leforestier muss dazu im ersten Schritt eine Transformation der  $\theta$ -Koordinate erfolgen [139]. Diese Transformation erfolgt in Analogie zur Gauß-Hermite-Transformation der Translationskoordinaten, nur dass in diesem

Fall eine Gauß-Legendre-Transformation verwendet wird (vgl. Seite 44). Hierbei ist nun jedoch neu, dass die Transformation *nicht* unabhängig von den verbleibenden Koordinaten  $\phi$  und  $\chi$  erfolgen kann, da die Transformationsmatrix  $\mathbf{R}_\theta$  von den Indizes  $k$  und  $m$  abhängig ist. Mit anderen Worten: Für jeden Index  $k$  und  $m$  der Basisfunktionen des Symmetrischen Kreisels ist eine eigene Transformationsmatrix  $\mathbf{R}_\theta^{k,m}$  erforderlich. Nach der Transformation von  $\theta$  erfolgt hintereinander die Transformation von  $\phi$  und  $\chi$ . Diese beiden Koordinaten sind allerdings nun (d.h. *nach* der  $\theta$ -Transformation) voneinander und von  $\theta$  unabhängig und können in gewohnter Weise transformiert werden. Aufgrund der Integrationsvorschrift für periodische Koordinaten sowie der Form  $\exp(-im\phi)$  bzw.  $\exp(-ik\chi)$  entspricht dies einer Diskreten Fourier-Transformation in zwei Koordinaten [120, 139, 156, 157]. Die Basis liegt nun in der gewünschten diskreten Darstellung  $\theta_i$ ,  $\phi_j$  und  $\chi_k$  vor; man spricht auch von einem „Raster“ (*grid*). Nach Berechnung der potenziellen Energie an diesen Integrationspunkten gelingt die inverse Transformation  $\mathbf{R}_{rot}^{-1}$  in umgekehrter Reihenfolge: zunächst müssen  $\chi$  und  $\phi$  durch inverse Fourier-Transformation der diskreten Punkte erhalten werden. Anschließend erfolgt noch eine inverse Gauß-Legendre-Transformation, die wiederum von den Indizes  $k$  und  $m$  abhängig ist.

Es bleibt nun noch die Frage zu klären, wieso für die Rotationsbasis keine primäre DVR verwendet wird. Der erste Grund hierfür ist die Tatsache, dass diese hier – im Gegensatz zur Translationsbasis – keine direkten Vorteile bringt. Es wurde bereits ausreichend betont, dass die Drehimpuls-Operatoren nicht vollständig in Beiträge der einzelnen Eulerwinkel separiert werden können. Somit würde die primäre DVR zwar eine diagonale Matrix potenzieller Energie liefern, die kinetische Energie enthält dann aber  $N_{rot} \times N_{rot}$  Elemente, die von Null verschieden sind (und nicht etwa „ $N_\theta \times N_\theta + N_\phi \times N_\phi + N_\chi \times N_\chi$ “). Die Rotation bleibt somit stets ein dreidimensionales Problem. Tatsächlich wäre eine primäre DVR sogar von Nachteil: Üblicherweise ist für die Integration über die Eulerwinkel eine größere Zahl an Integrationspunkten erforderlich, als es für die Translationskoordinaten ist. Als Grund hierfür wurde bereits die Verwendung der Gauß-Legendre-Quadratur anstelle der (zur Integration) besser geeigneten Gauß-Jacobi-Quadratur genannt<sup>8</sup>. Eine Verwendung von mehr Integrationspunkten als Basisfunktionen ist in der DVR aber nicht erlaubt (vgl. Fußnote auf Seite 47), sodass im Gegenzug die Zahl der Basisfunktionen erhöht und somit der Rechenaufwand vergrößert werden müsste.

---

<sup>8</sup>An dieser Stelle wird auch klar, wieso diese nicht verwendet werden kann, da sonst die Unabhängigkeit zwischen  $\phi$  und  $\chi$  und dem Raster in  $\theta$  verloren geht und die sequentielle Transformation unmöglich wird.

**Zusammenfassung: Basisfunktionen und DVR**

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die letztlich resultierende sechsdimensionale Basis den Charakter einer „gemischten Darstellung“ besitzt: die Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  werden punktweise behandelt, während  $\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$  kontinuierlich vorliegen. Die kinetische Energie besteht aus Teilmatrizen  $\mathbf{T}_x^{DVR}$ ,  $\mathbf{T}_y^{DVR}$  und  $\mathbf{T}_z^{DVR}$ , die vollständig besetzt sind, sowie aus einer tridiagonalen Matrix  $\mathbf{T}_{rot}^{FBR}$ . Die potenzielle Energie ist diagonal in  $x$ ,  $y$  und  $z$ , enthält aber vollständig besetzte Blöcke  $\mathbf{V}_{\theta,\phi,\chi}^{FBR}$ . Da diese „dreidimensionalen“ Blöcke die Dimension  $N_{rot} \times N_{rot}$  besitzen, ist der größte Rechenaufwand weiterhin in der Berechnung der potenziellen Energie zu finden.

In dem nun folgenden Kapitel über Diagonalisierungsroutinen wird gezeigt, wie ausgehend von diesen Teilmatrizen – die ja im Gegensatz zur gesamten Dimension des Problems immer noch als klein zu bezeichnen sind – eine Berechnung von Eigenwerten und Eigenvektoren der Matrix des Hamilton-Operators erfolgen kann, ohne dass diese explizit berechnet wird.

**3.3.4 Diagonalisierung**

In den vorangehenden Abschnitten wurde bereits mehrfach darauf hingewiesen, dass die Berechnung von Eigenwerten mehrdimensionaler Schwingungsprobleme nicht durch direkte Diagonalisierung der Matrix des Hamilton-Operators erfolgen kann. Denn zu diesem Zweck muss die gesamte Matrix explizit vorliegen, sodass die soeben beschriebene Reduktion des Speicherbedarfs der Teil-Matrizen keinen Vorteil bringt. Die Tatsache, dass ein erheblicher Teil der Matrixelemente Null ist, kann nämlich auf diese Weise nicht ausgenutzt werden. Aufgrund des mit der Größe der Basis quadratisch skalierenden Speicherbedarfs und kubisch ansteigenden Rechenaufwandes direkter Diagonalisierungsmethoden wie z.B. des Householder-Algorithmus [120] sind hier maximal einige tausend Basisfunktionen möglich. Diese Limitierung wird im vorliegenden Fall mit etwa zwei Millionen Basisfunktionen um Größenordnungen überschritten.

Alle gängigen Ansätze zur Umgehung dieses Problems beruhen im Wesentlichen auf der Reduktion der Basis, welche auf durchaus unterschiedliche Weise erfolgen kann. Dass solch eine Verkleinerung der Basis überhaupt zulässig ist, lässt sich folgendermaßen begründen: Sämtliche auf Basisfunktionen beruhende Eigenwertberechnungen liefern im Prinzip so viele Eigenwerte, wie Basisfunktionen vorhanden sind. Zur Interpretation experimenteller Befunde sind aber in der Regel deutlich weniger Schwingungseigenwerte erforderlich. Die Notwendigkeit einer großen Basis ergibt sich dadurch, dass nur so eine konvergierte Lösung erhalten werden kann. Offensichtlich stimmt also die Form der Basisfunktionen nicht gut genug mit den resultierenden Eigenfunktionen überein. Dies steht scheinbar im Widerspruch zur Argumentation über die Auswahl der Basis (Kap. 3.3.2). Bei der Wahl geeigneter Basisfunktionen muss aber stets ein weiterer sehr wichtiger Punkt berücksichtigt werden: Ihre funktionale Form muss nämlich

eine effiziente Berechnung der Matrixelemente ermöglichen. Zudem sollte ein möglichst genereller Ansatz gewählt werden, damit eine Übertragbarkeit auf ähnliche Systeme gewährleistet ist. Da gerade die Kopplung von Schwingungen sehr stark vom untersuchten System abhängig ist, würde eine „optimale“ Basis voraussetzen, dass diese für jedes System – und ggf. auch für verschiedene energetische Bereiche des Eigenwertspektrums eines Systems – neu ermittelt wird. Dies ist selbstverständlich kein geeignetes Verfahren. Vielmehr soll eine systematische, vom Problem möglichst unabhängige, Reduktion der Basis vorgenommen werden, auch wenn so in Kauf genommen werden muss, dass die ursprüngliche Basis sehr groß ist.

### ***Successive Adiabatic Truncation***

Als erste Methode zur Verkleinerung der Basis sei die *successive adiabatic truncation* genannt, die auf Arbeiten von Bačić und Light zurückgeht und nun kurz zusammengefasst wird [148–151]. Der Ansatz ist eng an die DVR geknüpft, da diese eine unabhängige Behandlung der einzelnen Koordinaten erlaubt (es handelt sich um eine direkte Produkt-Basis, die Darstellung ist „diagonal“). Im Fall einer dreidimensionalen Berechnung  $(x, y, z)$  geht man z.B. folgendermaßen vor: Im ersten Schritt werden eindimensionale Eigenwerte und -vektoren einer ausgesuchten Koordinate (hier:  $x$ ) an allen diskreten Punkten der verbleibenden Koordinaten berechnet, es handelt sich also um  $N_y \times N_z$  Eigenwertprobleme in adiabatischer Näherung. Im zweiten Schritt werden nun die erhaltenen Eigenfunktionen als Basis für zweidimensionale Rechnungen in  $x$  und  $y$  verwendet, die wiederum an allen diskreten Punkten in  $z$  durchgeführt werden. Der Kernpunkt ist nun, dass nicht alle 1D-Eigenfunktionen benutzt werden, sondern nur solche, die unterhalb einer definierten Energieschranke liegen. Auf diese Weise erhält man eine zweidimensionale Basis, die deutlich kleiner sein kann als die Produktbasis  $N_x \cdot N_y$ . Im letzten Schritt muss nun noch ein dreidimensionales Eigenwertproblem gelöst werden, bei welchem wiederum eine Auswahl der 2D-Eigenfunktionen als Basis dient.

Dieser Ansatz beruht also auf der Tatsache, dass die mehrfache Lösung von Eigenwertproblemen niedrigerer Dimension schneller ist als die einmalige Rechnung in der vollen Dimension (vgl. Skalierung der Diagonalisierung). Es ist möglich, selbst höherdimensionale Eigenwertprobleme so zu reduzieren, dass die schließlich verbleibende Basis eine direkte Diagonalisierung der Hamilton-Matrix erlaubt. Als Nachteil dieser Methode sei erwähnt, dass die sukzessive Erweiterung der Basis viel „Buchhaltung“ und Zwischenspeicherung von Informationen erfordert. Insbesondere muss diese Art der Diagonalisierung für jede neu hinzukommende Dimension explizit erweitert und somit neu programmiert werden.

Die *successive adiabatic truncation* wurde schon früh zur Lösung dreidimensionaler Schwingungsprobleme verwendet (z.B. [133, 153–155]) und ist auch heute, ggf. mit

Modifikationen/Erweiterungen, ein wichtiger Bestandteil in der Berechnung sechsdimensional gekoppelter intramolekularer Schwingungen [27, 34, 35, 37–39, 46]. Im hier vorliegenden Fall eines intermolekularen Problems kann sie nicht auf alle Koordinaten angewendet werden, da für die Basisfunktionen des Symmetrischen Kreisels keine primäre DVR vorliegt (vgl. Seite 51). Eine Kontraktion der Translationsbasis wäre zwar möglich, aufgrund oben genannter Nachteile wird aber ein anderer Diagonalisierungsansatz gewählt werden.

### Lanczos-Diagonalisierung

Der Lanczos-Algorithmus ist im Gegensatz zur *successive adiabatic truncation* eine von der Basis unabhängige Methode und als solche nicht nur für Schwingungseigenwertberechnung, sondern für jegliche Form der Matrix-Diagonalisierung geeignet. Neben der ursprünglichen Formulierung [158] existieren zahlreiche Weiterentwicklungen und Varianten, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann. Auch der eigentliche Algorithmus wird hier nur in seiner prinzipiellen Form präsentiert; für Details sei auf die Spezialliteratur verwiesen [121, 159].

Um zu verdeutlichen, weshalb die Lanczos-Diagonalisierung für sehr große, aber spärlich besetzte Matrizen geeignet ist, wird nun zunächst die *power iteration* als einfachste iterative Diagonalisierungs-Routine vorgestellt. Hier wird gezeigt, dass die explizite Berechnung der Hamilton-Matrix *nicht* erforderlich ist, um Eigenwerte und -vektoren zu erhalten:

Sei  $\mathbf{H}$  die zu diagonalisierende Matrix, und  $\vec{c}_i$  der Eigenvektor zum Eigenwert  $\lambda_i$ , dann gilt:

$$\mathbf{H}\vec{c}_i = \lambda_i\vec{c}_i \quad (3.85)$$

Solange der exakte Eigenvektor  $\vec{c}$  unbekannt ist, lässt sich ein beliebiger Vektor  $\vec{d}^{(0)}$  als erster Schätzwert für diesen verwendet. Es gilt nun jedoch

$$\mathbf{H}\vec{d}^{(0)} = \vec{e} \neq \lambda^{(0)}\vec{d}^{(0)} \quad . \quad (3.86)$$

Über

$$\vec{d}^{(1)} = \frac{\vec{e}}{\|\vec{e}\|_2} \quad ^9 \quad (3.87)$$

lässt sich aber ein neuer Vektor  $\vec{d}^{(1)}$  erzeugen, der einen besseren Schätzwert darstellt. Über eine Wiederholung dieser Prozedur erhält man schließlich einen Vektor  $\vec{d}^{(k)}$ , der nicht weiter verändert wird und somit ein echter Eigenvektor von  $\mathbf{H}$  ist. Der zugehörige Eigenwert ergibt sich durch

$$\lambda^{(k)} = [\vec{d}^{(k)}]^T \mathbf{H}\vec{d}^{(k)} \quad . \quad (3.88)$$

---

<sup>9</sup>Zur Norm  $\|\dots\|_2$  vgl. z.B. [121].

In jedem Iterationszyklus muss das Matrix-Vektor-Produkt  $\mathbf{H}\vec{d}$  berechnet werden. Der entscheidende Vorteil gegenüber direkter Diagonalisierung ist nun aber, dass dieses Produkt auch berechnet werden kann, ohne dass  $\mathbf{H}$  explizit aufgestellt wird. Durch eine vom vorliegenden Problem abhängige Programmierung des Matrix-Vektor-Produktes kann nämlich die große Zahl von Null-Elementen ausgenutzt werden. Im Fall unseres Schwingungs-Eigenwertproblems also z.B. über

$$\mathbf{H}\vec{d} = \mathbf{T}\vec{d} + \mathbf{V}\vec{d} \quad . \quad (3.89)$$

Wie bereits in Kap. 3.3.3 vorgestellt, lässt sich die Matrix der kinetischen Energie in kleine Teil-Matrizen  $\mathbf{T}_x$  etc. zerlegen. Die Berechnung des Produktes  $\mathbf{T}\vec{d}$  geschieht dann, indem diese Teilmatrizen mit den zugehörigen Elementen aus  $\vec{d}$  multipliziert werden; eine Formulierung der gesamten Matrix  $\mathbf{T}$  ist nicht erforderlich. Werden sämtliche Basisfunktionen durch eine primäre DVR dargestellt, so ist  $\mathbf{V}$  diagonal und kann als Vektor gespeichert werden. Das Produkt  $\mathbf{V}\vec{d}$  kann somit durch zeilenweise Multiplikation zweier Vektoren berechnet werden. Für die Durchführung der Iteration müssen also lediglich die kleinen Teilmatrizen kinetischer Energie, ein Vektor für die potenzielle Energie sowie zwei Vektoren  $\vec{d}^{(k)}$  und  $\vec{d}^{(k-1)}$  gespeichert werden. Dies steht im deutlichen Gegensatz zu direkten Methoden, bei welchen die gesamte Matrix gespeichert werden muss.

Der zweite, ebenso wichtige Vorteil iterativer Methoden wird deutlich, wenn man bedenkt, dass für die Basisfunktionen des Symmetrischen Kreisels keine primäre DVR verwendet werden kann. Trotzdem kann obiger Algorithmus übernommen werden: Zur Berechnung des Produktes  $\mathbf{V}\vec{d}$  muss der Vektor  $\vec{d}$  dazu in eine intermediäre DVR transformiert werden. In Analogie zu Glg. 3.84 gilt also:

$$\mathbf{V}\vec{d} = \mathbf{R} \left[ \mathbf{V}^{DVR} \left[ \mathbf{R}^{-1}\vec{d} \right] \right] \quad (3.90)$$

Zunächst wird der Vektor  $\vec{d}$  in die diskrete Darstellung transformiert (im 6D-Fall müssen lediglich  $\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$  transformiert werden). Anschließend erfolgt wie oben ein zeilenweises Vektor-Produkt, gefolgt von einer Rücktransformation in die kontinuierliche Darstellung. Die iterative Diagonalisierung ermöglicht also eine Anwendung von Operatoren in verschiedenen Darstellungen!

Mit Hilfe der *power iteration* kann nur *ein* Eigenwert und der zugehörige Eigenvektor berechnet werden. In der Regel handelt es sich hierbei um einen extremen Eigenwert, also den kleinsten oder größten vorhandenen. Durch die sukzessive Berechnung der Vektoren  $\vec{d}^{(k)}$  können aber auch Informationen über die nächst folgenden Eigenwerte erhalten werden. Dazu müssen die Lanczos-Vektoren  $\vec{d}^{(0)}$ ,  $\vec{d}^{(1)} = \mathbf{H}\vec{d}^{(0)}$ ,  $\vec{d}^{(2)} = \mathbf{H}^2\vec{d}^{(0)}$  etc., welche den sog. Krylov-Unterraum bilden, gegeneinander orthogonalisiert und ggf. gespeichert werden. Die Lanczos-Iteration, die somit formal wie die *power iteration* abläuft, liefert im Gegensatz zum dort direkt vorliegenden Eigenwert  $\lambda$

die Elemente  $\alpha_i$  und  $\beta_i$  einer Tridiagonalmatrix der Dimension  $k$  (mit  $k$  gleich der Zahl der Iterationszyklen). Die Diagonalisierung dieser Matrix ergibt Eigenwerte, die Näherungswerte für die extremen Eigenwerte der ursprünglichen Matrix  $\mathbf{H}$  sind. Im Sinne obiger Diskussion über die Reduktion der Basis stellen die Lanczos-Vektoren also eine neue, kleinere Basis für den Hamilton-Operator dar.

Drei Nachteile des Lanczos-Algorithmus seien noch erwähnt: Meist aufgrund von numerischen (Rundungs-)Fehlern kann es zur Entstehung von „falschen“ Eigenwerten (*spurious* oder *ghost eigenvalues*) kommen. Somit ist stets eine Überprüfung der Eigenvektoren erforderlich. Zudem kann es möglich sein, dass der Algorithmus einige Eigenwerte nicht findet. Denn die Iteration kann nur solche Eigenvektoren liefern, die einen Beitrag zum Start-Vektor  $\vec{d}^{(0)}$  liefern. Ggf. müssen lange Iterationen oder mehrfache Läufe mit unterschiedlichen Start-Vektoren in Kauf genommen werden. Und drittens ist eine beliebig lange Iteration für hochdimensionale Problemstellungen nicht möglich, wenn der Speicherbedarf für die Vektoren  $\vec{d}^{(k)}$  zu groß wird. Trotzdem stellt der Lanczos-Algorithmus eine extrem leistungsstarke Diagonalisierungsmethode dar und ermöglichte die Berechnung sechsdimensionaler Schwingungseigenwerte (z.B. [27,34,40,45,48,50]) und findet z.B. auch Anwendung in der Lösung elektronischer Schrödingergleichungen (z.B. [160]).

Eine besondere Erweiterung des Lanczos-Algorithmus bzw. allgemein iterativer Methoden sei hier noch kurz angesprochen: Mit Hilfe einer spektralen Transformation der ursprünglichen Matrix (d.h. die Eigenwerte der Originalmatrix können aus denen der transformierten Matrix berechnet werden) kann es gelingen, die Konvergenz der Iteration zu beschleunigen. Dabei ist die Transformation so zu wählen, dass die Eigenwerte der resultierenden Matrix weit auseinanderliegen. Im Fall der *inverse iteration* berechnet man z.B. die Eigenwerte der invertierten Matrix  $\mathbf{H}^{-1}$ . Üblicherweise verwendet man zusätzlich einen Energieshift  $\mu$ , d.h. es wird das Eigenwertproblem

$$\mathbf{H}'\mathbf{C}' = \Lambda'\mathbf{C}' \quad (3.91)$$

mit

$$\mathbf{H}' = [\mathbf{H} - \mu\mathbf{I}]^{-1} \quad (3.92)$$

gelöst (die Prozedur wird dann auch als *shift-and-invert* bezeichnet). Hierbei sind  $\Lambda'$  die Eigenwert- und  $\mathbf{C}'$  die Eigenvektormatrix des transformierten Problems, aus denen im Anschluss die Eigenwerte  $\Lambda$  und -vektoren  $\mathbf{C}$  der Originalmatrix erhalten werden können. Durch diese Methode wird die Konvergenz von Eigenwerten, die nahe bei der Energie  $\mu$  liegen, beschleunigt. Dazu muss die Matrix jedoch nicht eigens invertiert werden, da dies ja die explizite Formulierung der Matrix erfordern würde. Vielmehr gilt nun anstelle des Matrix-Vektor-Produktes  $\mathbf{H}\vec{d} = \vec{e}$  das Gleichungssystem  $(\mathbf{H} - \mu\mathbf{I})\vec{e} = \vec{d}$  zu lösen. Hierfür stehen iterative Methoden wie z.B. QMR [161–165] zur Verfügung. Eine Anwendung dieser Transformationen auf Schwingungseigenwertprobleme ist z.B. in Referenzen [166,167] zu finden.

In den bisherigen Ableitungen wurde noch nicht auf die Tatsache eingegangen, dass es sich bei der Matrix  $\mathbf{H}$  um eine komplexwertige Matrix handeln kann. Gerade dies ist ja im hier vorliegenden sechsdimensionalen Schwingungsproblem der Fall. Prinzipiell ist die Umwandlung eines komplexen Matrix-Eigenwertproblems in ein reelles mit doppelter Dimension möglich [120], es existiert aber auch eine Verallgemeinerung des Lanczos-Algorithmus, die direkt auf komplexe Matrizen angewendet werden kann. Als solche wurde in dieser Arbeit die *Implicitly Restarted Arnoldi Method* [168,169] mit und ohne spektrale Transformation verwendet. Im Allgemeinen ist zu bedenken, dass die Diagonalisierung komplexer Matrizen deutlich aufwändiger ist als im reellen Fall, da neben dem erhöhten Speicheraufkommen oft auch eine schlechtere Konvergenz beobachtet wird. Aus diesem Grund stellte sich die Lösung eines intermolekularen Schwingungsproblems ohne Symmetrie als besonders rechenintensiv heraus (vgl. Diskussion in Kap. 5.2).

### (Pseudo-)Spektralmethoden: „Wellenpaket-Dynamik“

Bei der hier nur kurz vorgestellten (Pseudo-)Spektralmethode handelt es sich nicht um eine Diagonalisierungs-Routine im engeren Sinne. Die Ausführungen dienen lediglich als Vorbereitung für die Filter-Diagonalisierung. Für Details zur Formulierung sowie einige Anwendungsbeispiele sei auf die Literatur verwiesen [170–179].

Die Berechnung von Eigenwerten des (zeitunabhängigen) Hamilton-Operators kann auch durch Lösung der zeit-abhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi(\vec{x}, t) = i\frac{\partial\Psi(\vec{x}, t)}{\partial t} \quad (3.93)$$

erfolgen. Zu diesem Zweck muss eine Zeit-Propagation

$$\Psi(\vec{x}, t) = e^{(-i\hat{H}t)}\Psi(\vec{x}, t = 0) \quad (3.94)$$

durchgeführt werden.  $\Psi(\vec{x}, t = 0)$  entspricht der Wellenfunktion des Systems zu Beginn der Propagation und kann als Start-Wellenpaket aufgefasst werden<sup>10</sup>. Über eine Berechnung der Korrelationsfunktion

$$C(t) = \int \Psi(\vec{x}, t = 0)^*\Psi(\vec{x}, t) d\vec{x} \quad (3.95)$$

und anschließende Fourier-Transformation aus der Zeit- ( $C(t)$ ) in die Energiedomäne ( $C(E)$ ) stehen dann die Eigenwerte des Systems zur Verfügung.

---

<sup>10</sup>Der Begriff „Wellenpaket“ sowie der eines „Zustands-Vektors“  $|a, b, c\rangle$  lassen sich in diesem Zusammenhang synonym verwenden. Sowohl das Wellenpaket (Linearkombination z.B. ebener Wellen) als auch der Zustandsvektor (Linearkombination von z.B. Harmonischer-Oszillator-Basisfunktionen) dienen lediglich zur (mathematischen) Beschreibung der Wellenfunktion [180].

Die Durchführung der Zeitpropagation erfolgt in diskreten Intervallen  $\Delta t$ . Die Anwendung des Hamilton-Operators in Glg. 3.94 kann dann z.B. mit Hilfe der *split operator* Fouriertransformation [172, 173, 179] oder unter Verwendung einer DVR (z.B. [177, 178]) erfolgen. In beiden Fällen beruht der Vorteil der Zeitpropagation – z.B. gegenüber direkten Methoden – in der Möglichkeit, bei der Anwendung des Hamilton-Operators verschiedene Darstellungen für die kinetische und potenzielle Energie zu verwenden (deshalb: (Pseudo-)Spektralmethode). Hier ist also bereits die Nähe zu den iterativen Diagonalisierungs-Routinen zu sehen. Das Zeit-Intervall  $\Delta t$  muss jedoch sehr klein gewählt werden, damit die numerische Integration über die Zeit genau genug durchgeführt werden kann.

Ein entscheidender Nachteil der Spektralmethoden liegt in der Heisenbergschen Unschärfe-Relation: Gemäß

$$\Delta E \geq \frac{\pi}{T} \quad (3.96)$$

können nur dann kleine Energieunterschiede  $\Delta E$  aufgelöst werden, wenn die Gesamt-Propagationszeit  $T$  sehr groß ist. Somit ist die Anwendbarkeit dieses Algorithmus auf mehrdimensionale Systeme mit großer Zustandsdichte nicht gegeben.

Für den Fall, dass nur Informationen aus der Energie-Domäne (die Eigenwerte) erforderlich sind, kann auf die explizite Durchführung der Zeit-Propagation verzichtet werden (siehe [181] und Referenzen darin): Durch die Entwicklung des Zeit-Operators  $e^{-i\hat{H}t}$  in einer Reihe aus Chebychev-Polynomen [132] kann die Propagation auf die Chebychev-Rekursion

$$T_0(\hat{H}) = 1 \quad (3.97)$$

$$T_1(\hat{H}) = \hat{H} \quad (3.98)$$

$$T_k(\hat{H}) = 2\hat{H}T_{k-1}(\hat{H}) - T_{k-2}(\hat{H}) \quad , \quad k \geq 2 \quad (3.99)$$

zurückgeführt werden, man spricht auch von einer Chebychev-Propagation [174, 176, 177, 181, 182]. Die Entwicklung erfolgt nun nicht mehr als Funktion der Zeit, sondern als Funktion der Ordnung  $k$  der Chebychev-Polynome:

$$|\Psi(\vec{x}, k)\rangle = T_k(\hat{H})|\Psi(\vec{x}, 0)\rangle \quad (3.100)$$

Ausgehend von  $|\Psi(\vec{x}, k)\rangle$  lassen sich dann die Eigenwerte berechnen. Glg. 3.100 entspricht der wiederholten Anwendung des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  auf einen Zustandsvektor und kann somit direkt mit der Lanczos-Iteration verglichen werden [174, 182]. Während der Chebychev-Propagation ist allerdings der skalierte Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{2\hat{H}^{orig} - (H_{max} + H_{min})}{H_{max} - H_{min}} \quad (3.101)$$

zu verwenden. Die Skalierung ist für die Polynomentwicklung erforderlich und bewirkt, dass alle Eigenwerte des Hamilton-Operators zwischen  $-1$  und  $1$  liegen.  $H_{min}$  und

$H_{max}$  stellen (Schätzwerte für) den kleinsten und größten Eigenwert dar. Gegenüber der Zeit-Propagation in diskreten Schritten ist die Chebychev-Propagation exakt.

### Filter-Diagonalisierung

Die Filter-Diagonalisierung stellt eine „Hybrid-Methode“ dar und kombiniert Vorteile der Zeitpropagation sowie (direkter) Diagonalisierungsroutinen. Wie auch bei den übrigen Verfahren existieren neben der ursprünglichen Formulierung [176, 183] zahlreiche Varianten und Weiterentwicklungen (z.B. [181, 182, 184–191]). Im Folgenden wird die hier verwendete Variante beschrieben, die auf Arbeiten von Mandelshtam und Taylor zurückgeht [187].

In Analogie zum vorangehenden Abschnitt wird die Propagation eines Wellenpaketes durchgeführt. Im Unterschied zu Glg. 3.94 wird nun aber ein Energie-Filter hinzugefügt. Dieser Energiefilter soll bewirken, dass während der Propagation nur solche Zustände erhalten bleiben, die Eigenwerte nahe einer Energie  $E_l$  besitzen. Die Fourier-Transformierte zu Glg. 3.94 ist dann:

$$\Psi(\vec{x}, E_l) = \int g(t) e^{iE_l t} \Psi(\vec{x}, t) dt \quad (3.102)$$

Hierbei stellt  $g(t)$  eine Filter-Funktion dar (s.u.). Bei dem Begriff „Zustand“ handelt es sich um die (noch unbekannt) stationären Eigenfunktionen  $\phi_n(\vec{x})$ . Jede Wellenfunktion (und damit auch das Wellenpaket zur Zeit  $t$ ) lässt sich nämlich als Linearkombination der Eigenfunktionen mit den zugehörigen Eigenwerten  $\epsilon_n$  schreiben:

$$\Psi(\vec{x}, t) = \sum_n a_n \phi_n(\vec{x}) e^{-i\epsilon_n t} \quad (3.103)$$

Die Koeffizienten  $a_n$  berechnen sich über

$$a_n = \int \Psi(\vec{x}, t=0)^* \phi_n(\vec{x}) d\vec{x} \quad (3.104)$$

Einsetzen von Glg. 3.103 in Glg. 3.102 liefert:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{x}, E_l) &= \int g(t) e^{iE_l t} \sum_n a_n \phi_n(\vec{x}) e^{-i\epsilon_n t} dt \\ &= \sum_n a_n \left( \int g(t) e^{i(E_l - \epsilon_n)t} dt \right) \phi_n(\vec{x}) \\ &= \sum_n O_{ln} \phi_n(\vec{x}) \end{aligned} \quad (3.105)$$

mit

$$O_{ln} = a_n \int g(t) e^{i(E_l - \epsilon_n)t} dt \quad (3.106)$$

Glg. 3.105 hat folgende Bedeutung: Führt man eine *Langzeit*-Propagation durch, so enthält das Wellenpaket  $\Psi(\vec{x}, E_l)$  genau *einen* Zustand, für den gilt:  $\epsilon_n \approx E_l$ . Über die Identität  $\Psi(\vec{x}, t = \infty) = \phi_n(\vec{x})$  steht dann die Eigenfunktion zur Verfügung. Durch die Verwendung mehrerer Filterenergien  $E_l$  könnte man so alle Eigenwerte des Systems berechnen, allerdings würde dies zu denselben Nachteilen wie bei den Spektralmethoden führen. Stattdessen wird bei der Filter-Diagonalisierung eine *Kurzzeit*-Propagation durchgeführt. Dann enthält das Wellenpaket *ein paar* Zustände mit Energien nahe  $E_l$  [184,192]. Wird die Rechnung für eine ausreichende Zahl an Filterenergien durchgeführt, so können die Eigenfunktionen dieser Zustände durch Invertierung von Glg. 3.105 berechnet werden:

$$\phi_n(\vec{x}) = \sum_l B_{nl} \Psi(\vec{x}, E_l) \quad (3.107)$$

Diese Formulierung entspricht einer Entwicklung der Eigenfunktionen in den „gefilterten Wellenpaketen“, welche also formal Basisfunktionen darstellen. Die Basis wird auch als *window basis* bezeichnet; sie ist *optimal* geeignet, um Eigenwerte in einem kleinen Energie-Fenster um  $E_{l=1}, E_{l=2}, \dots$  zu beschreiben. Um diese Eigenwerte zu erhalten, muss der Hamilton-Operator in der neuen Basis ausgedrückt werden. Da hierfür in der Regel nur *sehr wenige* Basisfunktionen benötigt werden, kann eine direkte Diagonalisierung durchgeführt werden.

Bisher wurde noch nicht auf die Filterfunktion  $g(t)$  eingegangen. Diese ist erforderlich, damit die Integration über die Zeit für gebundene Zustände durchgeführt werden kann, da ansonsten eine Divergenz des Integrals auftreten kann [176]. Es wurden mehrere Funktionen vorgeschlagen (z.B. [184,187,193]), wobei insbesondere solche Funktionen zu bevorzugen sind, die eine analytische Lösung des Integrals erlauben.

Wie im Fall der Spektralmethoden kann auf eine explizite Zeit-Propagation verzichtet und stattdessen eine Chebychev-Propagation durchgeführt werden. In Kombination mit der Green's Funktion als Filter nehmen die Basisfunktionen  $\Psi(\vec{x}, E_l)$  eine einfache Form an [185,187]:

$$\Psi(\vec{x}, E_l) = \sum_{k=0}^{N_k} (2 - \delta_{k0}) \cos(k\phi_l) \vec{d}^{(k)} \quad (3.108)$$

Hierbei ist  $\phi_l = \arccos(E_l)$ . Die Vektoren  $\vec{d}^{(k)}$  ergeben sich aus der Chebychev-Propagation eines (beliebigen) Start-Vektors  $\vec{d}^{(0)}$ :

$$\begin{aligned} \vec{d}^{(1)} &= \mathbf{H}\vec{d}^{(0)} \\ \vec{d}^{(k)} &= 2\mathbf{H}\vec{d}^{(k-1)} - \vec{d}^{(k-2)}, \quad k = 2 \dots N_k \end{aligned} \quad (3.109)$$

Der Vektor  $\vec{d}^{(0)}$  wird generiert, indem z.B. die Elemente mit Zufallszahlen belegt werden. Die Propagation kann formal analog den Matrix-Vektor-Produkten während der

Lanczos-Iteration durchgeführt werden und nutzt damit dieselben Vorteile der kleinen Matrizen und unterschiedlichen Darstellungen.

Zur Berechnung der Eigenwerte muss nun noch die Hamilton-Matrix  $\bar{\mathbf{H}}$  in der *window basis* aufgestellt und das Matrix-Eigenwertproblem gelöst werden. Mandelshtam und Taylor haben analytische Formeln abgeleitet, die eine direkte Konstruktion der Matrix aus den sog. Chebychev-Koeffizienten erlaubt [187] (die Chebychev-Koeffizienten entsprechen Überlappingsintegralen der Propagationsvektoren). Da die *window basis* keine orthogonale Basis ist, muss im Gegensatz zum sonst üblichen speziellen Eigenwertproblem ein generelles Eigenwertproblem

$$\bar{\mathbf{H}}\bar{\mathbf{B}} = \bar{\epsilon}\bar{\mathbf{S}}\bar{\mathbf{B}} \quad {}^{11} \quad (3.110)$$

gelöst werden, wozu auch die Überlapp-Matrix  $\bar{\mathbf{S}}$  berechnet werden muss. Da die Dimension der *window basis* mit einigen hundert Basisfunktionen aber sehr klein ist, stellt dies kein Hindernis dar. Leider sind die Basisfunktionen auch nicht linear unabhängig, sodass Singularitäten auftreten können. Aus diesem Grund muss vor der Diagonalisierung eine *singular value decomposition* (kanonische Orthogonalisierung) durchgeführt werden [67, 184].

Die recht komplexen Zusammenhänge sollen nun noch einmal im Sinne einer „Arbeitsanweisung“ zusammengefasst werden:

1. Zunächst muss die Propagation durchgeführt werden. Dazu müssen rekursiv die Chebychev-Vektoren  $\vec{d}^{(k)}$  berechnet werden. Die Berechnung gelingt durch Matrix-Vektor-Produkte, die aufgrund der spärlich besetzten Hamilton-Matrix effizient behandelt werden können. Ggf. sind sowohl die Matrixelemente als auch die Vektoren komplexwertig. Für die Eigenwert-Berechnung sind nur die Chebychev-Koeffizienten erforderlich, die sich unmittelbar aus den Vektoren ergeben, sodass diese nicht gespeichert werden müssen (*low-storage filter diagonalization*).
2. Im nächsten Schritt werden die „Fenster“-Basisfunktionen generiert. Zu diesem Zweck müssen diskrete Energien  $E_l$  gewählt werden, die als Filter dienen. Üblicherweise verwendet man ein äquidistantes Raster  $E_{min} \dots E_{max}$ . In dieser Basis werden die Hamilton- und Überlapp-Matrix aufgestellt.
3. Mit Hilfe der *singular value decomposition* erfolgt eine Lösung des allgemeinen Eigenwertproblems. Die resultierenden Eigenwerte können direkt in die Eigenwerte des Originalproblems umgerechnet werden.

---

<sup>11</sup>Mit dem Überstrich sollen Matrizen, Eigenwerte und -funktionen in der *window basis* gekennzeichnet werden.

4. Falls Eigenwerte in einem weiteren Energiefenster erwünscht sind, so braucht die Propagation – die den rechenintensiven Schritt darstellt – nicht erneut durchgeführt werden. Es muss einfach ein neues Energiefenster definiert und zu Punkt 2. gesprungen werden.
5. Wenn auch Eigenvektoren berechnet werden sollen, so müssen die Chebychev-Vektoren gespeichert werden. Dann lassen sich die Eigenvektoren der *window basis* in diejenigen des Originalproblems überführen. Aufgrund des hohen Speicherbedarfs können so jedoch meist nur einige wenige Eigenvektoren (z.B. 10) gleichzeitig berechnet werden, sodass die Propagation mehrmals wiederholt werden muss. Die Eigenvektorberechnung stellt somit den aufwändigsten Schritt dar.

Anhand dieser Liste wird die Verwandtschaft der Lanczos-Iteration und der Filter-Diagonalisierung mit Chebychev-Propagation nochmals deutlich. In beiden Fällen wurde durch eine Rekursionsvorschrift eine kompakte Basis generiert, die zur Diagonalisierung des Hamilton-Operators verwendet wird. So besitzt die Filter-Diagonalisierung neben denselben Vorteilen auch einige Nachteile der Lanczos-Methode, wobei insbesondere das Auftreten von zusätzlichen (falschen) sowie das Fehlen von Eigenwerten genannt werden sollte. Auch hier ist also eine Wiederholung der Rechnung mit variierten Parametern notwendig, vgl. Kap. 3.4.2.

Die Filter-Diagonalisierung wurde bereits erfolgreich zur Berechnung der intermolekularen Schwingungen des Benzol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> angewendet. In der vorliegenden Arbeit war die Filter-Diagonalisierung der Arnoldi-Methode deutlich überlegen und ermöglichte erst die Berechnung sechsdimensional gekoppelter Schwingungseigenwerte. Ein Vergleich der Lanczos- und Filter-Diagonalisierung ist z.B. in Referenzen [182, 194, 195] sowie in Kap. 5.2 zu finden.

## 3.4 Auswertung

### 3.4.1 Interpretation von Eigenfunktionen

Die Auswertung der Ergebnisse, also die Korrelation von Eigenwerten mit anschaulichen Beschreibungen von Schwingungsbewegungen, erfordert die Berechnung der Wellenfunktion und damit der Eigenvektoren. Während einige Diagonalisierungs-Routinen diese gleichzeitig mit den Eigenwerten zur Verfügung stellen, ist z.B. bei der Filter-Diagonalisierung eine weitere (aufwändige) Rechnung erforderlich. Auf die einfachste Auswertung, nämlich die direkte Betrachtung der Elemente eines Eigenvektors und Charakterisierung durch die Basisfunktion mit dem höchsten Beitrag, braucht hier nicht näher eingegangen zu werden. Diese Art der Analyse ist für anharmonische und stark gekoppelte mehrdimensionale Systeme zu fehleranfällig.

## Berechnung von Erwartungswerten

Durch die Berechnung von Erwartungswerten

$$\langle x \rangle = \langle \Psi_i(x, y, z, \theta, \phi, \chi) | x | \Psi_i(x, y, z, \theta, \phi, \chi) \rangle \quad (3.111)$$

etc. lässt sich für jeden Eigenwert  $E_i$  eine schwingungsgemittelte Struktur erhalten. Durch den Vergleich der Strukturen mit dem Schwingungsgrundzustand lassen sich so erste Zuordnungen machen. So führt z.B. eine anharmonische Streckerschwingung zu einer Vergrößerung der Bindungslänge. Die Berechnung von Erwartungswerten kann im Fall hochsymmetrischer Systeme eine vollständige Interpretation der Eigenwerte ermöglichen (vgl. z.B. [51]). Über die zusätzliche Information der Symmetrie jedes Eigenvektors sowie über Kenntnisse wie z.B. die prinzipielle Reihenfolge der Grundschwingungen stehen dann genug Informationen zur Verfügung. Im Fall des unsymmetrischen, stark gekoppelten Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> wurde diese Analyse jedoch schnell mehrdeutig; insbesondere beim Auftreten von Torsionsaufspaltungen können keine Unterscheidungen mehr vorgenommen werden. Trotzdem können die Erwartungswerte unter Umständen hilfreich sein und erlauben die Berechnung von  $r_0$ -Strukturen.

Aufgrund der nahen Verwandtschaft von DVR und numerischer Integration kann Glg. 3.111 effizient gelöst werden. Dazu muss lediglich der Eigenvektor vollständig in eine diskrete Darstellung transformiert (in unserem Fall also eine Transformation von  $\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$  in Analogie zu Glg. 3.90) und eine Summation über alle Elemente durchgeführt werden.

## Grafische Darstellung der Wellenfunktion

Wesentlich eindeutiger ist die grafische Darstellung der Wellenfunktion. Auch hier ist die Verwendung der DVR von Vorteil, da diese unmittelbar einer punktweise Darstellung der Eigenfunktion entspricht (vgl. Seite 49). Somit muss ein Eigenvektor lediglich in die DVR transformiert werden und ggf. mit Gewichtungsfaktoren multipliziert werden (Glg. 3.83). Der resultierende Vektor kann dann in Komponenten der einzelnen Koordinaten zerlegt und direkt als Funktionswerte für die grafische Analyse benutzt werden. Im Fall mehrdimensionaler Rechnungen kann dies nur noch in Form von Schnitten erfolgen. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass die Darstellung von *Serien* von Schnitten besonders aussagekräftig ist. Dazu wird die Wellenfunktion in Abhängigkeit von zwei ausgesuchten Koordinaten für eine Reihe von Werten einer dritten Koordinate und konstante Werte für die verbleibenden drei Koordinaten dargestellt. Durch eine Betrachtung dieser Serie gelingt nicht nur eine Zuordnung für die zwei „primären“ Koordinaten, sondern ggf. auch für die dritte. Diese Zuordnung erfolgt, indem Knotenflächen gesucht und Pseudo-Quantenzahlen vergeben werden:

### Normalkoordinaten und Pseudo-Quantenzahlen

Bei der Anpassung des Koordinatensystems an das System Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> wurde eine Korrelation der  $x$ -Achse mit der intermolekularen Streckschwingung vorgenommen. Genauso lassen sich auch die verbleibenden Koordinaten den Normalschwingungen des Systems (siehe z.B. [4, 9, 15, 19]) zuordnen (vgl. Tab. 3.3). Auf diese Weise führt das modifizierte Koordinatensystem nicht nur zu einer Reduktion der Basis, sondern vereinfacht auch die Charakterisierung von Eigenfunktionen.

Tabelle 3.3: Korrelation zwischen dem intermolekularen Koordinatensystem zur Lösung des 6D-Schwingungseigenwertproblems sowie den Normalschwingungen des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>.

Koordinate	Symbol und	Art der Normalschwingung
$x$	$\sigma$	intermolekulare Streckschwingung
$y$	$\beta_1$	symmetrische Biegeschwingung
$z$	$\rho_1$	asymmetrische Biegeschwingung
$\theta$	$\rho_2$	asymmetrische Knickschwingung
$\phi$	$\beta_2$	symmetrische Knickschwingung
$\chi$	$\tau$	Torsionsschwingung

Indem nun Knotenflächen gesucht werden, können Pseudo-Quantenzahlen<sup>12</sup> vergeben werden. Ein Knoten senkrecht zur  $x$ -Achse entspricht so z.B. einem Quant in der intermolekularen Streckschwingung  $\sigma$ . Erschwerend kommt jedoch hinzu, dass aufgrund der komplexwertigen Basis nur das Betragsquadrat  $|\Psi(x, y, z, \theta, \phi, \chi)|^2$  der Wellenfunktion (die Wahrscheinlichkeitsdichte) betrachtet werden kann, sodass sich Knoten nicht mehr durch einen Vorzeichenwechsel, sondern nur noch durch ein Absinken der Amplitude auf Null äußern. Trotz starker Kopplung und mitunter hochangeregten Zuständen konnte auf diese Weise eine vollständige Zuordnung aller Eigenwerte erfolgen.

Für die Translationskoordinaten kommt diese Zuweisung von Pseudo-Quantenzahlen der oben erwähnten Auswahl der Basisfunktion mit höchstem Beitrag gleich (im obigen Beispiel mit einem Quant in  $\sigma$  wäre also die Harmonische-Oszillator-Funktion mit  $n_x = 1$  dominant). Für die Rotationskoordinaten ist aber eine Zuordnung der Art „ $j = 1, k = 0, m = 0$ “ nicht möglich, da durch den asymmetrischen Verlauf der potenziellen Energie als Funktion der Eulerwinkel Wellenfunktionen mit stark gemischten Beiträgen der Symmetrischen-Kreiselfunktionen auftreten. Die grafische Analyse ist somit zwingend erforderlich.

Zum Schluss noch eine Anmerkung: die grafische Auftragung ist selbstverständlich

---

<sup>12</sup>Aufgrund der potenziellen Energie als externe Störung für das ansonsten frei translatierende und rotierende Teilchen kann es sich nicht um „echte“ Quantenzahlen handeln.

auch mit symmetrischen Wellenfunktionen möglich, es wurde aber auf Seite 38 darauf hingewiesen, dass dies im Fall des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> zu einer *schwierigeren* Auswertung führte. Dies ist folgendermaßen zu begründen: Durch die Wahl der symmetrisierten Quadraturpunkte fehlt die Information über die Wellenfunktion am Ort der Symmetrieebene. Für ungerade Funktionen ist dieser Wert Null und kann künstlich hinzugefügt werden, für die geraden Funktionen ist der Wert aber unbekannt. Dies führte dazu, dass das Auffinden von Knotenflächen schwieriger war als im unsymmetrischen Fall.

### 3.4.2 Spezielle Merkmale der Filter-Diagonalisierung

Da mit Hilfe der Filter-Diagonalisierung die eigentlichen Ergebnisse dieser Arbeit erhalten werden konnten, werden nun noch einige Besonderheiten dieser Methode etwas genauer beschrieben:

Die Filter-Diagonalisierung besitzt zahlreiche Parameter, die in Bezug auf die Konvergenz und damit Verlässlichkeit der Eigenwerte und -vektoren geprüft werden müssen. Also solche seien insbesondere die Zahl der Chebychev-Vektoren (also die Dauer der Wellenpaket-Propagation), die Anzahl der generierten *window basis functions* sowie die Lage der Filter-Energien  $E_l$  zu nennen. Die Eigenwerte, welche die Filter-Diagonalisierung liefert, sind abhängig von der Wahl des Start-Wellenpaketes. Ist der Beitrag einer Eigenfunktion zu diesem Startzustand sehr klein, so können lange Propagationszeiten erforderlich sein, um den entsprechenden Eigenwert zu erhalten. Die Zahl der Basisfunktionen legt auch die Anzahl der berechneten Eigenwerte fest *und kann größer sein als die tatsächlich vorhandene*. Dies ist unter anderem durch die Möglichkeit linearer Abhängigkeiten bedingt, die ggf. auch durch die *singular value decomposition* nicht vollständig beseitigt werden kann, sodass es zum Auftreten künstlicher Eigenwerte kommen kann. Folgendes Rezept hat sich bei der Bewertung von Eigenwerten bewährt:

Zunächst wird die Propagation für eine bestimmte Zahl an Schritten durchgeführt. Durch Definition von  $L$  Filterenergien, die äquidistant auf ein Energiefenster  $E_{min} \dots E_{max}$  verteilt sind, können gemäß Glg. 3.108  $L$  Basisfunktionen generiert werden. Nachdem die Matrix des Hamilton-Operators sowie die Überlapp-Matrix berechnet und das allgemeine Eigenwertproblem gelöst wurde, stehen *maximal*  $L$  Eigenwerte zur Verfügung. Von diesen Eigenwerten sollten nur diejenigen als zuverlässig gelten, die im Zentrum des Energiefensters liegen. Eigenwerte am Rand werden verworfen (vgl. [183, 184]). Im zweiten Schritt wird nun ein neues Energiefenster definiert, welches z.T. mit dem ersten überlappt. Die hiermit erhaltenen Eigenwerte können mit denen aus Schritt 1 verglichen werden. Nur identische Eigenwerte sollten als „echt“ angesehen werden. Durch Wiederholung dieser Prozedur – auch unter Verwendung einer unterschiedlichen Zahl an Filterenergien und damit Basisfunktionen – kann ein Satz

vertrauenswürdiger Eigenwerte erhalten werden. Es sei nochmals betont, dass die verschiedenen Schritte nur *eine* Propagation erfordern. Die Lösung des Eigenwertproblems in der *window basis* gelingt aufgrund der kleinen Zahl an Basisfunktionen sehr schnell und ist damit kein rechenzeitbestimmender Prozess.

Um zu gewährleisten, dass keine Eigenwerte „übersehen“ wurden, ist eine längere Propagation erforderlich. Bei geeigneter Speicherung der Daten kann aber die zuerst absolvierte Propagation *fortgesetzt* werden, sodass keine neue Rechnung notwendig ist. Hierbei handelt es sich um einen wesentlichen Vorteil der Filter-Diagonalisierung.

Erst nachdem die Konvergenz aller interessierenden Eigenwerte bestätigt wurde, sollte eine Berechnung der zugehörigen Eigenvektoren erfolgen, da dieser Schritt sehr rechenzeit- und speicherintensiv ist. Meist lassen sich nur wenige Eigenvektoren gleichzeitig berechnen, sodass insgesamt eine mehrfache Wiederholung der Propagation durchgeführt werden muss. Mit Hilfe der schließlich vorliegenden Eigenvektoren lässt sich dann natürlich eine endgültige Bewertung der Konvergenz über die Berechnung von Vektor-Normen vornehmen.

# Teil II

## Ergebnisse



# Kapitel 4

## Programmbeschreibung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm VIBAJ zur Berechnung sechsdimensional gekoppelter anharmonischer Schwingungseigenwerte von Grund auf entwickelt. Um eine hohe Ausführungsgeschwindigkeit zu erreichen, nachträgliche Modifikationen zu vereinfachen und vorhandene optimierte Bibliotheken<sup>1</sup> ausnutzen zu können, wurde das Programm vollständig in FORTRAN90 implementiert. Die Programmstruktur ist modular aufgebaut und somit leicht zu erweitern. Insgesamt wurde darauf geachtet, das Programm so allgemein wie möglich zu halten, um eine breite Anwendbarkeit zu gewährleisten. Zwar wurde das Programm für die Lösung des 6D-Schwingungseigenwertproblems, das in Kap. 3.3 ausführlich beschrieben ist, optimiert, es bietet aber zusätzlich die Möglichkeit, Probleme mit verschiedener Zahl an Freiheitsgraden zu lösen. Eine kurze Übersicht über die Fähigkeiten von VIBAJ ist in Tab. 4.1 zu finden.

Zur Berechnung mehrdimensionaler Systeme wurde folgendes Konzept verwendet: Gemäß den Ausführungen in Kap. 3.3 lässt sich der modifizierte Hamilton-Operator (kinetische Energie) in vier Blöcke der Koordinaten  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , und  $(\theta, \phi, \chi)$  separieren. Dies wurde im Programm so realisiert, dass der Hamilton-Operator ebenfalls in „Basis-Hamilton-Operatoren“ ausgedrückt wird, also in drei 1D-Oszillatoren sowie einem 3D-Rotor. Auf diese Weise gelang es, eine *von der Zahl der Freiheitsgrade unabhängige* Programmierung vorzunehmen, da die Basis-Hamilton-Operatoren in beliebiger Weise kombiniert werden können. Zur Berechnung von z.B. fünfdimensionaler Kopplung (vgl. Kap. 5.2) werden so zwei 1D-Oszillatoren und ein 3D-Rotor verwendet. Es ist ferner keine maximale Zahl der Freiheitsgrade vorgegeben; Beschränkungen ergeben sich lediglich durch den zur Verfügung stehenden Speicher sowie die Rechenzeit. Testrechnungen mit acht 1D-Oszillatoren konnten erfolgreich durchgeführt werden.

Als Basisfunktionen wurden die für die Hamilton-Operatoren gängigen Funktionen sowohl in FBR als auch DVR integriert, sodass eine Anwendbarkeit auf eine Vielzahl

---

<sup>1</sup>Das Programm verwendet u.a. die BLAS- und LAPACK-Routinen [196,197].

Tabelle 4.1: Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten von VIBAJ

Zahl der Freiheitsgrade	beliebig
Hamilton-Operator (kinetische Energie)	jede Kombination aus <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1D-Oszillator (<math>-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2}</math>)</li> <li>• 1D-Torsion (<math>-\frac{1}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2}</math>)</li> <li>• 3D-Rotation (<math>AJ_x^2 + BJ_y^2 + CJ_z^2</math>), BF oder SF</li> </ul>
Potenzielle Energie	benutzerdefinierte Potenzialfunktionen können leicht integriert werden. Enthalten sind bereits <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1D-Spline durch <i>ab initio</i>-Punkte</li> <li>• Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Potenzial</li> <li>• diverse Test-Potenziale</li> </ul>
Basisfunktionen	(in Abhängigkeit vom Hamilton-Operator) <ul style="list-style-type: none"> <li>• Harmonischer Oszillator, ggf. symmetrisiert</li> <li>• dto. in DVR</li> <li>• periodische sin/cos-Basis</li> <li>• Symmetrischer Kreisel</li> </ul>
Diagonalisierung	je nach Größe des Problems und reellen oder komplexen Matricelementen: <ul style="list-style-type: none"> <li>• direkte Diagonalisierung</li> <li>• <i>Thick Restart Lanczos</i></li> <li>• <i>Implicitly Restarted Arnoldi</i>, ggf. mit spektraler Transformation</li> <li>• Filter-Diagonalisierung</li> </ul>
Auswertung	(nur falls Eigenvektoren berechnet wurden) <ul style="list-style-type: none"> <li>• Berechnung von (Schnitten durch) <math> \Psi(\vec{x}) ^2</math></li> <li>• Berechnung von Erwartungswerten <math>\langle x \rangle</math> etc.</li> </ul>

von Problemstellungen möglich ist. Falls die Verwendung eines modifizierten Hamilton-Operators (z.B. mit Kreuztermen) oder anderer Basisfunktionen erforderlich ist, so müssen nur Änderungen in den entsprechenden Modulen vorgenommen werden, die generelle Programmstruktur bleibt unangetastet.

In den meisten Fällen muss jedoch lediglich die Potenzialfunktion des zu untersuchenden Systems eingefügt werden. Neben einigen Test-Potenzialen mit analytischen Lösungen sowie einer 1D-Spline-Routine zur Interpolation von *ab initio*-Punkten (vgl. Kap. 6) ist z.Z. die Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Potenzialfunktion gemäß Kap. 5 enthalten. Eine Implementierung der Potenzialfunktion kann umgangen werden, falls die potenzielle Energie – z.B. über eine externe Routine – in geeignetem Format zur Verfügung steht.

Je nach Problemstellung können verschiedene Diagonalisierungs-Algorithmen verwendet werden. Zur Charakterisierung der schließlich erhaltenen Eigenwerte und -vektoren können die grafische Auswertung der Eigenfunktionen sowie die Berechnung von Erwartungswerten herangezogen werden.

Sämtliche Programmteile wurden intensiv gegen analytische oder numerische Lösungen (z.B. bei Integrationen, Transformationen o.Ä.) getestet. Sofern für ein Problem mehrere Varianten vorhanden sind, wurden diese miteinander verglichen (z.B. DVR vs. FBR, Diagonalisierungsroutinen). Zudem wurde das Programm mit unterschiedlichen Compilern übersetzt (MIPSpro F90, Portland Group F90, Intel Fortran Compiler) und läuft auf verschiedenen Plattformen (SGI, Linux).

Im Folgenden wird die Programmstruktur sowie die Funktionsweise einiger Module sowie Hilfsprogramme kurz vorgestellt. Ausführlichere Informationen sind den Kommentaren im Quelltext zu entnehmen. Eine Beispiel-Eingabedatei, die Referenz über alle verwendeten Parameter sowie die Durchführung einer Beispiel-Rechnung sind in Anhang B zu finden.

## 4.1 Struktur des Programms

Das Programm VIBAJ liegt in zwei unterschiedlichen Versionen vor. Die erste Variante besitzt die oben erwähnten Fähigkeiten und dient sowohl als Grundlage für Erweiterungen und Tests als auch für allgemeine Problemstellungen mit kleiner Zahl an Freiheitsgraden. Es wurde darauf geachtet, dem Problem angepasste, strukturierte Datentypen sowie eine angemessene Zahl an Sicherheitsabfragen etc. zu verwenden. Prinzipiell sind auch sechsdimensionale Rechnungen möglich, allerdings wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse mit einer zweiten Version erhalten. Diese Variante implementiert „nur“ das hier vorliegende Schwingungseigenwertproblem in 4D, 5D und 6D und erlaubt z.B. keine Auswahl der Basisfunktionen mehr. Aufgrund des sehr hohen Rechenaufwandes (vgl. Kap. 5.2) wurde das Programm in Bezug auf Speicherbedarf und Rechenzeit optimiert. Zahlreiche, formal überflüssige Rechenschritte, Da-

tenstrukturen und Sicherheitsabfragen, die in Version 1 eine allgemeine Anwendbarkeit garantieren, wurden entfernt bzw. auf effiziente Vektor-Operationen reduziert. Zudem werden sämtliche Parameter direkt in den Quelltext übernommen, sodass vom Compiler vorgenommene Optimierungen besser ausgenutzt werden können. Das bedeutet, dass das Programm nun für *jeden* geänderten Parameter, also auch z.B. für eine andere Zahl an Basisfunktionen, neu übersetzt werden muss. Durch die Verwendung von Präprozessor-Anweisungen sowie Hilfsprogrammen/-skripten erfordert dies jedoch nur minimale Intervention vom Benutzer. Mit Version 2 konnte eine um ca. 50% reduzierte Rechenzeit erreicht werden.

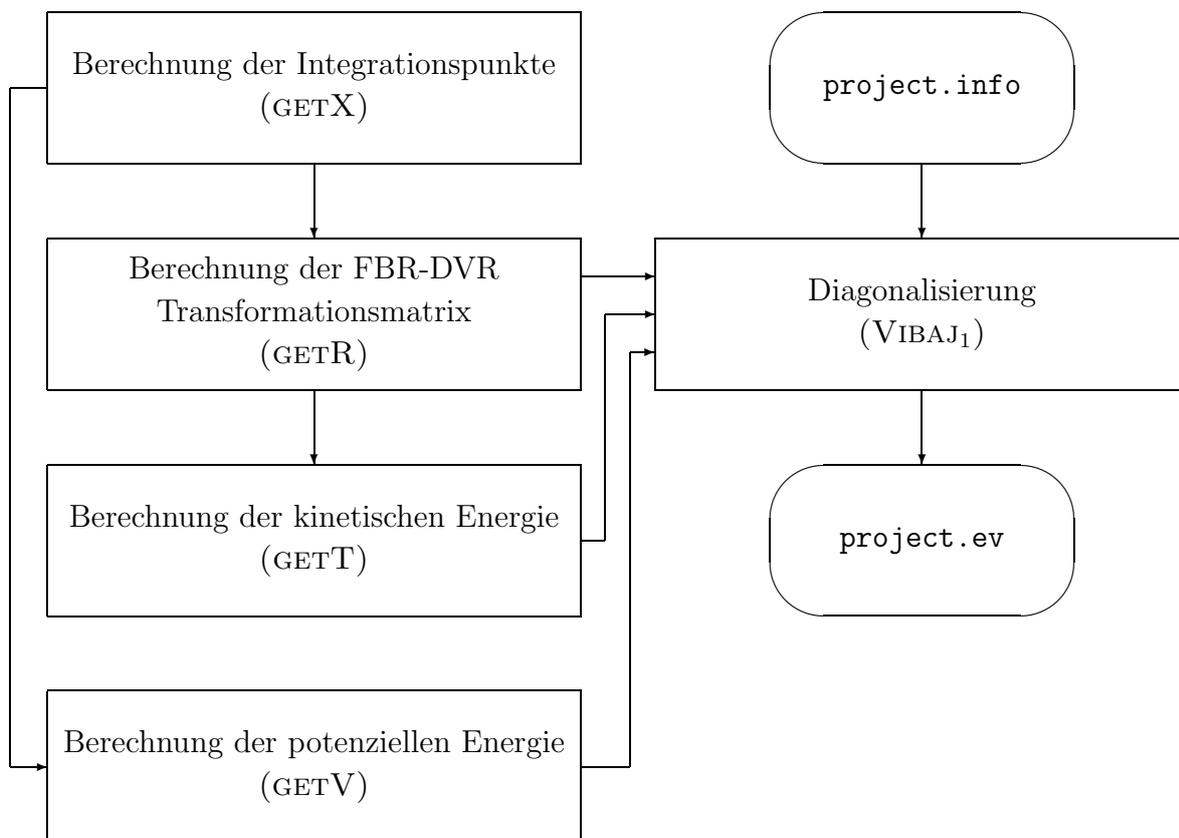


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau von VIBAJ<sub>1</sub>, siehe Text.

Abb. 4.1 zeigt schematisch die Struktur der Variante 1: Ausgehend von einer Eingabedatei `project.info` erzeugt das Modul GETX zunächst die für die numerische Integration erforderlichen Abszissen und Gewichte, die in der Datei `project.x` gespeichert werden. Der hierfür verwendete Algorithmus stammt aus Referenzen [137, 198]. Falls erforderlich, so berechnet das Modul GETR nun die Matrizen für die FBR-DVR Transformation und speichert diese in `project.R`. Mit Hilfe von GETT werden die (Teil-)Matrizen kinetischer Energie berechnet, bei Bedarf in die DVR transformiert

und in `project.T` abgelegt. Zuletzt ist noch die Berechnung der potenziellen Energie – `project.V` – erforderlich, wofür das Modul `GETV` herangezogen wird. Aus den nun vorliegenden Daten kann das Hauptprogramm `VIBAJ1` die Eigenwerte und -vektoren ermitteln. `VIBAJ1` besteht also im Wesentlichen aus den Diagonalisierungsroutinen, welche auf den im Theorieteil beschriebenen Matrix-Vektor-Produkten beruhen. Neben der eigenständig programmierten Filter-Diagonalisierung sind der *Thick Restart Lanczos* Algorithmus für reelle Eigenwertprobleme [199] sowie die *Implicitly Restarted Arnoldi* Methode [168,169,200] mit und ohne *Shift-and-Invert*<sup>2</sup> für komplexe Eigenwertprobleme enthalten. Wegen der großen Rechenzeiten wurde in alle Diagonalisierungs-Algorithmen ein geeignetes *Checkpointing*-Verfahren integriert, das einen Neustart basierend auf Zwischenergebnissen erlaubt. Als Ergebnis liefert `VIBAJ1` die Datei `project.ev`, welche die Eigenwerte und ggf. -vektoren enthält und für die diversen Auswertungsprogramme benötigt wird. Die Datei `project.log` wird von allen Programmen zur Ausgabe von Statusmeldungen und „lesbaren“ Ergebnissen benutzt.

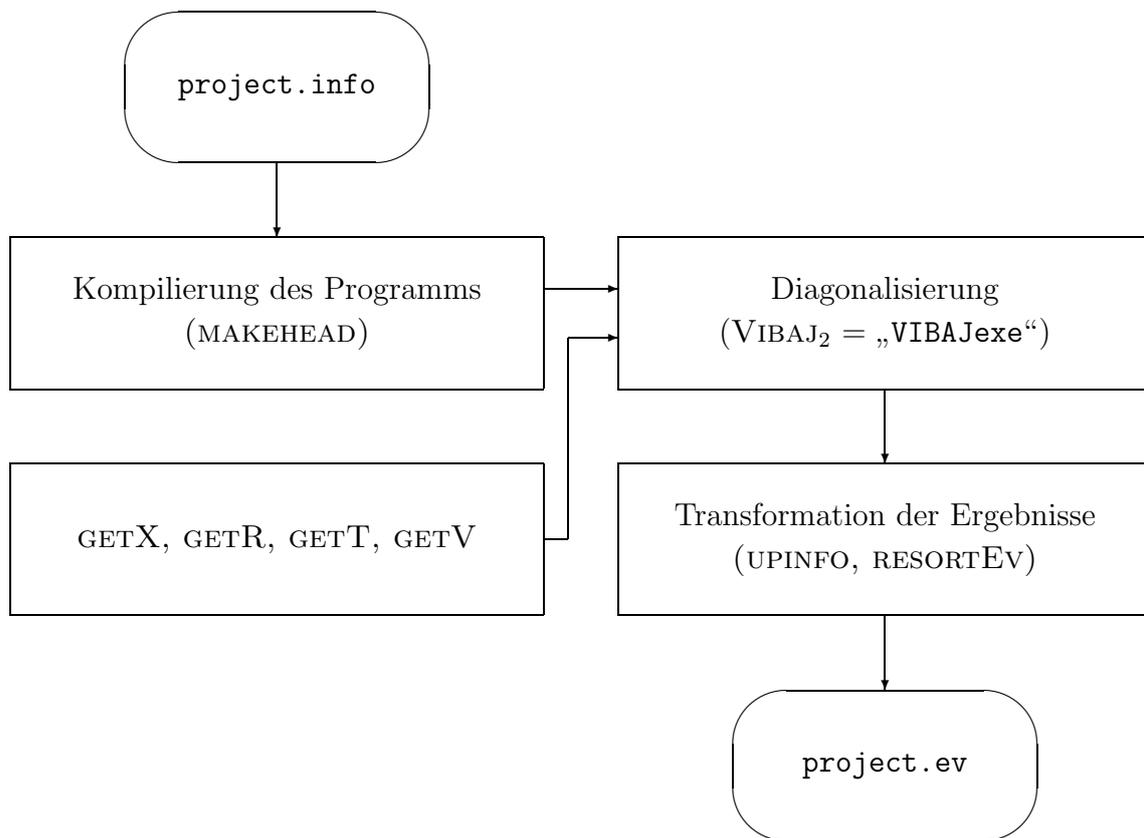


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau von `VIBAJ2` unter Verwendung der Arnoldi-Methode, siehe Text.

<sup>2</sup>Zur Lösung des resultierenden Gleichungssystems wird die *Quasi Minimal Residue* Methode [161–165] benutzt.

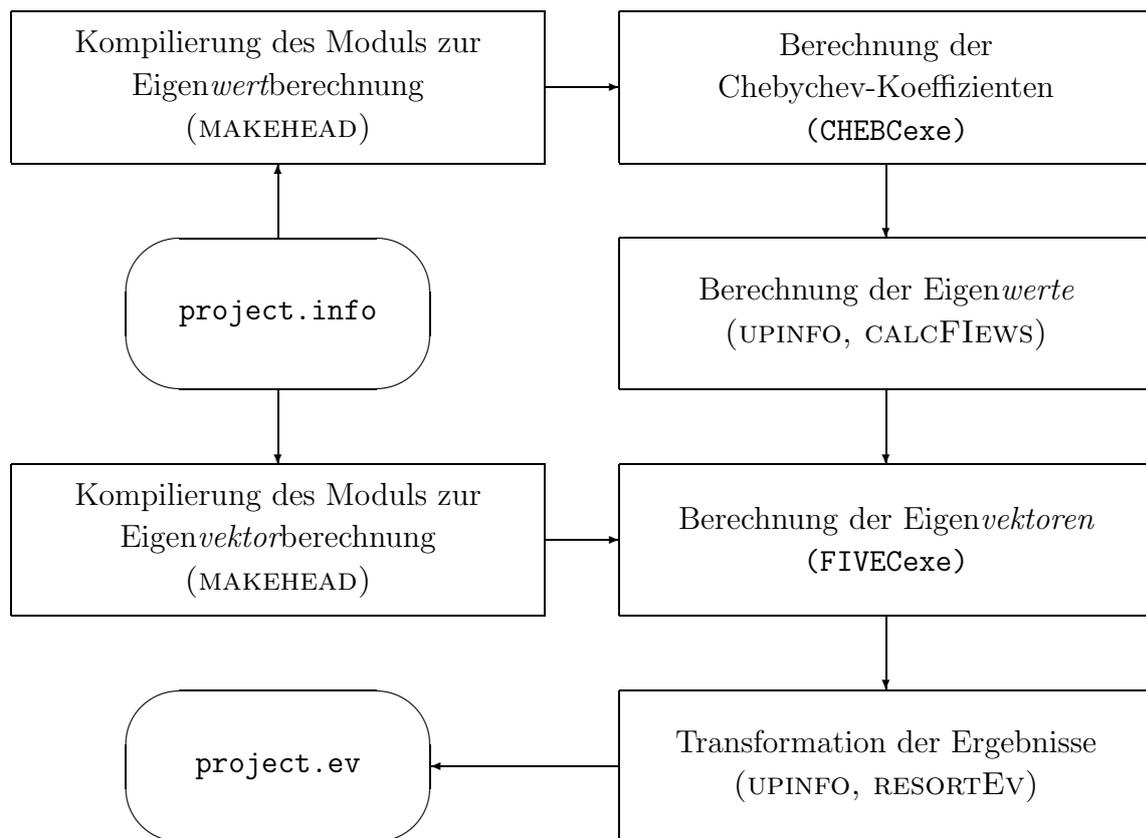


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau von VIBAJ<sub>2</sub> unter Verwendung der Filter-Diagonalisierung, siehe Text.

Die zweite Variante VIBAJ<sub>2</sub> ermöglicht eine Lösung des Schwingungseigenwertproblems entweder über die Arnoldi-Methode oder über Filter-Diagonalisierung. Im Fall der Arnoldi-Methode muss das Programm VIBAJ<sub>2</sub> gemäß Abb. 4.2 kompiliert und ausgeführt werden: Zunächst erzeugt das Modul MAKEHEAD ausgehend von `project.info` eine Liste von Präprozessor-Anweisungen, die zur Kompilierung von `project.VIBAJexe` herangezogen werden. Nach Ausführung dieses Programms müssen noch die Module UPINFO und RESORTEV aufgerufen werden, welche die Ergebnisse der Version 2 in die übliche Form `project.ev` überführen.

Im Fall der Filter-Diagonalisierung ergeben sich mehrere Anwendungsmöglichkeiten, sodass VIBAJ<sub>2</sub> in Teilprogramme aufgeteilt wurde. Gemäß Abb. 4.3 wird über einen Aufruf von MAKEHEAD zunächst das Programm `project.CHEBCexe` generiert. Dieses Modul berechnet und speichert die Chebychev-Koeffizienten über eine entsprechende Rekursion. Nach einem Aufruf von UPINFO können über CALCFIIEWS direkt Eigenwerte in verschiedenen Energiefenstern berechnet werden. Die Ermittlung von Eigenvektoren erfordert eine zweite Durchführung der Propagation. Dazu erzeugt MAKEHEAD nun ein weiteres Modul `project.FIVECexe`. Nach Ausführung dieses Programms sowie von

UPINFO und RESORTEV liegen die Eigenvektoren in `project.ev` vor. Während die erste Propagation zur Berechnung von Eigenwerten nur einmal erforderlich ist, muss die zweite Propagation für Eigenvektoren in verschiedenen Energiefenstern wiederholt durchgeführt werden und stellt damit den aufwändigsten Programmteil dar.

## 4.2 Hilfsprogramme

Zur Reduktion des Speicherbedarfs werden alle Informationen (z.B. `project.ev`) zunächst binär gespeichert. Um eine plattformunabhängige Archivierung der Ergebnisse zu ermöglichen, konvertiert das Programm BIN2FORM die binären Daten in ein (viel größeres) ASCII-Format. Die komplementäre Arbeit wird vom Programm FORM2BIN übernommen.

Die grafische Auswertung von Eigenfunktionen erfolgt mittels PLOTWAVF. Dieses Programm liest einen Eigenvektor aus `project.ev` ein und erzeugt je nach Bedarf einen Schnitt bzw. eine ganze Serie von Schnitten durch  $|\Psi(\vec{x})|^2$  entlang ausgesuchter Koordinaten. Diese werden in einem Format gespeichert, das direkt die Visualisierung mit GNUPLOT [201] erlaubt. Ein analog aufgebautes Programm PLOTPOTF ermöglicht die Darstellung der Potenzialfunktion.

Neben der grafischen Analyse sind auch folgende Auswertungen möglich: Mit Hilfe von GETLEADC werden die Koeffizienten mit den größten Beiträgen zur Wellenfunktion ermittelt, wodurch zumindest im Fall schwach gekoppelter Systeme eine Voruntersuchung stattfinden kann. Das Modul GETEXPTX berechnet die Erwartungswerte  $\langle \Psi(\vec{x}) | x | \Psi(\vec{x}) \rangle$  über alle Koordinaten und liefert somit ein Maß für die mittlere Struktur eines Schwingungszustandes.

Zum Schluss seien noch einige Hilfsprogramme zur Bestimmung von Geometrien genannt. Diese Programme sind auf das System Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> zugeschnitten: Das Modul CONVSTFOO dient zur Erzeugung einer Referenzstruktur, die gemäß Kap. 3.3.1 zur Definition der Eulerwinkel erforderlich ist. Ausgehend von kartesischen Koordinaten des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Donor-Minimums werden die Monomerschwerpunkte auf einen gemeinsamen Koordinatenursprung transformiert und entsprechend der gewünschten Definition der Eulerwinkel orientiert (vgl. Abb. 3.5). Indem VIBAJ diese Referenzstruktur übergeben wird, können von nun an *Relativ*-Auslenkungen vorgenommen werden, wodurch die eigentliche Programmstruktur vom System unabhängig bleibt. Die Module SHOWGEO und MOVEGEO erzeugen ausgehend von dem im Programm verwendeten relativen Auslenkungen einzelne bzw. Serien von kartesischen Koordinaten zur Visualisierung der korrespondierenden Cluster-Geometrie.



# Kapitel 5

## Sechsdimensionale intermolekulare Schwingungskopplung: Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>

Die Berechnung von sechsdimensional gekoppelten Schwingungseigenwerten des binären Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters ist aus mehreren Gründen von Bedeutung. Neben der Tatsache, dass dieses System zunächst als Testbeispiel des in dieser Arbeit entwickelten Programms dient, stellt es den einfachsten Vertreter einer ganzen Reihe von wasserstoffbrückegebundenen Spezies Aromat(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> dar. Diese werden als Modellsubstanzen für die Mikrosolvatation aromatischer Verbindungen angesehen, die anhand der intermolekularen Schwingungsbewegungen des Systems detailliert untersucht werden kann.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll eine vollständige Interpretation des niederfrequenten, intermolekularen Teils ( $< 200 \text{ cm}^{-1}$ ) der Schwingungsspektren des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> im S<sub>0</sub>-Zustand erfolgen [17]. Obwohl die entsprechenden experimentellen Daten bereits seit einiger Zeit vorliegen, gelang bisher keine eindeutige Zuordnung aller Schwingungsbanden. Als Gründe hierfür seien Anharmonizitäten und ausgeprägte Kopplungen zu nennen. Auch werden Torsionsaufspaltungen beobachtet, die zu unerwarteten Reihenfolgen von Schwingungsbanden führen. Vorangehende ein- bis dreidimensionale Berechnungen der intermolekularen Schwingungsfrequenzen konnten nur teilweise eine Zuordnung ermöglichen und besaßen aufgrund der vorgenommenen Näherungen keine ausreichende Qualität [4,6,9,14,15,19]. Neben den Schwingungsfrequenzen können nun auch die angesprochenen Torsions- bzw. Tunnelaufspaltungen untersucht und Rückschlüsse auf (Rotations-)Barrieren gezogen werden. Ferner ist die Berechnung einer schwingungsgemittelten r<sub>0</sub>-Struktur des Systems möglich.

Zusätzlich zu den experimentellen Schwingungsfrequenzen des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> stehen auch entsprechende Daten der deuterierten Isotopomere d<sub>1</sub>-Phenol(D<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> und d<sub>1</sub>-Phenol(HOD)<sub>1</sub> zur Verfügung, die ebenfalls zu interpretieren sind. Aufgrund der großen

Zahl experimenteller Ergebnisse kann die 6D-Schwingungsanalyse nun zur Bewertung der Qualität der verwendeten Potenzialhyperfläche herangezogen werden. Diese Arbeit liefert also auch einen Beitrag zur Entwicklung bzw. Erweiterung eines Phenol-Wasser-Paarpotenzials, welches neben der Simulation von Schwingungsspektren auch zur Untersuchung von Flüssigkeitsmerkmalen interessant sein kann.

Die Berechnung der sechsdimensionalen Schwingungskopplung des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> unterscheidet sich von den bisher veröffentlichten Untersuchungen an anderen binären Clustern [47–51] durch das Fehlen hoher Symmetrie. Schon allein hierdurch ist die Möglichkeit zu ausgeprägteren Kopplungen gegeben. Besondere Auswirkungen hat dies aber auf den Rechenaufwand zur Lösung und Auswertung des Schwingungseigenwertproblems. Die hier erforderliche Basis ist so um etwa eine Größenordnung größer als in vergleichbaren Systemen. Entsprechende Ausführungen wurden bereits im Teil über theoretische Grundlagen gemacht, eine Übersicht über den tatsächlichen Rechenbedarf findet sich im Abschnitt 5.2. Nun wird zunächst die Potenzialfunktion des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> näher erläutert, bevor eine Übersicht über die systematische Berechnung der Schwingungsfrequenzen gegeben wird. Dort wird ebenfalls die (grafische) Auswertung und die damit verbundenen Erkenntnisse über Struktur und Kopplungen vorgestellt. Im Anschluss folgen die Ergebnisse für die verschiedenen Isotomere und eine Interpretation der zugehörigen Schwingungsspektren.

## 5.1 Potenzialfunktion

In dieser Arbeit wird das extEMP-Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Paarpotenzial verwendet [22]. Neben diesem Artikel ist eine Beschreibung der Form der Potenzialfunktion bereits in Ref. [19] enthalten. Zusammengefasst besteht sie aus paarweise additiven Termen für die Coulomb-Wechselwirkung (Partiellladungen), einer exponentiellen Repulsion sowie einem  $C_6/r^6$ -Dispersionsterm und einem nicht-additiven Beitrag der Induktions-Wechselwirkung. Die hierfür erforderlichen Parameter wurden auf der Seite des H<sub>2</sub>O vom EMP Wasser-Wasser-Potenzial nach Ref. [202] übernommen. Die Parameter des Phenols wurden durch einen Fit der empirischen Potenzialfunktion an einen Satz von ca. 150 *ab initio*-Rechnungen erhalten. Zu diesem Zweck wurden die starr gehaltenen Monomere (es wurden die experimentellen Geometrien verwendet) in unterschiedlicher relativer Orientierung angeordnet und Einzelpunktrechnungen auf HF/cc-pVTZ Niveau durchgeführt. Für den Beitrag der Dispersions-Wechselwirkung erfolgte eine getrennte Anpassung an einige wenige MP2/cc-pVDZ Energien, eine BSSE-Korrektur wurde nicht vorgenommen. Die resultierende Potenzialfunktion, die als „extEMP-v1“ bezeichnet werden soll, wurde bereits erfolgreich zur Berechnung von Strukturen und O–H-Streckschwingungsfrequenzen von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>,  $n = 1 - 7$ , eingesetzt [22] und wurde in Zusammenarbeit mit A. Lüchow (Universität Düsseldorf) entwickelt.

Abb. 5.1 zeigt exemplarisch das Höhenliniendiagramm der Potenzialfunktion als Schnitt entlang der Koordinaten  $\phi$  und  $\chi$ . Das Doppelminimum-Potenzial entlang  $\chi$  ( $\chi$  korreliert mit der Normalkoordinate  $\tau$ , vgl. Tab. 3.3 auf Seite 64) ist verantwortlich für eine Torsionsaufspaltung aller Eigenwerte. In dem hier verwendeten Koordinatensystem sind die beiden Minima beim gleichen Wert für  $\phi$  gelegen (ca.  $150^\circ$ ). Der Pfad über die Torsionsbarriere (ca.  $210\text{ cm}^{-1}$ ) verläuft jedoch nicht entlang dieses konstanten Wertes in  $\phi$ , sondern leicht gekrümmt. Hieran ist bereits die Möglichkeit zur Schwingungskopplung der beteiligten Moden zu erkennen. Die eingezeichneten Energiewerte beinhalten eine zusätzliche Energie-Verschiebung um  $3000\text{ cm}^{-1}$ , weil das Programm VIBAJ positive Potenzialwerte erfordert. Das (globale) Minimum und damit die Bindungsenergie des Systems liegt bei  $-2388\text{ cm}^{-1}$ .

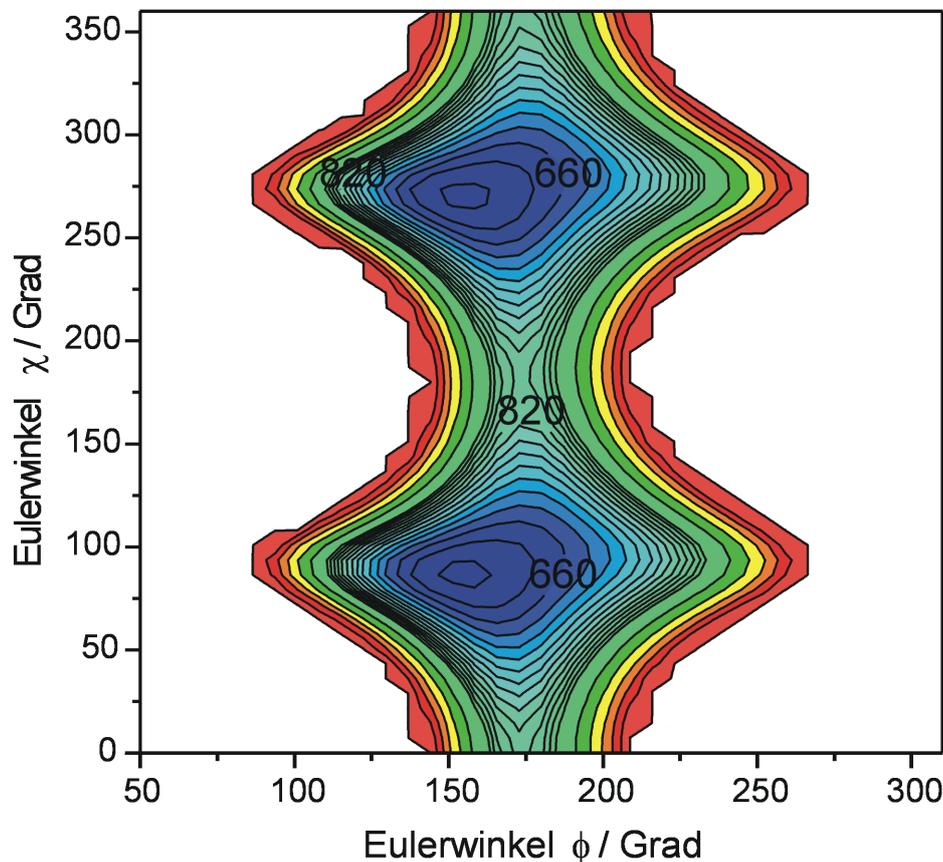


Abbildung 5.1: Schnitt durch die extEMP-v1 Potenzialfunktion. Dargestellt sind die Koordinaten  $\phi$  ( $\beta_2$ ) und  $\chi$  ( $\tau$ ); die verbleibenden Koordinaten wurden auf den Wert der Minimumstruktur gesetzt. Deutlich zu erkennen ist das Doppelminimum-Potenzial in  $\tau$ , das zu einer Torsionsaufspaltung der Eigenwerte führt. Höhenlinienangaben in  $\text{cm}^{-1}$  (im Zentrum: eine Linie =  $20\text{ cm}^{-1}$ , außen: eine Linie =  $100\text{ cm}^{-1}$ ).

## 5.2 Systematische Untersuchung der Schwingungskopplung

Bedingt durch den extrem hohen Rechenaufwand kann die Berechnung von Schwingungseigenwerten nicht direkt mit einer volldimensionalen Analyse beginnen. Aufgrund der hohen Zahl an Parametern und Optionen, insbesondere im Bereich der Basisfunktionen und der Diagonalisierungsroutine, müssen zunächst Voruntersuchungen durchgeführt werden, um Erfahrungen über geeignete Werte zu sammeln und somit die eigentliche sechsdimensionale Rechnung so kostengünstig wie möglich zu halten. Zu diesem Zweck wurden die sechs Schwingungsfreiheitsgrade in diverse Unterräume unterteilt, indem einzelne Schwingungsmoden aus der Rechnung genommen wurden. Auf diese Weise ergaben sich 3D-, 4D und 5D-Schwingungsprobleme: Die Untersuchung der drei Rotationen getrennt von den Translationen (bzw. umgekehrt) diente zunächst nur als Test des Programms. Vierdimensionale Rechnungen wurden durchgeführt, indem eine ausgewählte Translationskoordinate mit den drei Rotationsfreiheitsgraden kombiniert wurde. Ein 5D-Unterraum ergab sich dann durch Zunahme einer weiteren Translationskoordinate. Sämtliche Permutationen wurden getestet.

Aufgrund der Tatsache, dass die niedrig-dimensionalen Rechnungen deutlich weniger Rechenaufwand erfordern, konnten zahlreiche Optionen ausgetestet werden. So wurden ausgedehnte Konvergenztests in Bezug auf die Größe der Basis und die Zahl von Integrationspunkten durchgeführt sowie Erfahrungen mit geeigneten Parametern für die (Filter-)Diagonalisierung gesammelt. Die (grafische) Auswertung von Eigenfunktionen konnte an einfacheren Beispielen geübt und Informationen über aussagekräftige Schnittebenen erhalten werden. Im Hinblick auf die Verbesserung der Potenzialfunktion konnten Testrechnungen mit unterschiedlichen Skalierungsfaktoren absolviert werden (Kap. 5.3). Zu guter Letzt dienten vier- und fünfdimensionale Schwingungsprobleme zur Verifikation des modifizierten Hamilton-Operators und des Einflusses der Orientierung des Koordinatensystems, da die analogen Rechnungen in voller Dimension zu aufwändig waren. Allen diesen Rechnungen kam die modulare Struktur von VIBAJ zugute, da die von der Dimension unabhängige Programmierung keine Entwicklung von eigenen 4D- und 5D-Programmen erforderte.

Die Berechnung der Reihe 4D–5D–6D ermöglichte nicht nur eine Optimierung der verwendeten Parameter, sondern dient ebenso zur Untersuchung der Schwingungskopplung: Durch den direkten Vergleich von Schwingungsfrequenzen mit unterschiedlicher Zahl von Freiheitsgraden können Rückschlüsse auf das Ausmaß der Kopplung gezogen und Aussagen über die Notwendigkeit einer ausgesuchten Schwingung zur Interpretation der experimentellen Daten getroffen werden.

Im Folgenden werden Parameter, Rechenaufwand und Ergebnisse der unterschiedlichen Räume unter Verwendung der extEMP-v1 Potenzialfunktion für das nicht-deuterierte Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> vorgestellt.

### 5.2.1 4D-Schwingungsanalyse

Es wurden vierdimensionale Rechnungen in den Unterräumen  $(\sigma, \tau, \beta_2, \rho_2)$ ,  $(\beta_1, \tau, \beta_2, \rho_2)$  und  $(\rho_1, \tau, \beta_2, \rho_2)$  durchgeführt, die fortan als „4DX“, „4DY“ und „4DZ“ bezeichnet werden.

#### Parameter, Konvergenz und Rechenaufwand

In einem ersten Schritt wurden geeignete Parameter für die Basisfunktionen gesucht. Hierzu wurden ausführliche Konvergenztests durchgeführt. Es ergaben sich schließlich drei Sätze an Parametern, die als „große“, „mittlere“ und „kleine“ Basis bezeichnet werden sollen. Die große Basis umfasst im vierdimensionalen Fall 61425 Basisfunktionen, die Integration erfolgt über ein Raster von 653184 Punkten. Die mittlere (kleine) Basis beinhaltet 37191 (12597) Basisfunktionen, verteilt auf 101871 (33813) Integrationspunkte. Sämtliche Parameter sind in Anhang C zusammengefasst. Als Besonderheit sei angemerkt, dass die Rotationsbasis *nicht* durch Beschränkung der Parameter  $k_{max}$  und  $m_{max}$  verkleinert wurde, da hierbei größere Abweichungen einiger Eigenwerte beobachtet wurden.

Die große Basis lieferte Eigenwerte, die durch Hinzunahme weiterer Basisfunktionen nicht verändert werden und bis zu  $300 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb des Schwingungsgrundzustandes auf etwa  $\pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$  konvergiert sind. Die mittlere Basis lieferte demgegenüber Abweichungen bis zu maximal  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ , im Fall der kleinen Basis wurden Fehler von bis zu  $3 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Derartig große Unterschiede treten aber ausschließlich bei sehr hohen Obertönen oder Eigenwerten  $> 200 \text{ cm}^{-1}$  auf und sind somit für die aktuelle Problemstellung nicht relevant. Aufgrund des nicht-variationellen Verhaltens der DVR wurden mit weniger Basisfunktionen auch Abweichungen in Richtung niedrigerer Eigenwerte gefunden.

Auch im Bereich der Diagonalisierungsroutine waren mehrere Optionen zu testen. Bereits die kleine Basis ist schon im vierdimensionalen Fall so groß, dass eine direkte Diagonalisierung kaum mehr durchgeführt werden kann. Im Rahmen der 4D-Schwingungsanalyse wurden Vergleiche zwischen der Filter-Diagonalisierung und der Arnoldi-Methode gezogen. Neben dem Konvergenzverhalten in Bezug auf die Zahl der Matrix-Vektor-Produkte (der geschwindigkeitsbestimmende Schritt) und die Größe der reduzierten Basis konnte der Rechenaufwand direkt verglichen werden. Zudem ermöglichte die Verwendung der Arnoldi-Methode einen Test der Implementierung der Filter-Diagonalisierung.

Die Filter-Diagonalisierung lieferte nach maximal 30000 Chebychev-Rekursionen (d.h. 30000 Matrix-Vektor-Produkten) alle Eigenwerte im untersuchten Bereich (ca. 40 Zustände bis  $300 \text{ cm}^{-1}$ ). Etwa 150 *window basis functions* wurden verwendet. Alle Eigenvektoren konnten durch eine weitere Rekursion gleichzeitig berechnet werden; die gesamte Rechenzeit betrug etwa 2 Tage (1 Proz. SGI Origin2000), ca. 50MB Arbeitsspei-

cher sind erforderlich (bei Verwendung der großen Basis). Der Arnoldi-Algorithmus benötigte für eine analoge Berechnung von nur 10 Eigenwerten mit der mittleren (!) Basis mehr als zwei Wochen Rechenzeit bei vergleichbarem Speicherbedarf. Sowohl mit als auch ohne Verwendung einer spektralen Transformation (*shift-and-invert*) waren mehrere Millionen Matrix-Vektor-Produkte erforderlich. Zwar lieferte die spektrale Transformation eine Beschleunigung des Algorithmus (ca. Faktor 2), der Rechenbedarf ist insgesamt jedoch um mehr als eine Größenordnung höher als im Fall der Filter-Diagonalisierung. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde für höherdimensionale Rechnungen ausschließlich die Filter-Diagonalisierung verwendet.

Im Rahmen vierdimensionaler Rechnungen wurde ebenfalls ein Vergleich zwischen DVR und FBR durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die (kontinuierliche) Harmonische-Oszillator-Basisfunktion als primäre Darstellung für die Translationskoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  verwendet und wie im Fall der Eulerwinkel eine DVR nur intermediär zur Berechnung der potenziellen Energie benutzt. Aufgrund der Tatsache, dass nun bei jedem Matrix-Vektor-Produkt vier Hin- und Rücktransformationen erforderlich sind, steigt der Rechenaufwand deutlich an. Als Test konnten nun jedoch mehr Integrationspunkte als Basisfunktionen verwendet werden. Es ergaben sich keine nennenswerten Abweichungen von den DVR-Ergebnissen. In einem Vergleich der Versionen 1 und 2 von VIBAJ zeigte sich, dass letztere um einen Faktor 2–4 schneller ist.

### Auswertung der Eigenvektoren

Im Sinne von Kap. 3.4 wurden die Eigenfunktionen zu allen berechneten Eigenwerten grafisch dargestellt und über Pseudo-Quantenzahlen charakterisiert. Es stellte sich heraus, dass folgende Schnitte besonders aussagekräftig sind:

$$\Psi(x, \chi) = f(x, \chi; \phi; \theta = 90^\circ) \quad (5.1)$$

$$\Psi(\phi, \chi) = f(\phi, \chi; \theta; x = 0\text{\AA}) \quad (5.2)$$

$$\Psi(\theta, \chi) = f(\theta, \chi; \phi; x = 0\text{\AA}) \quad (5.3)$$

$$\Psi(x, \phi) = f(x, \phi; \chi; \theta = 90^\circ) \quad (5.4)$$

Diese Gleichungen sind so zu verstehen, dass z.B. im Fall von  $\Psi(x, \chi)$  eine Serie von Schnitten in  $x$  und  $\chi$  für eine Reihe von Werten  $\phi$  entlang einem konstanten Wert  $\theta = 90^\circ$  berechnet und visualisiert wurden. Anstelle von  $x$  kann entsprechend  $y$  oder  $z$  stehen.

In Abb. 5.2 ist exemplarisch eine Reihe von Schnitten durch  $|\Psi(\phi, \chi)|^2$  dargestellt. Ausgewählt wurde die Wellenfunktion des Eigenwertes  $2\tau^-$  einer 4DX-Rechnung, anhand welcher nun die Zuordnung der Pseudo-Quantenzahlen erläutert werden soll. Die Darstellung der Koordinaten entspricht derjenigen in Abb. 5.1. Aufgrund des dort gezeigten Doppelminimumpotenzials ist die Wellenfunktion auf zwei Potenzialtöpfe

verteilt. Zur Bestimmung der Quantenzahlen muss die Anzahl der Knotenflächen *in einem* Topf ermittelt werden, die Torsionssymmetrie (+/−) ergibt sich aus der Tatsache, ob *zwischen* den Potenzialtöpfen eine Knotenfläche liegt. Da das Betragsquadrat der Wellenfunktion gezeigt ist, äußern sich Knotenflächen nicht durch einen Vorzeichenwechsel, sondern lediglich durch einen Abfall der Amplitude auf Null. Anhand der Darstellung maximaler Amplitude (Mitte links) erkennt man, dass die Zahl der Knotenflächen entlang  $\phi = \text{const.}$  zwei beträgt. Zusätzlich wird ein Knoten zwischen den Töpfen beobachtet, sodass eine Zuordnung  $2\tau^-$  folgt. Die Knotenebenen verlaufen nicht senkrecht zu den Koordinatenachsen, sondern sind stark gekrümmt. Dies lässt auf eine starke Kopplung des  $2\tau^-$  Eigenwertes mit der  $\beta_2$ -Mode schließen.

Bei der Auswertung aller Eigenfunktionen konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

- alle Eigenwerte konnten durch eine grafische Analyse eindeutig zugeordnet werden
- lediglich die Bestimmung der Torsionssymmetrie war in wenigen Fällen schwierig
- es liegt eine ausgeprägte Kopplung zwischen den Koordinaten  $\phi$  und  $\chi$  vor
- die Auswahl einer  $II^r$ -Darstellung und die damit verbundene Korrelation der Eulerwinkel mit den Normalmoden führt insbesondere zu einer guten Darstellbarkeit der  $\tau$ - und  $\beta_2$ -Koordinaten
- die Zuordnung als Funktion des Eulerwinkels  $\theta$  ist aufgrund der Beschränkung  $0 \dots \pi$  schwierig; da aber die entsprechenden Schwingungsbanden ( $\rho_2$ ) im Experiment nicht beobachtet werden, hat dies keine Auswirkung auf die Interpretation

### Zusammenfassung aller Daten

Die Eigenwerte und Zuordnungen der 4DX, 4DY und 4DZ-Rechnungen sind in den Tabellen 5.1, 5.2 und 5.3 zusammengefasst. Es wurden Nullpunktsenergien von ca. 338, 283 bzw. 274  $\text{cm}^{-1}$  berechnet. Die Torsionsaufspaltung des Schwingungsgrundzustandes beträgt ca. 0.5  $\text{cm}^{-1}$ . Mit Ausnahme von  $\tau$ -Moden werden weiterhin Aufspaltungen bis zu etwa 2  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, bei diesen treten jedoch Aufspaltungen von ca. 10 ( $\tau$ ), 40 ( $2\tau$ ) und 80  $\text{cm}^{-1}$  ( $3\tau$ ) auf. Sowohl der Grundton  $\sigma$  als auch  $\beta_2$  besitzt eine *umgekehrte* Aufspaltung, d.h. der  $-$ Eigenwert liegt unterhalb des entsprechenden  $+$ Zustandes. Aufgrund der grafischen Analyse der Wellenfunktion lässt sich dies auf starke Kopplungen mit den  $2\tau$ -Eigenwerten zurückführen, die in enger energetischer Nachbarschaft zu beiden Schwingungen liegen. Die Schwingungsmode  $\sigma$  zeigt beim Übergang  $\sigma \rightarrow 2\sigma$  eine leichte Anharmonizität von ca. 10  $\text{cm}^{-1}$ . Die Koordinate  $\beta_1$  zeigt sehr harmonisches Verhalten, während der Abstand der Eigenwerte in  $\rho_1$  mit steigender Quantenzahl *zunimmt*. Zwischen den verschiedenen Unterräumen treten deutliche Abweichungen

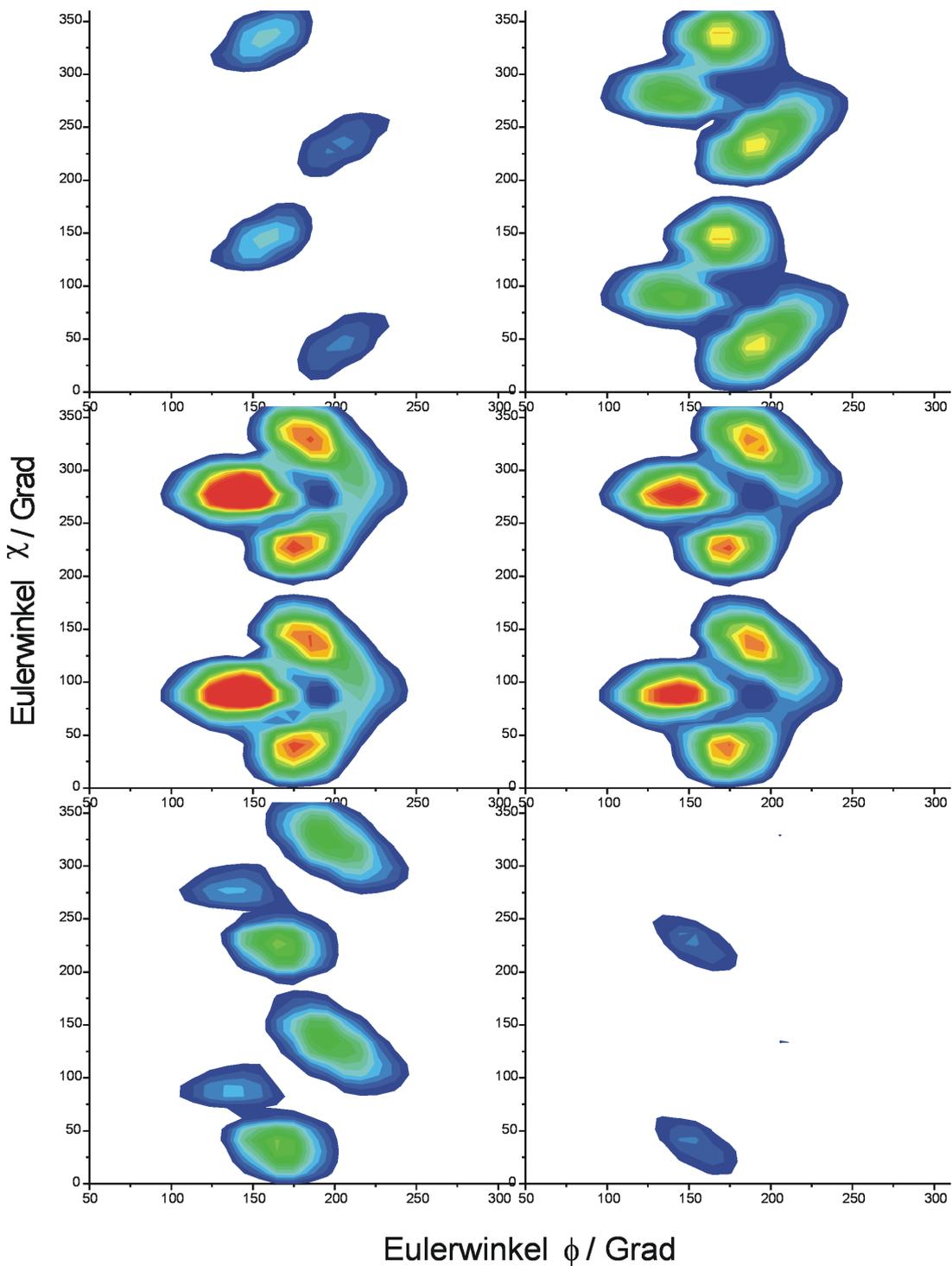


Abbildung 5.2: Serie von Wellenfunktionen  $|\Psi(\phi, \chi)|^2$  einer 4DX-Eigenfunktion. Gelesen von links nach rechts sowie oben nach unten sind Schnitte bei verschiedenen Werten von  $\theta$  zu sehen (große Amplituden sind rot dargestellt). Für weitere Erläuterungen siehe Text.

bis über  $5 \text{ cm}^{-1}$  in den Eigenwerten  $\tau$ ,  $\beta_2$  und  $\rho_2$  auf. Dies ist bereits ein deutlicher Hinweis, dass die 4D-Analyse nicht zur Berechnung von Schwingungsfrequenzen des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> ausreicht.

Tabelle 5.1: Eigenwerte (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der 4DX-Rechnung, große Basis. Zum Vergleich: das Minimum der Potenzialfunktion liegt bei  $-2388 \text{ cm}^{-1}$ . Die Charakterisierung erfolgt durch Angabe der Pseudo-Schwingungsquanten bezogen auf die Normalkoordinaten. Bei starken Kopplungen wurde nach dem deutlichsten Beitrag zugeordnet. In Einzelfällen gelang keine eindeutige Angabe der Torsionssymmetrie.

Eigenwert	relativ	$\tau$	$\beta_2$	$\sigma$	$\rho_2$	$\pm$
-2049.66	0.00	0	0	0	0	+
-2049.20	0.46	0	0	0	0	-
-1966.10	83.56	1	0	0	0	+
-1958.90	90.75	1	0	0	0	-
-1906.27	143.39	2	0	0	0	+
-1895.93	153.73	0	0	1	0	-
-1895.06	154.60	0	0	1	0	+
-1871.52	178.13	0	1	0	0	-
-1870.09	179.57	0	1	0	0	+
-1867.97	181.69	2	0	0	0	-
-1850.68	198.98	3	0	0	0	+
-1814.14	235.52	1	0	1	0	+
-1809.47	240.19	1	0	1	0	-
-1803.67	245.99	0	0	0	1	
-1801.42	248.24	0	0	0	1	
-1770.57	279.09	4	0	0	0	+
-1769.22	280.44	3	0	0	0	-
-1756.23	293.42	0	0	2	0	+
-1751.07	298.59	0	0	2	0	-
-1750.49	299.17	1	1	0	0	+
-1750.21	299.45	1	1	0	0	-

Tabelle 5.2: Eigenwerte (in cm<sup>-1</sup>) der 4DY-Rechnung (vgl. auch Tab. 5.1)

Eigenwert	relativ	$\beta_1$	$\tau$	$\beta_2$	$\rho_2$	$\pm$
-2105.24	0.00	0	0	0	0	+
-2104.74	0.50	0	0	0	0	-
-2060.36	44.88	1	0	0	0	+
-2059.56	45.68	1	0	0	0	-
-2025.00	80.23	0	1	0	0	+
-2015.87	89.37	0	1	0	0	-
-2013.98	91.26	2	0	0	0	+
-2012.82	92.41	2	0	0	0	-
-1982.41	122.83	1	1	0	0	+
-1971.49	133.75	1	1	0	0	-
-1971.27	133.96	0	2	0	0	+
-1966.25	138.98	3	0	0	0	+
-1964.82	140.42	3	0	0	0	-
-1937.80	167.44	2	1	0	0	+
-1929.24	176.00	0	2	0	0	-
-1926.58	178.65	1	2	0	0	+
-1925.31	179.93	2	1	0	0	-
-1922.69	182.54	0	0	1	0	-
-1921.84	183.40	0	0	1	0	+
-1917.58	187.66	4	0	0	0	+
-1915.79	189.45	4	0	0	0	-
-1914.27	190.96	0	3	0	0	+
-1891.65	213.58	3	1	0	0	+
-1884.10	221.13	1	2	0	0	-
-1880.44	224.80	2	2	0	0	+
-1877.88	227.36	1	0	1	0	
-1877.65	227.59	3	1	0	0	+
-1876.31	228.93	1	0	1	0	
-1868.14	237.10	5	0	0	0	+
-1866.66	238.58	1	3	0	0	+
-1865.96	239.28	5	0	0	0	-
-1859.74	245.50	0	0	0	1	+
-1854.28	250.95	0	0	0	1	-
-1844.31	260.92	4	1	0	0	+
-1837.33	267.90	2	2	0	0	-

Tabelle 5.3: Eigenwerte (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der 4DZ-Rechnung (vgl. auch Tab. 5.1)

Eigenwert	relativ	$\rho_1$	$\tau$	$\beta_2$	$\rho_2$	$\pm$
-2114.45	0.00	0	0	0	0	+
-2114.01	0.43	0	0	0	0	-
-2090.78	23.66	1	0	0	0	+
-2090.34	24.11	1	0	0	0	-
-2062.99	51.46	2	0	0	0	+
-2062.54	51.91	2	0	0	0	-
-2032.83	81.62	3	0	0	0	
-2032.38	82.07	3	0	0	0	
-2029.43	85.02	0	1	0	0	+
-2022.60	91.84	0	1	0	0	-
-2007.21	107.24	1	1	0	0	+
-2000.97	113.48	4	0	0	0	
-2000.49	113.96	4	0	0	0	
-2000.30	114.15	1	1	0	0	-
-1980.42	134.02	2	1	0	0	+
-1973.64	140.80	2	1	0	0	-
-1967.82	146.63	5	0	0	0	
-1967.35	147.10	5	0	0	0	
-1966.71	147.74	0	2	0	0	+
-1951.14	163.30	3	1	0	0	+
-1945.36	169.08	1	2	0	0	+
-1944.50	169.94	3	1	0	0	-
-1933.90	180.54	0	0	1	0	-
-1933.70	180.74	6	0	0	0	
-1933.23	181.22	6	0	0	0	
-1933.04	181.40	0	0	1	0	+
-1931.73	182.72	0	2	0	0	-
-1920.11	194.34	4	1	0	0	+
-1919.02	195.43	2	2	0	0	+
-1914.12	200.33	0	3	0	0	+
-1913.63	200.81	4	1	0	0	-
-1910.41	204.04	1	0	1	0	
-1909.35	205.09	1	0	1	0	
-1906.87	207.58	1	2	0	0	-
-1898.83	215.61	7	0	0	0	
-1898.34	216.10	7	0	0	0	

(Fortsetzung von Tabelle 5.3)

Eigenwert	relativ	$\rho_1$	$\tau$	$\beta_2$	$\rho_2$	$\pm$
-1892.74	221.71	1	3	0	0	+
-1890.06	224.38	3	2	0	0	+
-1887.81	226.64	5	1	0	0	+
-1883.07	231.37	2	2	0	0	
-1837.33	267.90	2	2	0	0	-

### 5.2.2 5D-Schwingungsanalyse

Basierend auf den Erkenntnissen der 4D-Schwingungsanalyse wurden nun fünfdimensionale Rechnungen in den Unterräumen  $(\beta_1, \sigma, \tau, \beta_2, \rho_2)$ ,  $(\rho_1, \sigma, \tau, \beta_2, \rho_2)$  und  $(\rho_1, \beta_1, \tau, \beta_2, \rho_2)$  durchgeführt, die mit „5DXY“, „5DXZ“ und „5DYZ“ abgekürzt werden sollen.

#### Parameter, Konvergenz und Rechenaufwand

Für die fünfdimensionalen Rechnungen wurden die auf 4D-Niveau optimierten Parameter weitgehend übernommen und lediglich durch kleine Modifikationen bestätigt. Aufgrund des steigenden Rechenaufwandes war nur noch eine Verwendung der kleinen und mittleren Basis möglich. Die mittlere Basis umfasst nun 781011 Funktionen und 2139291 Integrationspunkte, die kleine Basis schlägt immer noch mit 163761 Basisfunktionen und 439569 Punkten zu Buche.

Es wurden Eigenwerte bis etwa  $200 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb des Schwingungsgrundzustandes berechnet. Im Bereich hoher Obertöne ( $\geq 5$  Quanten) der  $\rho_1$ - und  $\beta_1$ -Koordinate zeigten sich zwischen den beiden Basissätzen maximale Unterschiede von  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Die mittlere Abweichung ist mit ca.  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  deutlich kleiner und sollte als Maß für die Konvergenz verwendet werden.

Aufgrund der höheren Eigenwert-Dichte sind nun etwas höhere Anforderungen an die Diagonalisierungsroutine gestellt. Die Filter-Diagonalisierung erforderte ca. 40000 Chebyshev-Rekursionen und 200-250 *window basis functions*. Die Berechnung der Eigenwerte (mittlere Basis) war typischerweise nach 5d Rechenzeit beendet. Da jedoch im Vergleich zur 4D-Rechnung häufiger zusätzliche *ghost eigenvalues* auftraten, war eine mehrfache Wiederholung der Berechnungen nötig. Bei der Ermittlung der Eigenvektoren konnten nur noch 10-20 Zustände gleichzeitig berechnet werden, da der Speicherbedarf durch die Dimension der Basis auf ca. 500MB anstieg. Die Rechenzeit für sämtliche Eigenvektoren eines Unterraumes beträgt ca. 3 Monate<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Die tatsächliche Zeit liegt natürlich deutlich darunter, da mehrere Systeme parallel bearbeitet werden konnten.

Im Rahmen der 5D-Schwingungsanalyse wurden Tests in Bezug auf die Gültigkeit der Modifikationen an Hamilton-Operator und Koordinatensystem durchgeführt. Dazu wurde zunächst der Term

$$\sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,A}} (\hat{j}_{i,B}^{SF})^2 \quad (5.5)$$

des exakten Hamilton-Operators zum vereinfachten Operator hinzugefügt. Dieser Teil der kinetischen Energie führt aufgrund seiner Separation von den Translationskoordinaten zu weniger zusätzlichem Rechenaufwand als die verbleibenden Terme, sodass 5D-Rechnungen möglich waren. Die weiterhin fehlenden Terme beinhalten den Operator  $\hat{L}$  und erfordern somit *alle drei* Translationskoordinaten. Derartige Rechnungen konnten jedoch nicht durchgeführt werden. Der zusätzliche Beitrag kinetischer Energie führte zu einer absoluten Verschiebung der Eigenwerte um ca.  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Die relativen Unterschiede waren mit etwa  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  so klein, dass die Gültigkeit der Näherung bestätigt werden konnte.

Der Einfluss des Koordinatensystems wurde durch eine Rechnung mit der von Kim *et al.* beschriebenen Orientierung (Kap. 3.3) untersucht. Bei Verwendung der mittleren Basis wurden in beiden Fällen quasi identische Eigenwerte erhalten. Das Original-Koordinatensystem lieferte jedoch mit der kleinen Basis sichtbare Abweichungen von mehreren  $\text{cm}^{-1}$ , und zwar bereits bei tiefliegenden Zuständen. Dieses Ergebnis bestätigt die zunächst formale Annahme, dass die Korrelation des Koordinatensystems mit den Normalmoden zu einer Reduktion der Basis führt.

Die Abhängigkeit der Schwingungseigenwerte von der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Referenzstruktur wurde durch vergleichende Rechnungen mit einer I<sup>r</sup>, II<sup>r</sup> und III<sup>r</sup>-Konvention bezüglich der H<sub>2</sub>O-Orientierung durchgeführt (vgl. Seite 33). Auch hier zeigte sich, dass identische Eigenwerte bei mittlerer Basis erhalten werden, dass die II<sup>r</sup>-Darstellung aber beste Ergebnisse bei kleiner Basis liefert. Zusätzlich erlaubt die mit der II<sup>r</sup>-Darstellung verbundene Definition der Eulerwinkel eine einfachere Identifikation der Knotenebenen in den Normalmoden  $\tau$  und  $\beta_2$ .

### Auswertung der Eigenvektoren

Die fünfdimensionalen Eigenfunktionen wurden mit Hilfe der folgenden Schritte analysiert: (auch hier ist für 5DXZ  $y$  durch  $z$  zu ersetzen etc.)

$$\Psi(x, \chi) = f(x, \chi; \phi; y = 0 \text{ \AA}, \theta = 90^\circ) \quad (5.6)$$

$$\Psi(y, \chi) = f(y, \chi; \phi; x = 0 \text{ \AA}, \theta = 90^\circ) \quad (5.7)$$

$$\Psi(\phi, \chi) = f(\phi, \chi; \theta; x = 0 \text{ \AA}, y = 0 \text{ \AA}) \quad (5.8)$$

$$\Psi(\theta, \chi) = f(\theta, \chi; \phi; x = 0 \text{ \AA}, y = 0 \text{ \AA}) \quad (5.9)$$

$$\Psi(x, y) = f(x, y; \chi; \theta = 90^\circ, \phi = 150^\circ) \quad (5.10)$$

$$\Psi(y, \phi) = f(y, \phi; \chi; x = 0 \text{ \AA}, \theta = 90^\circ) \quad (5.11)$$

Aufgrund des zusätzlichen Freiheitsgrades war die grafische Auswertung allerdings deutlich aufwändiger als im vierdimensionalen Fall. Durch die systematische Untersuchung und die Kenntnis von 4DX-, 4DY- und 4DZ-Eigenwerten gelang jedoch eine eindeutige Charakterisierung aller Schwingungszustände.

Zusätzlich zu den Erkenntnissen aus der 4D-Analyse wurden folgende Beobachtungen über Kopplungen gemacht: Die Obertöne der  $\rho_1$ -Schwingung zeigen eine deutliche Mischung mit der  $\sigma$ -Streckschwingung. Die entsprechenden Wellenfunktionen sind entlang der  $\sigma$ -Koordinate gebogen. Auch die Obertöne der  $\beta_1$ -Mode weisen ein solches Verhalten auf, allerdings sind die Kopplungen hier schwächer.

### Zusammenfassung aller Daten

Die Eigenwerte und Zuordnungen der 5DXY und 5DXZ-Rechnungen sind in den Tabellen 5.4 und 5.5 zusammengefasst. Die Nullpunktsenergie liegt bei 361 bzw. 352 cm<sup>-1</sup>. Aufgrund der höheren Zustandsdichte, des gestiegenen Rechenaufwandes und der Tatsache, dass auch experimentelle Daten nur bis ca. 180 cm<sup>-1</sup> vorliegen, wurden nur noch Eigenwerte bis ca. 200 cm<sup>-1</sup> berechnet, sodass die Schwingungsfrequenz der  $\rho_2$ -Mode nicht mehr zur Verfügung steht. Zusätzlich zu den bereits aus 4D-Rechnungen bekannten Eigenwerten kommen nun Kombinationsbanden  $\sigma + \beta_1$  bzw.  $\sigma + \rho_1$  hinzu. Die Schwingungsfrequenzen der 5DXY- und 5DXZ-Rechnungen stimmen mit Ausnahme der  $\tau$ -Moden gut miteinander überein, zeigen aber z.T. deutliche Abweichungen von mehreren cm<sup>-1</sup> im Vergleich zu den vorangehenden 4D-Analysen. Aufgrund der bereits angesprochenen Mischung der  $\sigma$ -Koordinate mit Obertönen der beiden übrigen Translationskoordinaten sind in den zugehörigen Eigenwerten die größten Unterschiede zu finden. So wird z.B. der dritte Oberton der  $\beta_1$ -Schwingung von 140 auf 120 cm<sup>-1</sup> abgesenkt; die Änderung des fünften Obertons der  $\rho_1$ -Schwingung beträgt sogar 40 cm<sup>-1</sup>. Die Veränderungen der übrigen Koordinaten  $\sigma$ ,  $\tau$  und  $\beta_2$  sind geringer, allerdings wird durch den 5DXY-Raum eine Absenkung der  $2\tau$ -Eigenwerte um ca. 10 cm<sup>-1</sup> gegenüber der 4DX-Rechnung beobachtet. Hierfür muss eine Mischung der  $\tau$ - und  $\beta_1$ -Bewegungen verantwortlich gemacht werden. Die Streckschwingung  $\sigma$  besitzt in der 5DXY-Rechnung ein normales, jedoch sehr kleines Torsionssplitting ( $\Delta E = 0.1\text{cm}^{-1}$ ), während in der 5DXZ-Analyse wie auch im 4DX-Fall ein inverses Splitting auftritt.

Die Beobachtungen bestätigen die Aussage, dass 4D-Rechnungen alleine nicht zur korrekten Wiedergabe experimenteller Schwingungsspektren herangezogen werden können. Da die Unterschiede zwischen den 5DXY- und 5DXZ-Rechnungen allerdings nur noch gering sind, können fünfdimensionale Rechnung ggf. zur Interpretation ausreichen. Dies ist allerdings durch eine vollständige 6D-Rechnung zu verifizieren. 5DYZ-Rechnungen zeigen jedoch deutliche Abweichungen gegenüber 5DXY und 5DXZ. Bedingt durch die Mischung der  $\rho_1$ - und  $\beta_1$ -Schwingungen mit der  $\sigma$ -Mode ist die Hinzunahme der hiermit korrelierten  $x$ -Koordinate zwingend erforderlich.

Tabelle 5.4: Eigenwerte (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der 5DXY-Rechnung (vgl. auch Tab. 5.1)

Eigenwert	relativ	$\beta_1$	$\tau$	$\beta_2$	$\sigma$	$\rho_2$	$\pm$
-2027.34	0.00	0	0	0	0	0	+
-2026.80	0.53	0	0	0	0	0	-
-1986.79	40.54	1	0	0	0	0	+
-1985.92	41.41	1	0	0	0	0	-
-1948.34	79.00	0	1	0	0	0	+
-1947.26	80.07	2	0	0	0	0	+
-1945.97	81.36	2	0	0	0	0	-
-1938.66	88.68	0	1	0	0	0	-
-1912.48	114.85	1	1	0	0	0	+
-1908.61	118.72	3	0	0	0	0	+
-1906.79	120.55	3	0	0	0	0	-
-1900.39	126.95	1	1	0	0	0	-
-1896.39	130.95	0	2	0	0	0	+
-1876.93	150.40	2	1	0	0	0	+
-1874.04	153.29	0	0	0	1	0	+
-1873.92	153.41	0	0	0	1	0	-
-1870.61	156.73	4	0	0	0	0	+
-1868.13	159.21	4	0	0	0	0	-
-1862.74	164.59	2	1	0	0	0	-
-1859.93	167.41	1	2	0	0	0	+
-1852.22	175.12	0	2	0	0	0	-
-1846.47	180.86	0	0	1	0	0	-
-1846.00	181.34	0	0	1	0	0	+
-1841.81	185.52	3	1	0	0	0	+
-1839.77	187.57	0	3	0	0	0	+
-1835.39	191.95	1	0	0	1	0	
-1834.17	193.16	1	0	0	1	0	
-1832.74	194.59	5	0	0	0	0	+
-1829.67	197.67	5	0	0	0	0	-
-1825.61	201.73	3	1	0	0	0	-
-1823.49	203.85	2	2	0	0	0	+
-1814.72	212.61	1	2	0	0	0	-
-1806.87	220.46	4	1	0	0	0	+
-1805.88	221.45	1	0	1	0	0	-
-1805.26	222.07	1	0	1	0	0	+
-1802.52	224.82	1	3	0	0	0	+
-1798.41	228.93	6	0	0	0	0	

Tabelle 5.5: Eigenwerte (in cm<sup>-1</sup>) der 5DXZ-Rechnung (vgl. auch Tab. 5.1)

Eigenwert	relativ	$\rho_1$	$\tau$	$\beta_2$	$\sigma$	$\rho_2$	$\pm$
-2035.72	0.00	0	0	0	0	0	+
-2035.24	0.48	0	0	0	0	0	-
-2014.74	20.98	1	0	0	0	0	+
-2014.27	21.45	1	0	0	0	0	-
-1993.53	42.19	2	0	0	0	0	+
-1993.06	42.66	2	0	0	0	0	-
-1972.10	63.62	3	0	0	0	0	+
-1971.64	64.08	3	0	0	0	0	-
-1952.58	83.13	0	1	0	0	0	+
-1950.45	85.26	4	0	0	0	0	
-1950.00	85.72	4	0	0	0	0	
-1945.13	90.59	0	1	0	0	0	-
-1932.11	103.61	1	1	0	0	0	+
-1928.59	107.13	5	0	0	0	0	
-1928.14	107.58	5	0	0	0	0	
-1924.91	110.81	1	1	0	0	0	-
-1911.43	124.29	2	1	0	0	0	+
-1906.37	129.35	6	0	0	0	0	
-1905.92	129.80	6	0	0	0	0	
-1904.44	131.28	2	1	0	0	0	-
-1893.04	142.68	0	2	0	0	0	+
-1890.55	145.17	3	1	0	0	0	+
-1883.74	151.98	3	1	0	0	0	-
-1883.45	152.27	7	0	0	0	0	
-1883.02	152.70	7	0	0	0	0	
-1882.43	153.29	0	0	0	1	0	-
-1881.61	154.11	0	0	0	1	0	+
-1872.44	163.28	1	2	0	0	0	+
-1869.48	166.24	4	1	0	0	0	+
-1862.81	172.91	4	1	0	0	0	-
-1862.17	173.55	1	0	0	1	0	
-1861.33	174.39	1	0	0	1	0	
-1859.28	176.44	8	0	0	0	0	
-1858.85	176.87	8	0	0	0	0	
-1856.70	179.01	0	0	1	0	0	-
-1855.57	180.15	0	0	1	0	0	+

(Fortsetzung von Tabelle 5.5)

Eigenwert	relativ	$\rho_1$	$\tau$	$\beta_2$	$\sigma$	$\rho_2$	$\pm$
-1854.64	181.08	0	2	0	0	0	-
-1851.71	184.01	2	2	0	0	0	+
-1848.17	187.55	5	1	0	0	0	+
-1841.64	194.08	5	1	0	0	0	-
-1841.55	194.16	2	0	0	1	0	-
-1840.85	194.87	2	0	0	1	0	+
-1839.75	195.97	0	3	0	0	0	+
-1835.19	200.53	1	2	0	0	0	-
-1834.01	201.71	1	0	1	0	0	
-1832.95	202.77	9	0	0	0	0	

### 5.2.3 6D-Schwingungsanalyse

Im Anschluss an die 5D-Rechnungen wurde eine vollständig sechsdimensionale Berechnung der Schwingungseigenwerte des nicht-deutერიerten Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> durchgeführt.

#### Parameter, Konvergenz und Rechenaufwand

Trotz der Optimierung von Parametern und Optionen, die im Rahmen der 4D- und 5D-Rechnungen erfolgte, ist die sechsdimensionale Analyse extrem rechenaufwändig. Aus diesem Grund war nur noch die Verwendung der kleinen Basis möglich, die nun insgesamt aus 2128893 Basisfunktionen und 5714397 Integrationspunkten besteht. Basierend auf den Konvergenztests ist ein Basissatz-Fehler von im Mittel ca. 0.5 cm<sup>-1</sup> zu erwarten.

Bedingt durch die große Zahl an möglichen Kombinationsbanden – insbesondere verursacht durch die sehr niederfrequenten Bewegungen  $\rho_1$  und  $\beta_1$  – treten bis ca. 200 cm<sup>-1</sup> knapp 100 Eigenwerte mit z.T. sehr kleinen Energieunterschieden auf. Um alle diese Eigenwerte sowie die zugehörigen Eigenvektoren in vernünftiger Zeit berechnen zu können, mussten die Konvergenzkriterien der Diagonalisierungs-Routine gelockert werden. Die Verwendung von 30000 bis maximal 50000 Chebyshev-Rekursionen und die Begrenzung auf etwa 300 *window basis functions* führte zu einem „Diagonalisierungs-Fehler“ von etwa 1-2 cm<sup>-1</sup>. Mit anderen Worten: Bei wiederholten Propagationen bzw. Berechnungen mit unterschiedlicher Größe der *window basis* zeigten einzelne Eigenwerte diese kleinen Abweichungen. Der Großteil der Eigenwerte konnte jedoch in Bezug auf die Parameter der Filter-Diagonalisierung mit einer Genauigkeit von besser als 0.5 cm<sup>-1</sup> berechnet werden. Die zusammengefasste Konvergenz der Rechnung ist also mit ca. 1-3 cm<sup>-1</sup> zu beziffern. Eine Diskussion des Einflusses der Potenzialfunktion folgt

an späterer Stelle. Die Berechnung aller 6D-Eigenwerte und -vektoren erforderte eine Rechenzeit von etwa zwei Jahren, die auf 4-6 Prozessoren verteilt werden konnte.

An dieser Stelle soll nun ein kurzer Vergleich des Rechenbedarfs mit bereits veröffentlichten mehrdimensionalen Rechnungen erfolgen, um die Besonderheiten des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Systems hervorzuheben:

Kim *et al.* benutzten zur Berechnung der intermolekularen Schwingungen des Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> (ebenfalls über Filter-Diagonalisierung) eine primitive Basis, die mit der für die 6D-Analyse verwendeten kleinen Basis vergleichbar ist ( $j_{max} = 7$  statt 8, dafür aber etwas mehr Basisfunktionen in  $z$  etc.) [51]. Diese primitive Basis konnte aber bedingt durch die hohe Symmetrie des Systems in 12 (!) irreduzible Darstellungen unterteilt werden. Die Berechnung aller Eigenwerte erforderte nach ihren Angaben nur einige Stunden CPU-Zeit. Zur Ermittlung der Eigenvektoren wurden 400 Chebyshev-Vektoren und 10 *window basis functions* verwendet. Diese Zahlen stehen in deutlichem Gegensatz zum hier untersuchten, nicht-symmetrischen Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>. Die unterschiedlichen Anforderungen lassen sich darin begründen, dass für das Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> nur max. 5 Eigenwerte einer Symmetrierasse berechnet werden mussten, und die Differenzen zwischen benachbarten Eigenwerten deutlich größer sind. Eine analoge Berechnung der fünf untersten Zustände des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> hätte auch hier merklich weniger Chebyshev-Rekursionen und Basisfunktionen erfordert. Kim *et al.* verzichteten auf eine grafische Analyse der Eigenvektoren und nahmen Zuordnungen basierend auf Symmetrie und Erwartungswerten vor. Obwohl nur niedrig angeregte Zustände (max. 3 Quanten) tabelliert sind, waren zahlreiche Zuordnungen nicht eindeutig möglich.

Ein direkter Vergleich mit Rechnungen zum H<sub>2</sub>O-Dimer [48, 50] ist schwer durchzuführen, da hier ein abweichender Hamilton-Operator und andere Diagonalisierungs-Ansätze verwendet wurden. Auch hier konnten die Rechnungen auf 10 irreduzible Darstellungen aufgeteilt und es mussten so nur wenige untere Eigenwerte (fünf, im Vergleich zu 100 beim Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>) berechnet werden.

Im Fall intramolekularer Schwingungsprobleme liegt eine andere Situation vor, da üblicherweise *reelle* Basisfunktionen und eine DVR für *alle* Freiheitsgrade verwendet werden (z.B. [34, 39, 40, 46]). Die Anwendung von Diagonalisierungsmethoden, die auf der *adiabatic truncation* beruhen, ist weit verbreitet. Rechnungen mit mehreren Millionen Integrationspunkten lassen sich auch hier in einigen Stunden/Tagen absolvieren. Die deutlich größere Geschwindigkeit im Vergleich zum Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> lässt sich in geringeren Anforderungen an die Diagonalisierungs-Routine begründen (reell, kleinere Eigenwert-Dichte<sup>2</sup>, weniger Eigenwerte).

In Bezug auf den Diagonalisierungs-Algorithmus wurden in dieser Arbeit Beobachtungen gemacht, die sich deutlich von Literaturangaben unterscheiden. So werden in

---

<sup>2</sup>Die intramolekularen Schwingungsfrequenzen sind viel stärker (energetisch) separiert als analoge intermolekulare Moden.

mehreren Arbeiten die Vorzüge und Geschwindigkeitsvorteile des Lanczos-Algorithmus, ggf. in Kombination mit spektraler Transformation oder Präkonditionierung, genannt (z.B. [27, 34, 44, 45, 50, 166, 167]). In vergleichenden Rechnungen nicht gebundener Zustände wiesen Xie *et al.* darauf hin, dass der Lanczos Algorithmus weniger Rekursionen benötigte als die Filter-Diagonalisierung [182]. In weiteren Studien zur Eigenwertberechnung hochangeregter Schwingungsniveaus des H<sub>2</sub>O und des HOCl wurde ein ähnliches Verhalten festgestellt [194, 195].

Demgegenüber ließ sich das 6D-Schwingungsproblem im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> nicht über einen Lanczos-basierten Algorithmus lösen, bereits im 4D-Fall traten gegenüber der Filter-Diagonalisierung deutlich längere Rechenzeiten auf. Die Zahl der erforderlichen Matrix-Vektor-Produkte war – auch unter Verwendung einer spektralen Transformation – etwa um den Faktor 10-30 größer. Als Unterschied zu den zitierten Literaturstellen ist zu nennen, dass hier ein komplexes (hermitesches) Eigenwertproblem mit deutlich größerer Basis zu lösen ist. Offensichtlich dominiert die Filter-Diagonalisierung also zumindest in diesem Fall. Ob dies jedoch ein allgemeiner Trend ist, müsste durch weiterführende Vergleiche bestätigt werden.

### Auswertung der Eigenvektoren

Die in der 5D-Schwingungsanalyse erfolgreich eingesetzten Schnittebenen durch  $|\Psi|^2$  wurden auch zur Charakterisierung der sechsdimensionalen Wellenfunktionen verwendet. Allerdings zeigte sich, dass zusätzliche Schnitte außerhalb des Minimums, also z.B. durch  $y=0.2\text{\AA}$ , erforderlich waren. Bedingt durch ausgeprägte Kopplungen und im Vergleich zu den 4D- und 5D-Rechnungen größeren Näherungen (kleinere Basis, schlechtere Konvergenz), die zu Fluktuationen in der Wellenfunktion führen, war die grafische Auswertung sehr aufwändig. Insbesondere durch die systematische Analyse gelang aber schließlich eine eindeutige Zuordnung aller Eigenwerte bis ca.  $180\text{ cm}^{-1}$ . Darüber hinaus werden Zuordnungen aufgrund von Knotenflächen in zu vielen Koordinaten gleichzeitig fraglich.

Wie auch zuvor wurden alle gemäß der Kombination von Grundschwingungen erforderlichen Eigenwerte gefunden. Neben der wiederholten Berechnung von Eigenwerten dient diese Tatsache als Beweis, dass durch die Filter-Diagonalisierung keine Eigenwerte „übersehen“ wurden. Im problematischen Bereich oberhalb von  $180\text{ cm}^{-1}$  tauchen aber mehrfach künstliche Eigenwerte auf, die sich aufgrund der hohen Zustandsdichte (Unterschiede z.T. unter  $0.5\text{ cm}^{-1}$ ) nicht eindeutig durch Variation von Parametern als solche identifizieren lassen.

### Zusammenfassung aller Daten

Sämtliche Eigenwerte der vollständig sechsdimensionalen Rechnung sind in Tab. 5.6 aufgelistet. Um die Möglichkeit eines besseren Vergleichs zwischen verschiedenen Ei-

genwerten sowie Torsionsaufspaltungen zu haben, wurden die Werte mit zwei Nachkommastellen angegeben. Die *absolute* Genauigkeit der Rechnung ist zwar schlechter (vgl. oben), *relative* sowie numerische Fehler sind aber z.T. gut reproduzierbar.

Es ergibt sich eine intermolekulare Nullpunktsenergie von 376 cm<sup>-1</sup>. Die Torsionsaufspaltung des Grundzustandes beträgt 0.56 cm<sup>-1</sup>. Insgesamt zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der 6D-Rechnung und 5DXY-Ergebnissen (Tab. 5.4). Die Unterschiede liegen deutlich unter 1 cm<sup>-1</sup> und damit der Genauigkeit der Rechnung. Es lässt sich somit folgern, dass die Schwingungsfrequenzen der  $\beta_1$ -,  $\tau$ -,  $\beta_2$ - und  $\sigma$ -Mode bereits durch fünfdimensionale Rechnungen wiedergegeben werden können<sup>3</sup>. Ein Vergleich zwischen 5DXZ und 6D ergibt, dass auch hier quasi identische Schwingungsfrequenzen für die  $\rho_1$ -Moden erhalten werden. Aufgrund der bereits vorher angesprochenen Kopplungen zeigen sich im Fall der 5DXZ-Rechnung aber Abweichungen im Bereich der  $\tau$ -Schwingungsfrequenzen. Die Streckschwingungsmode  $\sigma$  weist im sechsdimensionalen Resultat ein reguläres Torsionssplitting auf, während die  $\beta_2$ -Mode wie auch in allen vorangehenden Rechnungen eine inverse Aufspaltung besitzt.

Zusammengefasst lässt sich also sagen, dass die Berechnung von intermolekularen Schwingungsfrequenzen im Fall des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> bereits durch eine Kombination aus zwei fünfdimensionalen Analysen gelingen kann. Bei diesen Rechnungen übergeht man allerdings sämtliche Kombinationsbanden  $\rho_1 + \beta_1$ . Es soll nochmals betont werden, dass diese Erkenntnis erst durch die vorliegende vollständige Berechnung verifiziert werden konnte.

Tabelle 5.6: Eigenwerte (in cm<sup>-1</sup>) der 6D-Rechnung (vgl. auch Tab. 5.1)

Eigenwert	relativ	$\rho_1$	$\beta_1$	$\tau$	$\beta_2$	$\sigma$	$\rho_2$	$\pm$
-2011.80	0.00	0	0	0	0	0	0	+
-2011.24	0.56	0	0	0	0	0	0	-
-1990.66	21.13	1	0	0	0	0	0	+
-1990.12	21.68	1	0	0	0	0	0	-
-1971.25	40.55	0	1	0	0	0	0	+
-1970.34	41.45	0	1	0	0	0	0	-
-1969.25	42.55	2	0	0	0	0	0	+
-1968.71	43.09	2	0	0	0	0	0	-
-1949.98	61.82	1	1	0	0	0	0	+
-1949.09	62.71	1	1	0	0	0	0	-
-1947.80	64.00	3	0	0	0	0	0	+
-1947.27	64.53	3	0	0	0	0	0	-
-1933.01	78.79	0	0	1	0	0	0	+

<sup>3</sup>Die  $\rho_2$ -Mode liegt oberhalb des berechneten Energie-Intervalls, sodass hier keine Aussage gemacht werden kann.

(Fortsetzung von Tabelle 5.6)

Eigenwert	relativ	$\rho_1$	$\beta_1$	$\tau$	$\beta_2$	$\sigma$	$\rho_2$	$\pm$
-1931.82	79.97	0	2	0	0	0	0	+
-1930.44	81.36	0	2	0	0	0	0	-
-1928.36	83.44	2	1	0	0	0	0	+
-1927.43	84.36	2	1	0	0	0	0	-
-1925.97	85.82	4	0	0	0	0	0	+
-1925.44	86.36	4	0	0	0	0	0	-
-1922.67	89.12	0	0	1	0	0	0	-
-1912.08	99.71	1	0	1	0	0	0	+
-1910.38	101.42	1	2	0	0	0	0	+
-1909.02	102.77	1	2	0	0	0	0	-
-1906.85	104.95	3	1	0	0	0	0	+
-1905.97	105.83	3	1	0	0	0	0	-
-1903.97	107.82	5	0	0	0	0	0	+
-1903.44	108.35	5	0	0	0	0	0	-
-1902.10	109.69	1	0	1	0	0	0	-
-1897.28	114.52	0	1	1	0	0	0	+
-1893.13	118.67	0	3	0	0	0	0	+
-1891.17	120.63	0	3	0	0	0	0	-
-1891.05	120.75	2	0	1	0	0	0	+
-1888.67	123.13	2	2	0	0	0	0	+
-1887.33	124.46	2	2	0	0	0	0	-
-1884.96	126.84	4	1	0	0	0	0	+
-1884.39	127.40	0	1	1	0	0	0	-
-1884.10	127.70	4	1	0	0	0	0	-
-1883.95	127.84	2	0	1	0	0	0	-
-1882.08	129.71	6	0	0	0	0	0	+
-1881.60	130.19	6	0	0	0	0	0	-
-1881.36	130.44	0	0	2	0	0	0	+
-1876.16	135.64	1	1	1	0	0	0	+
-1871.49	140.30	1	3	0	0	0	0	+
-1869.80	142.00	3	0	1	0	0	0	+
-1869.50	142.30	1	3	0	0	0	0	-
-1866.95	144.84	3	2	0	0	0	0	
-1865.63	146.17	3	2	0	0	0	0	
-1863.57	148.23	1	1	1	0	0	0	-
-1862.97	148.83	5	1	0	0	0	0	

(Fortsetzung von Tabelle 5.6)

Eigenwert	relativ	$\rho_1$	$\beta_1$	$\tau$	$\beta_2$	$\sigma$	$\rho_2$	$\pm$
-1862.11	149.69	5	1	0	0	0	0	
-1861.77	150.02	0	2	1	0	0	0	+
-1860.35	151.44	3	0	1	0	0	0	-
-1860.13	151.67	1	0	2	0	0	0	+
-1858.89	152.91	0	0	0	0	1	0	+
-1858.60	153.20	0	0	0	0	1	0	-
-1855.36	156.44	0	4	0	0	0	0	
-1854.94	156.86	2	1	1	0	0	0	+
-1852.92	158.88	0	4	0	0	0	0	
-1849.65	162.14	2	3	0	0	0	0	+
-1848.47	163.33	4	0	1	0	0	0	+
-1847.75	164.04	2	3	0	0	0	0	-
-1846.74	165.05	0	2	1	0	0	0	-
-1844.97	166.82	0	1	2	0	0	0	+
-1843.74	168.06	4	2	0	0	0	0	
-1842.73	169.07	2	1	1	0	0	0	-
-1841.55	170.25	6	1	0	0	0	0	
-1840.65	171.15	1	2	1	0	0	0	+
-1839.31	172.48	4	0	1	0	0	0	-
-1838.99	172.80	2	0	2	0	0	0	+
-1838.38	173.42	1	0	0	0	1	0	
-1835.52	176.28	0	0	2	0	0	0	-
-1833.78	178.02	1	4	0	0	0	0	
-1833.57	178.23	3	1	1	0	0	0	+
-1831.38	180.41	1	4	0	0	0	0	
-1829.03	182.76	0	0	0	1	0	0	-
-1828.33	183.46	0	0	0	1	0	0	+
-1827.60	184.19	5	0	1	0	0	0	+
-1826.70	185.09	0	3	1	0	0	0	+
-1824.55	187.25	0	5	0	0	0	0	
-1824.41	187.38	0	0	3	0	0	0	+
-1822.56	189.24	3	3	0	0	0	0	
-1821.50	190.29	3	1	1	0	0	0	-
-1819.21	192.58	2	2	1	0	0	0	+
-1817.97	193.83	5	0	1	0	0	0	+
-1817.80	194.00	3	0	2	0	0	0	+

(Fortsetzung von Tabelle 5.6)

Eigenwert	relativ	$\rho_1$	$\beta_1$	$\tau$	$\beta_2$	$\sigma$	$\rho_2$	$\pm$
-1814.79	197.01	1	0	2	0	0	0	–
-1812.07	199.72	4	1	1	0	0	0	
-1809.98	201.81	0	3	1	0	0	0	–

Die sechsdimensionale Analyse erlaubt nun die Berechnung einer  $r_0$ -Struktur des Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>. Durch die Ermittlung von Erwartungswerten  $\langle x \rangle$  etc. der Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustandes stehen die schwingungsgemittelten intermolekularen Geometrieparameter zur Verfügung. In Tab. 5.7 werden diese Daten mit der  $r_e$ -Struktur im Minimum der Potenzialfläche verglichen. Man erkennt, dass die Nullpunktschwingung zu einer Vergrößerung des intermolekularen Abstandes um ca. 0.018 Å führt. Zusätzlich wird die Wasserstoffbrücke O–H···O begradigt und ist nun fast exakt linear. Die Verkipfung des Wassers bezüglich dieser Achse wird ebenfalls verkleinert.

Tabelle 5.7: Ausgewählte Geometrieparameter der  $r_e$ - und  $r_0$ -Struktur gemäß der 6D-Rechnung unter Verwendung der extEMP-v1 Potenzialfläche. H<sub>1</sub> entspricht dem phenolischen Wasserstoff, O<sub>1</sub> und O<sub>2</sub> sind die Sauerstoffatome im Phenol bzw. Wasser. Der Winkel  $\beta$  gibt die Stellung der Symmetrieebene des Wassers bezogen auf die O···O-Achse an.

Parameter	$r_e$ -Struktur	$r_0$ -Struktur
Abstand H <sub>1</sub> ···O <sub>2</sub> in Å	2.791	2.809
Abstand O <sub>1</sub> ···O <sub>2</sub> in Å	1.846	1.864
Winkel H <sub>1</sub> –O <sub>1</sub> ···O <sub>2</sub> in Grad	178.6	179.6
Winkel $\beta$ in Grad	150.0	164.6

## 5.3 Verbesserung der Potenzialfunktion

Mit Hilfe der sechsdimensionalen Schwingungseigenwerte kann nun eine Interpretation der in DF-Spektren [17] beobachteten Schwingungsbanden erfolgen. Die Korrelation der theoretischen und experimentellen Daten zeigt aber Abweichungen im Bereich der  $\beta_2$  und  $\sigma$ -Mode: Basierend auf ein- bis dreidimensional berechneten Schwingungsfrequenzen [4, 9, 19] kann die im DF-Spektrum bei ca. 140  $\text{cm}^{-1}$  auftretende intensive Bande als symmetrische Knickschwingung  $\beta_2$  identifiziert werden. Der aus der 6D-Analyse erhaltene Wert (siehe Tab. 5.6) liegt aber um ca. 40  $\text{cm}^{-1}$  höher (in diesem

Frequenzbereich tritt im Spektrum keine Bande auf). Auch wäre eine neue, abweichende Zuordnung der experimentellen Bande nicht möglich, da im DF-Spektrum ein *inverses* Torsionssplitting vorliegt, welches mit keinem der verbleibenden Eigenwerte erklärt werden kann. Somit muss auf einen Fehler in der Potenzialfunktion geschlossen werden: die potenzielle Energie steigt in Abhängigkeit von der Rotationskoordinate  $\phi$  zu stark an. Die berechnete Frequenz der  $\sigma$ -Mode stimmt sehr gut mit experimentellen Daten (156.1/151.9 cm<sup>-1</sup>) überein, der Eigenwert besitzt jedoch im Gegensatz dazu eine reguläre Torsionsaufspaltung. Die Potenzialfunktion vermag somit die Kopplung zur Torsionskoordinate  $\tau$ , die verantwortlich für das inverse Splitting ist, nicht genau wiederzugeben. Ein weiteres Indiz hierfür ist die starke Abhängigkeit der Aufspaltung von der Zahl der beteiligten Koordinaten (vgl. die Reihe 4D–5D–6D).

Zur Beseitigung dieser Schwächen wurde eine Reparametrisierung der Potenzialfunktion durch einen Fit an einen größeren und höherwertigen Satz an *ab initio*-Rechnungen durchgeführt. Hierzu wurden ca. 400 MP2/aug-cc-pVDZ Einzelpunktenergien mit Berücksichtigung einer BSSE-Korrektur [203] berechnet. Die 400 Strukturen sind auf verschiedene Bereiche der Hyperfläche verteilt (z.B. Donor-, Akzeptor- sowie  $\pi$ -Minimum) und decken den relevanten Koordinatenraum ab. Bei der Bestimmung der Parameter wurden unterschiedliche Strategien verfolgt, sodass schließlich ein Satz von fünf Funktionen erhalten wurde. Die Unterschiede liegen u.a. darin, ob eine BSSE-Korrektur durchgeführt wurde. Zusätzlich wurde eine optionale Gewichtungsfunktion während des Fittes eingefügt, indem der Beitrag hochenergetischer oder geometrisch stark ausgelenkter Strukturen skaliert wurde. Auf diese Weise konnte eine Parametrisierung an die besonders relevanten Bereiche der Hyperfläche gelingen. Die Reparametrisierung geschah in Zusammenarbeit mit A. Lüchow (Universität Düsseldorf).

Mit allen Potenzialfunktionen wurden fünfdimensionale Rechnungen des Typs 5DXY durchgeführt. Diese Kombination der Freiheitsgrade enthält sowohl die  $\sigma$ - als auch die  $\beta_2$ -Koordinate und zeigte gemäß der vorangehenden systematischen Analyse sehr gute Übereinstimmungen mit dem volldimensionalen Resultat. In Tab. 5.8 werden exemplarisch die Fundamentalschwingungen der beiden Moden verglichen. In Bezug auf die  $\beta_2$ -Mode unterscheiden sich die Parametrisierungen kaum, auch im Vergleich zur extEMP-v1 Potenzialfunktion sind nur kleine Abweichungen festzustellen. Die  $\sigma$ -Mode wird durch die BSSE-korrigierten Funktionen deutlich schlechter beschrieben, ansonsten sind auch hier die Unterschiede gering.

Die große Ähnlichkeit der auf HF/cc-pVTZ oder MP2/aug-cc-pVDZ Energien beruhenden Potenzialfunktionen sowie die weiterhin bestehenden Abweichungen der korrespondierenden Schwingungsfrequenzen von experimentellen Daten erlaubt zwei Schlussfolgerungen: entweder enthalten beide *ab initio*-Methoden denselben systematischen Fehler, oder die analytische Form der Potenzialfunktion ist nicht flexibel genug, um die Feinheiten der *ab initio*-Daten berücksichtigen zu können.

Um dennoch eine optimale Übereinstimmung zwischen experimentellen und berech-

Tabelle 5.8: Vergleich der  $\beta_2$ - und  $\sigma$ -Fundamentalschwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) verschiedener Parametrisierungen der expEMP-Potenzialfunktion (5DXY-Rechnungen). Version extEMP-v1 entspricht der ursprünglichen Parametrisierung. v4 resultiert aus einem Fit gegen die neuen MP2-Energien (ohne BSSE-Korrektur). Bei der Parametrisierung von v5 wurden die Daten mit einem energieabhängigen Faktor gewichtet, der den Beitrag hochenergetischer Strukturen skaliert. v6 enthält eine BSSE-Korrektur, v7 zusätzlich die Gewichtung. Bei v8 wurden einige Strukturen aufgrund von Geometriekriterien vernachlässigt.

Potenzialfunktion	$\beta_2+$	$\beta_2-$	$\sigma+$	$\sigma-$
extEMP-v1	181.3	180.9	153.3	153.4
extEMP-v4	187.4	187.1	157.0	156.7
extEMP-v5	186.5	186.0	158.5	157.4
extEMP-v6	184.7	183.9	136.4	137.1
extEMP-v7	183.7	182.6	148.5	146.6
extEMP-v8	180.8	180.1	148.5	145.5
Experiment [17]	141.8	139.1	156.1	151.9

neten Schwingungsfrequenzen zu erhalten, wurden Modifikationen an der Potenzialfunktion vorgenommen. Diese wurde also im Sinne einer „Inversion spektroskopischer Daten“ verbessert. Hierzu wurden systematische, von den intermolekularen Koordinaten abhängende Skalierungsfaktoren eingeführt, die durch Anpassung der Schwingungseigenwerte (5DXY-Unterraum) optimiert wurden. Aufgrund der besten Übereinstimmung mit experimentellen Frequenzen wurde die Version extEMP-v4 als Bezug ausgewählt.

Zur Skalierung der potenziellen Energie entlang der intermolekularen Koordinate  $x$  wurde die Potenzialfunktion mit dem Faktor

$$f(x) = 1 - A_x \cdot (x - x_0)^2 \quad (5.12)$$

multipliziert. Gemäß Tab. 3.3 auf Seite 64 ist die  $x$ -Achse des verwendeten Koordinatensystems identisch mit der Normalkoordinate  $\sigma$ . Glg. 5.12 stellt eine Parabel dar. Indem  $x_0$  auf das Minimum der Potenzialfunktion lokalisiert und der Parameter  $A_x$  geeignet angepasst wird, kann der Öffnungswinkel des in erster Näherung harmonischen Potentials entlang der Streckschwingungskordinate modifiziert und somit die Lage der zugehörigen Schwingungseigenwerte beeinflusst werden.

Entlang des Eulerwinkels  $\phi$  und damit der symmetrischen Knickschwingung  $\beta_2$  wurde folgender Faktor eingefügt:

$$f(\phi) = 1 - A_\phi \cdot \left[ \sin \left( \frac{1}{2}(\phi - \phi_0) \right) \right]^2 \quad (5.13)$$

Diese Gleichung entspricht einer in 360° periodischen Funktion mit einem Minimum bei  $\phi_0$ . Dieser Wert sowie der Vorfaktor  $A_\phi$  sind so zu wählen, dass die Schwingungsfrequenz der  $\beta_2$ -Normalmode optimal wiedergegeben wird.

Eine Korrektur der Torsionsbarriere entlang der Normalschwingung  $\tau$  wird durch Hinzunahme eines  $\chi$ -abhängigen Skalierungsfaktors erreicht:

$$f(\chi) = 1 - A_\chi \cdot \left[ \sin(\chi - \chi_0) \right]^2 \quad (5.14)$$

Aufgrund des Doppelminimum-Potenzials ist nun eine in 180° periodische Skalierung zu wählen.  $\chi_0$  entspricht dem Wert des Eulerwinkels am Minimum des Potenzials, und  $A_\chi$  legt das Ausmaß der Skalierung fest. Der Faktor  $f(\chi)$  beeinflusst sowohl die Lage der  $\tau$ -Schwingungseigenwerte als auch die Torsionsaufspaltung aller Eigenwerte.

Die hier vorgestellten drei Skalierungsfaktoren, deren Parameter in Tab. 5.9 zusammengefasst sind, hängen direkt von dem verwendeten intermolekularen Koordinatensystem ab. Somit ist die resultierende Potenzialfunktion nur bedingt auf andere Probleme übertragbar, und die Faktoren können nur als erster Schritt zum Erhalt einer optimalen Potenzialfunktion gesehen werden. Trotzdem liefern sie wertvolle Informationen (wie z.B. Reduktion der Torsionsbarriere um 20 cm<sup>-1</sup> auf ca. 190 cm<sup>-1</sup>), die in die Generierung einer neuen Funktion einfließen können. Dies soll jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein.

Tabelle 5.9: Parameter der Skalierungsfaktoren aus Glg. 5.12 bis 5.14, die durch Anpassung der Schwingungsfrequenzen an experimentelle Daten erhalten wurden.

$A_x$	-0.075	$x_0$	0.0 Å
$A_\phi$	0.625	$\phi_0$	150°
$A_\chi$	0.045	$\chi_0$	90°

## 5.4 Interpretation Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>

Zur Interpretation der DF-Spektren von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> [17] wurden zwei Sätze fünfdimensionaler Schwingungseigenwertprobleme – 5DXY und 5DXZ – gelöst. Aufgrund der vorangehenden, ausführlichen systematischen Analyse kann auf die extrem aufwändige 6D-Rechnung verzichtet werden. Auf diese Weise können zwar keine Kombinationsbanden des Typs  $\rho_1 + \beta_1$  erhalten werden, diese Schwingungsmoden sollten aber gemäß dem S<sub>1</sub>→S<sub>0</sub>-Übergang der DF-Spektroskopie wenig Intensität besitzen: Es kann nur dann ein deutlich von Null verschiedenes Franck-Condon-Integral zwischen der Wellenfunktion des dispergierten Schwingungsniveaus im S<sub>1</sub>-Zustand und einem möglichen Schwingungsniveau im S<sub>0</sub>-Zustand auftreten, wenn die korrespondierende Schwingungsbewegung zu einer Geometrieänderung zwischen den beiden elektronischen Zuständen führt.

Derartige Unterschiede treten aber hauptsächlich in Bezug auf den intermolekularen Abstand ( $\sigma$ -Koordinate) sowie die Verkipfung des Wassermoleküls ( $\beta_2$ -Koordinate) auf (vgl. z.B. [19, 116]). Insbesondere wird *keine* Geometrieverzerrung in  $\rho_1$ -Richtung beobachtet.

In Tab. 5.10 sind die Schwingungseigenwerte aufgeführt, die aus der Verwendung der modifizierten Potenzialfunktion resultieren. Mit ihrer Hilfe gelingt die vollständige Interpretation der experimentellen Schwingungsfrequenzen im Intervall  $< 200 \text{ cm}^{-1}$ : In Bezug auf die bereits zuvor zugeordneten Schwingungsfrequenzen der  $\beta_2$ - und  $\sigma$ -Mode wird eine sehr gute Übereinstimmung beobachtet. Im Gegensatz zu der nicht modifizierten Potenzialfunktion tritt nun ein inverses Torsionssplitting der  $\sigma$ -Eigenwerte auf. Die Größe dieser Aufspaltung ist zwar kleiner als im Experiment, ihre Existenz kann aber erstmals die ungewöhnlichen spektroskopischen Beobachtungen erklären. Mit Hilfe der Skalierungsfaktoren wurde ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Schwingungsfrequenz der  $\beta_2$ -Mode erhalten. Auch hier wird die inverse Torsionsaufspaltung korrekt wiedergegeben. Aufgrund der grafischen Analyse der Schwingungswellenfunktionen konnte das nicht reguläre Splitting in beiden Fällen der Kopplung mit dem Oberton der  $\tau$ -Mode zugeschrieben werden. Wegen der bereits angesprochenen Geometrieänderung beim Übergang vom  $S_1$ - zum  $S_0$ -Zustand besitzen sowohl die  $\sigma$ - als auch die  $\beta_2$ -Schwingungsbande eine hohe Intensität im DF-Spektrum.

Aufgrund der ausgeprägten Kopplung zwischen den Eigenfunktionen von  $\beta_2$  und  $2\tau$  tritt die Schwingungsbande der  $2\tau(+)$ -Mode bei Dispersion des  $\beta_2(+)$ -Schwingungsniveaus im  $S_1$ -Zustand auf. Die berechnete Frequenz ( $123.4 \text{ cm}^{-1}$ ) erlaubt die Zuordnung zu der bei  $121.1 \text{ cm}^{-1}$  gemessenen Bande. In diesem Intervall des Spektrums tritt eine weitere, jedoch schwache Bande auf ( $126.4 \text{ cm}^{-1}$ ), die nur dem Oberton  $3\beta_1$  zugeordnet werden kann, da kein weiterer Eigenwert mit  $+$ -Torsionssymmetrie in Frage kommt (berechnet:  $129.3 \text{ cm}^{-1}$ ). Das von Null verschiedene Überlappungsintegral zwischen  $\beta_2$  im  $S_1$ -Zustand und  $3\beta_1$  im  $S_0$ -Zustand lässt sich erklären, wenn man berücksichtigt, dass beide Koordinaten einer Knickbewegung in Richtung der  $y$ -Koordinate entsprechen; im ersten Fall ist es eine Drehbewegung des Wassers, im zweiten Fall eine Translation.

Das Bandenpaar bei  $110.4$  und  $113.1 \text{ cm}^{-1}$  in demselben Spektrum lässt sich eindeutig den Schwingungszuständen  $2\rho_1 + \tau(+)$  ( $105.5 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\beta_1 + \tau(+)$  ( $117.7 \text{ cm}^{-1}$ ) zuordnen. Der benachbarte Übergang bei  $107.2 \text{ cm}^{-1}$  entspricht dem hohen Oberton  $5\rho_1(+)$ . Bezüglich der berechneten Schwingungsfrequenz von nur  $96.9 \text{ cm}^{-1}$  müssen einige Anmerkungen gemacht werden: Bedingt durch die Einführung der Skalierungsfaktoren wird ein neues, künstliches Minimum der Potenzialfläche erzeugt. Da dieses weit oberhalb der Ebene des aromatischen Rings liegt ( $z > 1.1 \text{ \AA}$ ), werden die Schwingungszustände des eigentlichen Minimums nicht beeinflusst. Da jedoch hohe Obertöne der  $\rho_1$ -Mode (=  $z$ -Koordinate) einen Teil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich des zusätzlichen Minimums besitzen, werden die zugehörigen Schwingungseigenwerte

(und nur diese!) künstlich abgesenkt. Aus diesem Grund sollte zur Interpretation der Obertöne der  $\rho_1$ -Koordinate die unskalierte Potenzialfunktion herangezogen werden. Dies lässt sich gut rechtfertigen, da die Einführung der Skalierungsfaktoren nur für eine bessere Übereinstimmung der  $\beta_2$ - und  $\sigma$ -Moden stattfindet. Die somit zu verwendende Schwingungsfrequenz von  $107.8\text{ cm}^{-1}$  ist in exzellenter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Es gilt nun noch zu erklären, weshalb die drei letztgenannten Schwingungsübergänge eine recht deutliche Intensität im DF-Spektrum der  $\beta_2(+)$ -Schwingung besitzen, wohingegen im analogen Spektrum der  $-$ -Komponente kaum Übergänge beobachtet werden. Als Erklärung hierfür lassen sich die kleinen Abstände der Schwingungsfrequenzen heranziehen, die zu einer Fermi-Resonanz und somit Intensitätssteigerung führen können. Bedingt durch das große Torsionssplitting der  $\tau$ -Eigenwerte bzw. der Kombinationsbanden dieser Schwingung liegen die Eigenwerte mit Torsionssymmetrie „ $-$ “ weiter auseinander. Somit tritt nun nur noch der schwache Übergang der  $5\rho_1(-)$ -Bande auf. Auch hier ist der unskalierte Schwingungseigenwert mit  $108.4\text{ cm}^{-1}$  in sehr guter Übereinstimmung mit der Schwingungsbande bei  $109.2\text{ cm}^{-1}$ . Der  $5\rho_1$ -Zustand erhält neben der Fermi-Resonanz eine Grundintensität durch die Tatsache, dass der Übergangszustand der gekoppelten Rotationsbewegung gemäß  $\beta_2$  und  $\tau$  leicht oberhalb der Ebene des aromatischen Rings gelegen ist ( $z \approx 0.4\text{ \AA}$ , vgl. [4]). Durch unterschiedliche Torsionsbarrieren (= „Höhe“ des Übergangszustandes) im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand (vgl. [4, 19]), ist für *hohe* Obertöne der  $\rho_1$ -Mode die Bedingung einer geometrischen Verzerrung erfüllt.

Eine sehr schwache Bande bei  $99.5/100.8\text{ cm}^{-1}$  kann nur der Kombinationsschwingung  $\rho_1 + \tau(-)$  zugeordnet werden. Der Übergang bei  $168.4\text{ cm}^{-1}$  stimmt sehr gut mit der berechneten Frequenz der  $4\beta_1(+)$ -Schwingung überein ( $167.8\text{ cm}^{-1}$ ). Die schließlich verbleibenden Banden negativer Torsionssymmetrie bei  $158.6$  und  $162.7\text{ cm}^{-1}$  lassen sich mit den Eigenwerten  $2\tau(-)$  ( $170.5\text{ cm}^{-1}$ ) und  $2\beta_1 + \tau(-)$  ( $172.7\text{ cm}^{-1}$ ) korrelieren. In diesem hochfrequenten Bereich sind aber bereits merkliche Abweichungen zu beobachten: die energetische Lage der Eigenwerte entspricht hier direkt der Barrierenhöhe der Torsionsbewegung, sodass bereits sehr kleine Fehler in der Potenzialfunktion zu Eigenwertverschiebungen um einige Wellenzahlen führen können.

Zum Schluss sollte auf den Wert der Tunnelaufspaltung des Schwingungsgrundzustands eingegangen werden: dieser wurde zu  $0.67\text{ cm}^{-1}$  berechnet und steht in sehr guter Übereinstimmung mit aus Mikrowellen-Spektren abgeleiteten Ergebnissen ( $0.65\text{ cm}^{-1}$  [24]). Da sich die Schwingungsfrequenzen der DF-Spektren mit negativer Torsionskomponente auf den  $0(-)$  Zustand beziehen, muss eigentlich die Tunnelaufspaltung des Grundzustandes für einen direkten Vergleich mit berechneten Eigenwerten addiert werden. Die mit Hilfe des theoretischen Wertes korrigierten Frequenzen sind in Tab. 5.10 in Klammern enthalten. Aufgrund der geringen Differenzen ergeben sich jedoch keine Unterschiede zu den vorgenommenen Interpretationen.

Tabelle 5.10: Berechnete (5DXY+5DXZ) und experimentelle [17] Schwingungsfrequenzen des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, aufgeteilt nach Torsionssymmetrie („+“ bzw. „-“). Die experimentellen Werte in Klammern entsprechen den um das 0(+)/0(-)-Splitting korrigierten Frequenzen, siehe auch den Text.

Calc(+)	Calc(-)	Exp(+)	Exp(-)	Zuordnung
0		0		0(+)
	0.67		0 (0.7)	0(-)
18.67				$\rho_1(+)$
	19.52			$\rho_1(-)$
37.23				$2\rho_1(+)$
	38.45			$2\rho_1(-)$
45.94				$\beta_1(+)$
	46.92			$\beta_1(-)$
53.75				$3\rho_1(+)$
	57.47			$3\rho_1(-)$
74.94				$\tau(+)$
76.73				$4\rho_1(+)$
	81.39			$4\rho_1(-)$
	86.11			$\tau(-)$
89.05				$2\beta_1(+)$
89.42				$\rho_1 + \tau(+)$
	90.31			$2\beta_1(-)$
96.89 <sup>4</sup>		107.2		$5\rho_1(+)$
	98.89		99.5/100.8 (100.2/101.5)	$\rho_1 + \tau(-)$
	100.59 <sup>4</sup>		109.2 (109.9)	$5\rho_1(-)$
105.45		110.4		$2\rho_1 + \tau(+)$
	112.31			$2\rho_1 + \tau(-)$
117.68		113.1		$\beta_1 + \tau(+)$
118.92				$6\rho_1(+)$
	120.74			$6\rho_1(-)$
122.50				$3\rho_1 + \tau(+)$
123.36		121.1		$2\tau(+)$
	124.59			$3\rho_1 + \tau(-)$

<sup>4</sup>Hier sind ggf. die Werte 107.8 ( $5\rho_1(+)$ ) und 108.4 cm<sup>-1</sup> ( $5\rho_1(-)$ ) zu verwenden, siehe Text.

(Fortsetzung von Tabelle 5.10)

Calc(+)	Calc(-)	Exp(+)	Exp(-)	Zuordnung
129.33		126.4		$3\beta_1(+)$
	130.63			$\beta_1 + \tau(-)$
	130.78			$3\beta_1(-)$
137.88				$4\rho_1 + \tau(+)$
	140.55		139.1 (139.8)	$\beta_2(-)$
	140.59			$4\rho_1 + \tau(-)$
140.68		141.8		$\beta_2(+)$
144.33				$7\rho_1(+)$
	144.54			$7\rho_1(-)$
	155.36		151.9 (152.6)	$\sigma(-)$
155.41		156.1		$\sigma(+)$
158.57				$2\beta_1 + \tau(+)$
166.19				$\beta_1 + 2\tau(+)$
167.75		168.4		$4\beta_1(+)$
	168.90			$4\beta_1(-)$
	170.49		158.6 (159.3)	$2\tau(-)$
	172.69		162.7 (163.4)	$2\beta_1 + \tau(-)$
178.61				$3\tau(+)$

## 5.5 Interpretation d<sub>1</sub>-Phenol(D<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>

Mit Hilfe des Programms VIBAJ zur Lösung der intermolekularen Schwingungskopplung binärer Systeme lassen sich ohne weitere Modifikationen auch die Schwingungseigenwerte verschiedener Isotopomere des Clusters berechnen. Dazu müssen lediglich die passenden reduzierten Massen sowie Trägheitsmomente verwendet werden, vgl. Anhang C. Aufgrund der verschobenen Schwerpunkte/Hauptträgheitsachsen der Monomere muss noch eine Koordinatentransformation erfolgen, die mit den beiliegenden Hilfsprogrammen gelingt. Die Potenzialfunktion kann dann vollständig vom nicht-deutერიerten System übernommen werden.

Zur Interpretation der DF-Spektren des d<sub>1</sub>-Phenol(D<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> [17] sowie zur Verifikation der Modifikationen der Potenzialhyperfläche wurden die Schwingungseigenwerte des dreifach deutერიerten Clusters in Analogie zum vorangehenden Kapitel berechnet. In

Tab. 5.11 sind die resultierenden Schwingungseigenwerte aufgelistet. Folgende Beobachtungen ließen sich im Vergleich zu der nicht-deuterierten Spezies machen: Bedingt durch die größeren Trägheitsmomente des D<sub>2</sub>O sind die Eigenwerte der Rotationsbewegungen  $\tau$  und  $\beta_2$  merklich tiefer. Damit verbunden ist auch ein deutlich kleineres Torsionssplitting. Bei Betrachtung der Wellenfunktionen erkennt man bei zahlreichen Eigenwerten eine Lokalisierung in einem der beiden Potenzialtöpfe. Hierdurch wird eine Zuordnung der Torsionssymmetrie unmöglich, entsprechende Angaben fehlen in Tab. 5.11. Da jedoch auch die experimentellen Daten nicht aufgelöst vorliegen, ist keine Einschränkung bezüglich der Interpretation gegeben. Aufgrund der größeren reduzierten Masse des Clusters werden auch die Schwingungseigenwerte der Translationsbewegungen abgesenkt. Durch die nun sehr niedrige Fundamentalschwingung der  $\rho_1$ -Mode tritt eine sehr hohe Eigenwertdichte auf. In Kombination mit dem sehr kleinen Torsionssplitting sind einzelne Eigenwerte so eng beieinander, dass mit Hilfe der Filter-Diagonalisierung nur noch eine der möglichen zwei Torsionskomponenten gefunden werden konnte. Im Bereich sehr hoher Obertöne (z.B.  $8\rho_1$ ) sind Konvergenzfehler bezüglich der Basisgröße zu erwarten, die Verwendung von mehr Basisfunktionen war jedoch nicht möglich.

Aus den genannten Gründen gestaltet sich die Interpretation experimenteller Daten schwieriger. Basierend auf den im nicht-deuterierten Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> beobachteten Schwingungsbanden sowie den dort vorgenommenen Überlegungen bezüglich intensiver Moden, die auf starke Geometrieänderungen zwischen dem S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand zurückzuführen sind, wurden die in Tab. 5.11 gezeigten Zuordnungen vorgenommen. Bedingt durch die hohe Eigenwertdichte kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass energetisch eng benachbarte Eigenwerte ebenfalls in Frage kommen. Hierbei muss auch berücksichtigt werden, dass mehrere berechnete Eigenwert-Differenzen so klein sind, dass die entsprechenden Unterschiede im Experiment nicht aufgelöst werden können, sodass also auch hier die Möglichkeit mehrfacher Schwingungsübergänge innerhalb eines *Peaks* gegeben ist.

Der intensive Übergang bei  $144.2\text{ cm}^{-1}$  kann der Streckerschwingung  $\sigma$  zugeordnet werden. Der berechnete Wert ( $149\text{ cm}^{-1}$ ) liegt etwas zu hoch. Dies lässt sich durch die Tatsache begründen, dass bei der Skalierung der Potenzialfläche auf den höherliegenden Eigenwert des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> optimiert wurde. In Übereinstimmung mit Zuordnungen, die auf Isotopenverschiebungen beruhen [17], kann die schwache Bande bei  $110.4\text{ cm}^{-1}$  mit der  $\beta_2$ -Schwingung korreliert werden. Sowohl die  $2\tau(+)$  als auch die  $2\tau(-)$ -Schwingungseigenwerte werden im Experiment beobachtet, wie im Fall des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> tritt auch der  $5\rho_1$ -Oberton auf. Oberhalb von  $150\text{ cm}^{-1}$  wurden Zuordnungen zu Obertönen und Kombinationsbanden der  $\beta_2$  und  $\tau$ -Moden vorgenommen.

Tabelle 5.11: Berechnete (5DXY+5DXZ) und experimentelle [17] Schwingungsfrequenzen des d<sub>1</sub>-Phenol(D<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>.

Calc	Exp	Zuordnung		Calc	Exp	Zuordnung
0.00		0		130.34		$2\rho_1 + \beta_2$
0.03		0		133.21		$2\rho_1 + \beta_2$
17.55		$\rho_1$		134.75	137.7	$3\tau$
17.60		$\rho_1$		135.71		$2\beta_1 + \tau$
35.12		$2\rho_1$		137.10		$2\beta_1 + \tau$
35.16		$2\rho_1$		139.36		$8\rho_1$
39.35		$\beta_1$		139.90		$8\rho_1$
39.40		$\beta_1$		141.15		$2\rho_1 + 2\tau$
52.69	52.5	$3\rho_1$		141.89		$\beta_1 + 2\tau$
52.72		$3\rho_1$		142.44		$4\rho_1 + \tau$
59.39		$\tau$		143.45		$4\beta_1$
60.50		$\tau$		143.54		$4\beta_1$
69.94		$4\rho_1$		148.43		$3\rho_1 + \beta_2$
70.05		$4\rho_1$		149.29		$\rho_1 + 3\tau$
72.42		$\rho_1 + \tau$		149.35	144.2	$\sigma$
74.85		$\rho_1 + \tau$		149.48		$\sigma$
75.99		$2\beta_1$		152.77	153.0	$\beta_1 + 2\tau$
76.02		$2\beta_1$		155.61		$9\rho_1$
85.41	86.6	$5\rho_1$		156.14		$9\rho_1$
86.16		$5\rho_1$		159.09		$\beta_1 + \beta_2$
88.64		$2\rho_1 + \tau$		159.38		$5\rho_1 + \tau$
89.59		$2\rho_1 + \tau$		159.68		$\beta_1 + \beta_2$
98.51		$\beta_1 + \tau$		159.93		$5\rho_1 + \tau$
100.09		$\beta_1 + \tau$		161.63	162.0	$\tau + \beta_2$
100.87		$6\rho_1$		162.02		$4\rho_1 + \beta_2$
103.66	105.2	$2\tau$		162.39		$4\rho_1 + \beta_2$
107.18	110.4	$\beta_2$		163.79		$2\rho_1 + 3\tau$
107.56		$3\rho_1 + \tau$		165.13		$\tau + \beta_2$
107.97		$3\rho_1 + \tau$		170.22		$\rho_1 + \sigma$
108.04		$\beta_2$		170.23	171.2	$3\tau$
110.38		$6\rho_1$		171.68		$3\beta_1 + \tau$
111.92		$3\beta_1$		173.15	173.5	$4\tau$
112.69		$3\beta_1$		173.60		$\beta_1 + 3\tau$
115.41	119.2	$2\tau$		174.18		$3\beta_1 + \tau$
115.87		$\rho_1 + 2\tau$		175.29		$5\rho_1 + \beta_2$
117.53		$\rho_1 + \beta_2$		176.05	179.7	$5\beta_1$
122.74		$7\rho_1$		178.85		$2\beta_1 + 2\tau$
123.30		$\rho_1 + \beta_2$		185.72		$\beta_1 + \sigma$
129.00		$\rho_1 + 2\tau$				

## 5.6 Interpretation d<sub>1</sub>-Phenol(HOD)<sub>1</sub>

Mit dem partiell deuterierten Cluster d<sub>1</sub>-Phenol(HOD)<sub>1</sub> liegt jetzt ein nicht symmetrisches System vor. Da bei der Programmierung von VIBAJ keine Symmetrie vorausgesetzt wurde, lassen sich auch die mehrdimensionalen Schwingungseigenwerte dieses Isotopomers ohne weitere Modifikationen berechnen. In Bezug auf die Vergleichbarkeit mit den Eigenwerten der Isotopomere Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> und d<sub>1</sub>-Phenol(D<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> ist jedoch Folgendes zu beachten: Aufgrund der partiellen Deuterierung des Wassers ist die Lage der Hauptträgheitsachsen des Monomers gegenüber denjenigen im H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O verkippt. Daraus resultiert eine abweichende Definition der Eulerwinkel. Auf die Berechnung der Schwingungseigenwerte hat diese Tatsache keine Bedeutung, da die Programmierung unabhängig von diesen systemabhängigen Definitionen erfolgte. Es ist aber ein Einfluss auf die Skalierung der Potenzialfunktion gegeben, welche mit Hilfe der Eulerwinkel gelang.

In Tab. 5.12 werden die berechneten Schwingungseigenwerte den Übergängen im DF-Spektrum [17] gegenübergestellt. Wie im Fall des d<sub>1</sub>-Phenol(D<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> ist weder im Experiment noch aufgrund der Analyse der Wellenfunktionen eine Aussage über die Torsionssymmetrie möglich. Es fällt auf, dass die Fundamentalschwingung der  $\rho_1$ -Mode leicht *unterhalb* des Wertes im dreifach deuterierten Isotopomer liegt. Dies ist aufgrund der kleineren reduzierten Masse jedoch nicht zu erwarten. Der Effekt lässt sich auf die angesprochene Skalierung der Potenzialfunktion zurückführen und konnte durch vergleichende Rechnungen mit der nicht skalierten Hyperfläche erklärt werden; hier wird ein regulärer Isotopeneffekt gefunden. Im Hinblick auf die verbleibenden Koordinaten konnte keine entsprechende Abhängigkeit von der Skalierung festgestellt werden, sodass eine Interpretation der experimentellen Daten möglich ist:

Bei der intensivsten Bande des Spektrums (148.0 cm<sup>-1</sup>) handelt es sich erneut um die Streckerschwingung  $\sigma$ , die vergleichbar zum d<sub>1</sub>-Phenol(D<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> etwas zu hoch berechnet wird (152 cm<sup>-1</sup>). Entgegen vorangehender Überlegungen, die auf Isotopenverhältnissen beruhen [17], muss der Übergang bei 124.2 cm<sup>-1</sup> der Knickschwingung  $\beta_2$  zugeordnet werden, die Übereinstimmung mit dem berechneten Wert (124.1/124.7 cm<sup>-1</sup>) ist exzellent. Bedingt durch sehr starke Kopplung, die sich in einer Mischung der Schwingungswellenfunktionen äußert, besitzt auch die  $2\tau$ -Mode (132.4 cm<sup>-1</sup> experimentell, 130.2 cm<sup>-1</sup> berechnet) große Intensität. Die verbleibenden Banden bei 109.2, 134.8 und 143.0 cm<sup>-1</sup> lassen sich als  $\beta_1 + \tau$ ,  $2\beta_1 + \tau$  und  $3\tau$  interpretieren, hier ist aber durch die Nähe weiterer Eigenwerte keine eindeutige Feststellung möglich.

Tabelle 5.12: Berechnete (5DXY+5DXZ) und experimentelle [17] Schwingungsfrequenzen des d<sub>1</sub>-Phenol(HOD)<sub>1</sub>.

Calc	Exp	Zuordnung		Calc	Exp	Zuordnung
0.00		0		106.56		5 $\rho_1$
0.44		0		108.88	109.2	$\beta_1 + \tau$
16.47		$\rho_1$		110.36		3 $\rho_1 + \tau$
17.31		$\rho_1$		118.86		3 $\beta_1$
29.49		2 $\rho_1$		120.72		3 $\beta_1$
33.61		2 $\rho_1$		124.08	124.2	$\beta_2$
42.14		$\beta_1$		124.68		$\beta_2$
43.16		$\beta_1$		126.63		4 $\rho_1 + \tau$
49.63		3 $\rho_1$		126.85		6 $\rho_1$
50.59		3 $\rho_1$		130.20	132.4	2 $\tau$
60.24		$\tau$		134.32		6 $\rho_1$
67.59		$\tau$		136.10		4 $\rho_1 + \tau$
71.28		4 $\rho_1$		136.39	134.8	2 $\beta_1 + \tau$
76.60		4 $\rho_1$		144.32		$\beta_1 + 2\tau$
80.29		$\rho_1 + \tau$		145.45	143.0	3 $\tau$
81.78		2 $\beta_1$		147.31		2 $\beta_1 + \tau$
83.42		2 $\beta_1$		152.07	148.0	$\sigma$
86.43		2 $\rho_1 + \tau$		152.67		$\sigma$
97.55		$\beta_1 + \tau$		155.38		4 $\beta_1$
100.88		5 $\rho_1$		158.01		4 $\beta_1$
105.53		2 $\tau$				

## 5.7 Zusammenfassung und Ausblick

Anhand des Beispielsystems Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> wurde das in dieser Arbeit entwickelte Programm zur Berechnung der intermolekularen Schwingungskopplung binärer Cluster erfolgreich getestet. Der allgemeine Ansatz sowie die effizienten Algorithmen erlaubten die Lösung des sechsdimensionalen Schwingungsproblems unter Berechnung der ca. 100 niedrigsten Eigenwerte *und* Eigenvektoren eines stark gekoppelten Systems mit hoher Zustandsdichte und ohne Symmetrievoraussetzung.

In Kombination mit einer systematischen Analyse und grafischen Auswertung von Eigenfunktionen gelang erstmals die vollständige Interpretation der DF-Spektren des Systems im charakteristischen Bereich  $< 200 \text{ cm}^{-1}$ . Durch Korrelation experimenteller und theoretischer Schwingungsfrequenzen konnte die Qualität der verwendeten Potenzialfunktion durch Einführung von Skalierungsfaktoren verbessert werden, sodass diese

Analyse einen wertvollen Beitrag für die Entwicklung einer Potenzialfunktion „spektroskopischer Genauigkeit“ liefert. Durch analoge Berechnung der Schwingungsfrequenzen zweier deuterierter Isotope konnte die breite Anwendbarkeit demonstriert und die Zuverlässigkeit der Modifikationen bestätigt werden.

In den vorangehenden Diskussionen über die Zuordnung experimenteller Schwingungsbanden konnten Intensitäten nur aus geometrischen Überlegungen sowie aus Erfahrungen mit dreidimensional berechneten Franck-Condon-Intensitäten [19] abgeleitet werden. Für eine genaue Simulation der  $S_1 \rightarrow S_0$ -Intensitäten ist die Berechnung von Schwingungswellenfunktionen des elektronisch angeregten Zustandes erforderlich. Sobald eine geeignete Potenzialfunktion zur Verfügung steht, kann das vorliegende Programm hierzu verwendet werden. Anschließend kann dann die Berechnung von Franck-Condon-Integralen erfolgen.

Neben der Übertragbarkeit auf andere binäre Cluster des Typs „großes Molekül – kleines Molekül“ erlaubt die modulare Programmierung, ggf. nach kleinen Erweiterungen, auch die Berechnung weiterer, mehrdimensionaler Bewegungen. Als solche seien z.B. Protonentransfer als Funktion mehrerer Gerüstschwingungen oder gekoppelte O–H/N–H Streckschwingungsfrequenzen in mehrfach wasserstoffverbrückten Systemen zu nennen.



## Kapitel 6

# Streckschwingungsfrequenzen in H-brückengebundenen Aromat-Wasser Clustern

O–H und N–H Streckschwingungsfrequenzen in wasserstoffbrückengebundenen Aromat-Wasser Clustern dienen als Sonde für die Existenz einer intermolekularen Bindung, sowie für ihre Art und Stärke. Wie auch die intermolekularen Schwingungen (Kap. 5) reagieren sie sensitiv auf Geometrieänderungen in der unmittelbaren Umgebung und auf elektronische Effekte wie Anregung oder Ionisation. Sie können somit zur Strukturaufklärung herangezogen werden.

Experimentelle Schwingungsfrequenzen von binären Clustern, die einen Aromaten enthalten, können in der Gasphase (Molekularstrahl) z.B. über folgende massen-, isomeren- und zustandsselektive Methoden erhalten werden: IR/R2PI-Spektroskopie (*Infrared Resonant Two-Photon Ionization* [52, 53]) im  $S_0$ -Zustand, R2PI- oder IR/R2PI-Spektroskopie [204–206] im  $S_1$ -Zustand sowie IR/PIRI-Spektroskopie (*Infrared Photo Induced Rydberg Ionization* [207]) oder eine Variante der IR-Photodissoziationsspektroskopie [18] im  $D_0$ -Zustand. Mit Hilfe von theoretischen Untersuchungen können dann Zuordnungen der beobachteten Banden zu (Normal-)Schwingungen gemacht werden. In Systemen wie dem Phenol( $H_2O$ )<sub>1</sub> oder dem Indol( $H_2O$ )<sub>1</sub>, deren aromatisches System nur eine funktionelle Gruppe besitzt, wird in der Regel nur ein Strukturtyp ausgebildet, sodass eine Interpretation vereinfacht wird. Hierbei tritt die O-H bzw. N-H Gruppe des Aromaten als Donor in einer quasilinearen H-Brücke zum Wasser auf. Falls das System jedoch mehrere funktionelle Gruppen enthält, so kann zunächst keine eindeutige Vorhersage über den Ort der Bindung getroffen werden. In diesem Fall sind aufwändige *ab initio*-Rechnungen mit hoher Genauigkeit erforderlich, um experimentelle Befunde erklären zu können. Als solch ein System werden in dieser Arbeit die kationischen Wasser-Cluster von 3- und 4-Aminophenol betrachtet.

Wie bereits in Kap. 3.2 angedeutet, zeigen Streckschwingungen von O–H und N–H Gruppen, die als Donatoren in Wasserstoffbrückenbindungen fungieren, mitunter ausgeprägt anharmonisches Verhalten, sodass eine Normalkoordinatenanalyse zu falschen Schwingungsfrequenzen führen kann. Das Ausmaß der Anharmonizität ist hierbei systemspezifisch und wird stark durch elektronische Effekte benachbarter funktioneller Gruppen beeinflusst. Im Folgenden wird deshalb die potenzielle Energie der Schwingungsbewegung explizit anharmonisch berechnet und das zugehörige Schwingungseigenwertproblem gelöst.

Bei der Elongation der O–H oder N–H Bindung des Donators findet ein Bindungsbruch statt, und bei weiterer Auslenkung wird aufgrund der *linearen* Wasserstoffbrücke eine neue (kovalente) Bindung zum Akzeptor ausgebildet. Die Bewegung lässt sich als Protonentransfer (PT)<sup>1</sup> beschreiben (vgl. Abb. 3.1 auf Seite 20). Aus diesem Grund muss bei der Berechnung der potenziellen Energie die statische und dynamische Korrelation der  $\sigma$ -Elektronen berücksichtigt werden, es ist also ein Multikonfigurationsansatz erforderlich. Im Fall einer CASSCF-Rechnung müssen die an dem Protonentransfer beteiligten  $\sigma$ -Orbitale in den aktiven Raum aufgenommen werden. Aufgrund des Rechenaufwandes derartiger Verfahren können so jedoch nur kleine Systeme untersucht werden. Im Gegensatz zur Anharmonizität handelt es sich hier um einen lokalen Effekt, der hauptsächlich durch die an der Bindung beteiligten Atome – O–H $\cdots$ O oder N–H $\cdots$ O – bedingt ist. Im Rahmen dieser Arbeit werden die anharmonischen Streckschwingungsfrequenzen/Protonentransfer-Koordinaten der Systeme Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> und Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> sowie derer Kationen als Prototypen für diese O–H $\cdots$ O bzw. N–H $\cdots$ O-Bindung berechnet, indem CASSCF-Rechnungen mit einem großen aktiven Raum durchgeführt werden, welcher die angesprochenen  $\sigma$ -Orbitale enthält. Für größere Systeme wie die 3- bzw. 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Cluster wird eine Strategie vorgestellt, die auf Skalierungsfaktoren für CASSCF-Rechnungen mit kleinerem aktiven Raum beruht.

Im Folgenden wird zunächst gezeigt, wie Minimumstrukturen der zu untersuchenden Spezies in verschiedenen elektronischen Zuständen erhalten wurden. Ausgehend von diesen Strukturen wird dann die potenzielle Energie der Protonentransfer-Reaktion berechnet. Hiermit ergibt sich die Möglichkeit, anharmonische Streckschwingungsfrequenzen zu berechnen und mit ihrer Hilfe eine Interpretation experimenteller Daten vorzunehmen. Dieses Kapitel endet mit einem Ausblick über die Übertragbarkeit der vorgestellten Rechnungen auf verwandte Systeme.

---

<sup>1</sup>Es wird durchgehend der Begriff *Protonentransfer* verwendet. Ob es sich stattdessen auch um einen *Wasserstofftransfer* handeln könnte, wird in Kap. 6.2 diskutiert.

## 6.1 Berechnung von Struktur und Energien

Es sollen Strukturen und Energien unterschiedlicher Aromat-Wasser-Cluster in drei verschiedenen elektronischen Zuständen ( $S_0$ -,  $S_1$ - und  $D_0$ -Zustand) berechnet werden. Um eine Systematik in den zu untersuchenden Verbindungen auffinden zu können – bzw. um direkte (Energie-)Vergleiche durchführen zu können – ist es erforderlich, alle Systeme auf *einem* theoretischen Niveau zu behandeln. Da sowohl kationische (d.h. *open-shell*) als auch elektronisch angeregte Zustände sowie Geometrien mit dissoziativem Charakter ausreichend genau berechnet werden sollen, bietet sich bei der Größe der vorliegenden Systeme nur die CASSCF-Methode in Kombination mit einer *double- $\zeta$* -Basis an. Dass es sich hierbei nicht nur um eine aus diesen Anforderungen folgende Notwendigkeit, sondern tatsächlich um eine geeignete Methode handelt, wurde bereits im Kapitel über theoretische Grundlagen (Kap. 2.1) verdeutlicht.

### 6.1.1 Phenol( $H_2O$ )<sub>1</sub>: $S_0$ -, $S_1$ - und $D_0$ -Zustand

Die Struktur des Phenol( $H_2O$ )<sub>1</sub> wurde bereits in zahlreichen theoretischen Arbeiten untersucht [4–6, 9, 10, 14–16, 19–21, 23, 116, 208–211]. Als stabilste und einzige im Experiment beobachtete Geometrie stellte sich die Donor-Struktur heraus, die in Abb. 6.1 aufgezeigt ist.

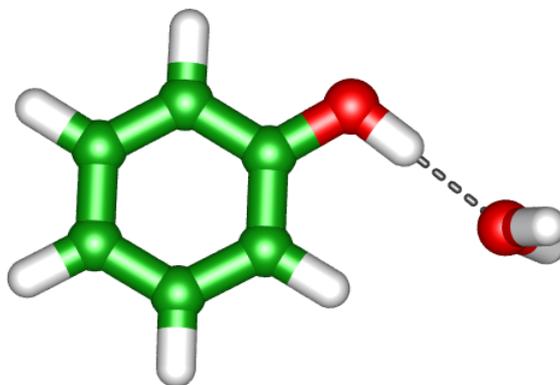


Abbildung 6.1: Donor-Minimum des Phenol( $H_2O$ )<sub>1</sub>. Die prinzipielle Geometrie ist in den elektronischen Zuständen  $S_0$ ,  $S_1$  und  $D_0$  identisch. Die genauen Strukturparameter sind in Ref. [116] zu finden.

Trotz der detaillierten Untersuchung dieses Systems verblieben noch einige ungeklärte Effekte. Im Hinblick auf die Struktur des Systems (in verschiedenen elektronischen Zuständen) ist hier insbesondere die Tatsache zu nennen, dass die intramolekularen Bindungsparameter im Bereich der funktionellen Gruppe C–O–H sowie die intermolekularen Abstände auf verschiedenen theoretischen Niveaus Fluktuationen

zeigen. Zudem sind starke Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Rotationskonstanten vorhanden. Als Ursache hierfür ist zu nennen, dass in den bisher aufwändigsten Untersuchungen unter Anwendung der CASSCF-Methode ein aktiver Raum bestehend aus  $\pi$ -Orbitalen des Benzol-Gerüsts und der Carbonyl-Gruppe verwendet wurde [19, 21]. Zur genauen Beschreibung der C–O sowie O–H Bindungslängen ist dieser aktive Raum nicht geeignet, da der Effekt der  $\sigma$ -Korrelation vernachlässigt wird. So findet man z.B. zu kurze C–O und O–H Bindungslängen. In dieser Arbeit wird ein sehr großer aktiver Raum verwendet, der neben den genannten  $\pi$ -Orbitalen zusätzliche  $\sigma$ -Orbitale im Bereich der Carbonyl-Gruppe sowie der intermolekularen Bindung besitzt. Auf diese Weise werden direkt zwei Effekte behandelt: zum einen erfolgt eine bessere Beschreibung der Geometrie des Systems, sodass bessere Bindungsparameter erwartet werden können. Zum anderen ist für die Berechnung des Protonentransfers eine Verwendung eines aktiven Raumes, der Bindungsbruch und Bindungsbildung beschreiben kann, unabdingbar.

Der aktive Raum setzt sich somit aus den Standard- $\pi$ -Orbitalen CAS(8,7) sowie den in Abb. 6.2 gezeigten zusätzlichen  $\sigma$ -Orbitalen zusammen. Dieser  $\sigma$ -Raum enthält neben den bereits angesprochenen bindenden und anti-bindenden Orbitalen der C–O Bindung auch ein entsprechendes Paar Orbitale, welches die O–H Bindung beschreibt. Man erkennt, dass diese vier Orbitale nicht streng lokalisiert, sondern über die C–O–H Gruppe verteilt sind. Zusätzlich werden ein besetztes sowie ein virtuelles Orbital des Sauerstoffs im Wasser in den aktiven Raum aufgenommen. Diese Orbitale besitzen  $p$ -Charakter und entsprechen dem *lone-pair* des Wassers, das in Richtung des Phenolgerüsts zeigt. Diese Orbitale sind erforderlich, um die Auswirkung einer protonentfernten Struktur zu untersuchen. Während einer Auslenkung des Wasserstoffatoms im Rahmen der O–H-Streckschwingung bilden diese Orbitale eine neue O–H-Bindung aus, wohingegen die PhO–H Bindung dissoziiert wird und die ursprünglichen bindenden und anti-bindenden Orbitale ihrerseits in *lone-pair*-Orbitale übergehen.

Somit ergibt sich im Fall des  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustandes ein gesamter aktiver Raum von CAS(14,13), während im  $D_0$ -Zustand ein CAS(13,13) vorliegt<sup>2</sup>. Unter Verwendung der cc-pVDZ-Basis wurde das Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> in allen drei elektronischen Zuständen vollständig optimiert, wobei die  $C_s$ -Symmetrie des Systems ausgenutzt wurde. Die genauen Strukturparameter sind in der Veröffentlichung [116] aufgelistet. Es gelang eine sehr gute Reproduktion der experimentellen Daten [10, 11, 212]. Insbesondere wurden die C–O und O–O Abstände gut wiedergegeben. Im Gegensatz zu vorangehenden CAS(8,7)-Rechnungen ohne zusätzliche  $\sigma$ -Orbitale werden typischerweise um ca. 0.02–0.04 Å längere Bindungen erhalten. Beim Übergang vom  $S_0$ - zum  $S_1$ -Zustand wird eine deutliche Aufweitung des aromatischen Rings beobachtet, die im Einklang mit experimentellen Befunden ist. Die damit verbundene Verkürzung der C–O und O–O Abstände

---

<sup>2</sup>Im Folgenden wird nur noch der aktive Raum für die neutralen Spezies genannt. Es versteht sich von selbst, dass im  $D_0$ -Zustand ein Elektron weniger vorliegt.

wird richtig berechnet. Im  $D_0$ -Zustand besitzt Phenol( $H_2O$ )<sub>1</sub> einen merklich chinoiden Charakter und weist aufgrund der Ladung des Aromaten eine höheren Acidität und somit einen deutlich kürzeren intermolekularen Abstand bei gleichzeitig verlängerter O–H Bindungslänge auf.

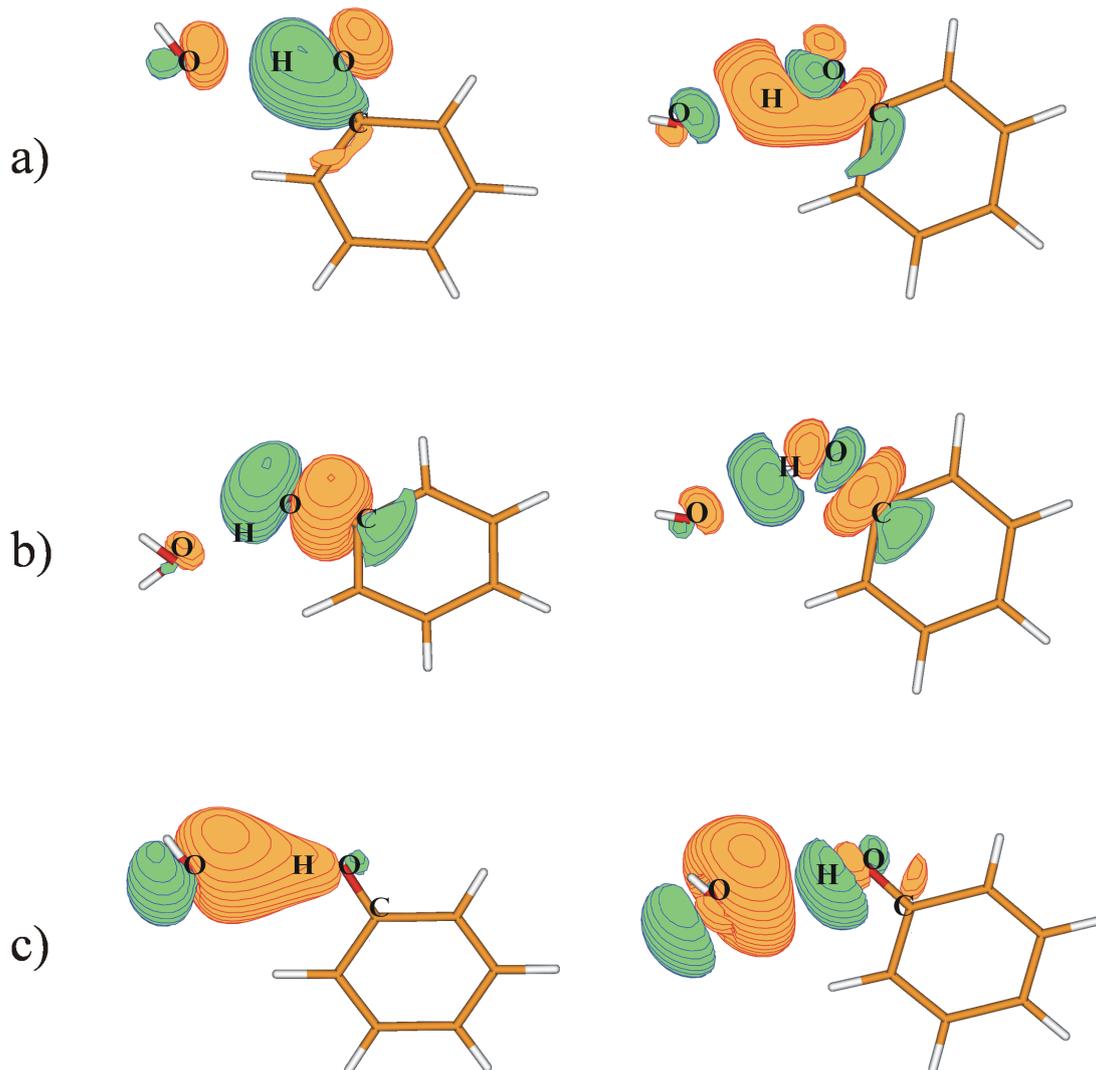


Abbildung 6.2:  $\sigma$ -Orbitale des aktiven Raums: a) bindendes und anti-bindendes O–H Orbital, b) bindendes und anti-bindendes C–O Orbital, c)  $2p$ - und  $3p$ -Orbital des Sauerstoffs im Wasser.

### 6.1.2 Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>: S<sub>0</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand

Die prinzipielle Struktur des Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clusters wurde bereits in mehreren theoretischen Arbeiten untersucht (z.B. [80, 85, 117, 213–215]) und ist in Abb. 6.3 aufgezeigt. Um jedoch eine bessere Beschreibung der Wasserstoffbrücken-Geometrie zu erhalten, wurden in Analogie zum Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> CASSCF-Rechnungen unter Einbeziehung eines  $\sigma$ -Raumes durchgeführt. Hierzu wurden die bindenden und anti-bindenden N–H Orbitale sowie ein *lone-pair* des Wassers und ein zusätzliches 3*p*-Orbital am Sauerstoff ausgewählt (die letzten beiden Orbitale entsprechen denen in Abb. 6.2c). Da das System auch im Hinblick auf protonentfernierte Strukturen untersucht werden soll, ergab sich die Notwendigkeit zur Einbeziehung zweier weiterer Orbitale, nämlich eines bindenden und anti-bindenden N–C Orbitals.

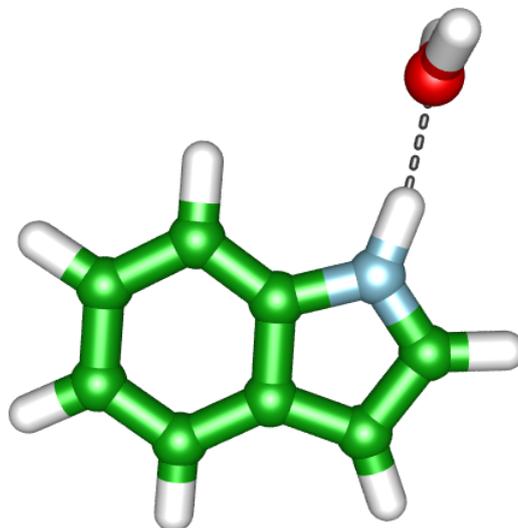


Abbildung 6.3: Struktur des Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>. Auch hier ist die Geometrie in den elektronischen Zuständen S<sub>0</sub> und D<sub>0</sub> sehr ähnlich, vgl. z.B. [80, 117].

Das  $\pi$ -System des Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> besteht aus 10 Elektronen in 9 Orbitalen. Da der gesamte  $\pi + \sigma$ -Raum mit CAS(16,15) zu groß ist, wurden das  $\pi$ -Orbital mit größter und das  $\pi^*$ -Orbital mit kleinster Besetzung fortgelassen (siehe [214]), sodass sich ein aktiver Raum von CAS(14,13) ergibt. Diese Reduktion sollte keinen Einfluss auf die intermolekulare Geometrie sowie die Protonentransferkoordinate haben, da die genannten Orbitale hiervon räumlich getrennt sind.

Die nach Minimierung erhaltenen Strukturparameter sind in den Veröffentlichungen [80] und [117] aufgelistet. Auch hier wurde sowohl im S<sub>0</sub>- als auch D<sub>0</sub>-Zustand eine C<sub>s</sub>-symmetrische Struktur gefunden. Es fällt auf, dass beim Übergang vom S<sub>0</sub>- zum D<sub>0</sub>-Zustand eine Verkürzung des N–O Abstandes um ca. 0.21 Å auftritt. Die entsprechende Änderung beim Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> ist mit 0.29 Å deutlich größer.

### 6.1.3 3- und 4-Aminophenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>: D<sub>0</sub>-Zustand

Im Fall der Wassercluster von 3- oder 4-Aminophenol ergeben sich zahlreiche Isomere, auf die auch in Kap. 7.1 näher eingegangen wird. Zur Klärung experimenteller Schwingungsspektren des D<sub>0</sub>-Zustandes wurden CASSCF-Rechnungen an O–H···OH<sub>2</sub> und N–H···OH<sub>2</sub> gebundenem 4-Aminophenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub><sup>+</sup> (4-AP( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub><sup>+</sup>) und zwei Isomeren des O–H···OH<sub>2</sub> gebundenen 3-Aminophenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub><sup>+</sup> (3-AP( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub><sup>+</sup>) durchgeführt (vgl. Abb. 6.4).

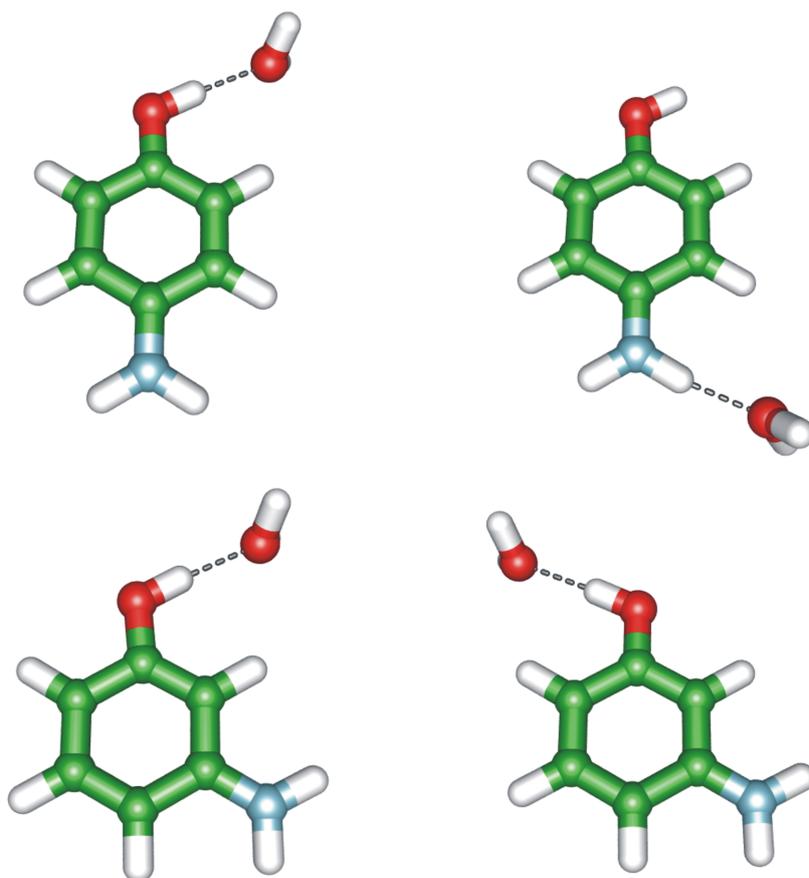


Abbildung 6.4: Oben: O–H···O und N–H···O gebundene Isomere des 4-AP( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub><sup>+</sup>. Unten: *cis*- und *trans*-Isomer des O–H···O gebundenen 3-AP( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub><sup>+</sup>.

Im Fall der O–H···O-gebundenen Spezies ist zur Beschreibung des C–O–H Gerüsts sowie der intermolekularen Wechselwirkung ein  $\sigma$ -Raum erforderlich, der demjenigen im Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> entspricht (sechs Elektronen in sechs Orbitalen). Aufgrund der zusätzlichen funktionellen Gruppe umfasst der  $\pi$ -Raum nun jedoch zehn Elektronen in acht Orbitalen, sodass sich ein „großer“ aktiver Raum von CAS(16,14) ergibt. Bei den N–H···O-Isomeren wäre der  $\sigma$ -Raum mindestens ein CAS(8,8), da die beiden N–H

Bindungen bedingt durch starke Orbitalmischungen nicht getrennt voneinander behandelt werden können. Somit ergäbe sich ein Raum von mindestens CAS(18,16). Derartig große aktive Räume können mit den heute zur Verfügung stehenden Programmen/Rechnern nicht verwendet werden. Es besteht prinzipiell die Möglichkeit, wie im Fall des Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> einige der  $\pi$ -Orbitale aus dem aktiven Raum zu nehmen. Dies ist jedoch aufgrund des kleineren aromatischen Systems mit einem größeren Fehler behaftet, zudem müssten mindestens drei statt zwei Orbitale entfernt werden. Basierend auf dem in der Einleitung dieses Kapitels beschriebenen Ansatz werden die AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster nur unter Verwendung des  $\pi$ -Raumes CAS(10,8) berechnet.

Alle kationischen Systeme besitzen  $C_s$ -Symmetrie. Beim O–H···O-gebundenen 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> fällt auf, dass im Vergleich zum Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> ein um 0.13 Å deutlich längerer O–O Abstand auftritt, der auf eine schwächere intermolekulare Bindung hinweist. Das analoge N–H···O-gebundene Isomer besitzt einen N–O Abstand, der quasi identisch mit demjenigen im Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> ist, und ist auf CASPT2//CASSCF(10,8)/cc-pVDZ-Niveau um 1220 cm<sup>-1</sup> instabiler. Die Strukturparameter der beiden 3-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Isomere sind nahezu identisch und zeigen auch im Vergleich zum 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> kaum Unterschiede. Lediglich der O–O Abstand ist nochmals um ca. 0.025 Å länger. Das *cis*-Isomer ist um 210 cm<sup>-1</sup> stabiler als die *trans*-Struktur. Die genauen Geometrieparameter sind der Veröffentlichung [117] zu entnehmen.

## 6.2 Potenzialfunktionen

### 6.2.1 Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>: S<sub>0</sub>-, S<sub>1</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand

Ausgehend von der jeweiligen CAS(14,13)-Minimumstruktur wurden die Potenzialfunktionen des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> im S<sub>0</sub>-, S<sub>1</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand durch lineare Auslenkung der O–H Bindungslänge berechnet. Dies geschah in 0.1 Å-Schritten und wurde so lange fortgesetzt, bis die Energie bedingt durch die unmittelbare Nähe des H-Atoms zu einem der O-Atome sehr stark angestiegen war (über 100000 cm<sup>-1</sup>, insgesamt ca. 20 Punkte). Damit die Energien zweier CASSCF-Rechnungen miteinander verglichen werden können, muss darauf geachtet werden, dass in beiden Rechnungen *dieselben* Orbitale den aktiven Raum bilden. Aus diesem Grund wurden die Auslenkungen sequentiell durchgeführt: Zunächst wurde eine 0.1 Å-Elongation vorgenommen *und die Wellenfunktion der nicht ausgelenkten Struktur als Startwert für die CASSCF-Rechnung verwendet*. Die so erhaltenen Orbitale dienen dann wiederum als Eingabe für die Rechnung bei 0.2 Å, usw. Durch grafische Betrachtung der aktiven Orbitale an jedem Schritt konnte gewährleistet werden, dass keine Orbitalrotationen auftraten. Mit Hilfe des oben beschriebenen aktiven Raumes gelang so eine konsistente Beschreibung des Protonentransfers.

Hier eine Anmerkung: Aufgrund von formalen Überlegungen ist zur Beschreibung des Protonentransfers nur ein minimaler aktiver  $\sigma$ -Raum von drei Orbitalen erfor-

derlich (O–H bindend und anti-bindend – diese Bindung wird gebrochen – und ein nicht-bindendes Orbital am Wasser – hier wird eine neue Bindung geformt). Tests mit diesem Raum ergaben aber, dass diese Orbitale bei starken Elongationen aus dem aktiven Raum „rotieren“ und stattdessen C–O-Orbitale auftreten. Hieraus folgte die Erkenntnis, dass *beide* Orbitalpaare erforderlich sind. Diese Tatsache wird auch durch die Mischung der Orbitale (Abb. 6.2) verdeutlicht. Für das zusätzliche virtuelle  $3p$ -Orbital gilt Analoges.

Die somit resultierenden Potenzialkurven sind in Abb. 6.5 aufgezeigt. Die Potenzialverläufe der neutralen Zustände  $S_0$  und  $S_1$  sind sehr ähnlich: Bis zu einer Energie von etwa  $10000\text{ cm}^{-1}$  lässt sich ein harmonisches Verhalten beobachten. Bei weiteren Auslenkungen des H-Atoms in Richtung des Wassermoleküls verbreitert sich das Potenzial aufgrund der attraktiven Wechselwirkung mit den *lone-pair* des Sauerstoffs. Noch größere Auslenkungen führen ebenso wie negative Elongationen zur extrem starken interatomaren Repulsion. Demgegenüber ist die Potenzialkurve des  $D_0$ -Zustandes deutlich abgeflacht und bereits bei kleinen Auslenkungen stark anharmonisch. Bedingt durch den kürzeren intermolekularen Abstand und eine größere O–H Bindungslänge [116] tritt die attraktive  $\text{H}\cdots\text{OH}_2$ -Wechselwirkung viel eher auf. Dies geht einher mit der höheren Bindungsenergie sowie stärkeren Acidität im Ion.

Alle drei Potenzialkurven zeigen, dass kein protonentransferiertes Minimum auftritt. Ebenso konnte durch Relaxation der verbleibenden  $3N - 7$  Koordinaten kein PT-Minimum erhalten werden, auch wenn das extrem flache Potenzial im  $D_0$ -Zustand eine gewisse Tendenz zum Protonentransfer vermuten lässt. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit vorherigen theoretischen Untersuchungen, die auf anderen *ab initio*-Methoden beruhen [13, 210, 214].

Zur Verifikation des CASSCF-Ansatzes wurden am Beispiel des  $\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_1^+$  ausgewählte Elongationen mit Hilfe der deutlich aufwändigeren CASPT2-Methode berechnet. Der Verlauf der relativen Energie zeigte hierbei eine gute Übereinstimmung beider Methoden (Abb. 6.6). Diese Beobachtung, dass CASSCF und CASPT2-Energien bei Protonentransfer-Reaktionen nahezu identische Ergebnisse *bei Verwendung eines großen aktiven Raumes* liefern, wurde ebenfalls von Sobolewski und Domcke am Beispiel des Malonaldehyds gemacht [216–218].

Neben den CAS-Rechnungen unter Verwendung des (14,13)-Raumes bestehend aus  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitalen („großer Raum“) wurden auch analoge Untersuchungen mit dem Standard- $\pi$ -Raum CAS(8,7) durchgeführt („kleiner Raum“). Die Potenzialkurven des  $S_0$ - und  $D_0$ -Zustandes sind ebenfalls in Abb. 6.6 enthalten. Eine Diskussion der Unterschiede folgt später.

Im Rahmen einer Mulliken Populationsanalyse wurden die Minimumgeometrie sowie eine protonentransferierte Struktur (Auslenkung der O–H Bindungslänge um  $0.9\text{ \AA}$  im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand bzw.  $0.6\text{ \AA}$  im  $D_0$ -Zustand) im Hinblick auf die Tatsache untersucht, ob es sich um einen Protonen- oder Wasserstofftransfer handelt. Im  $S_0$ -Zustand

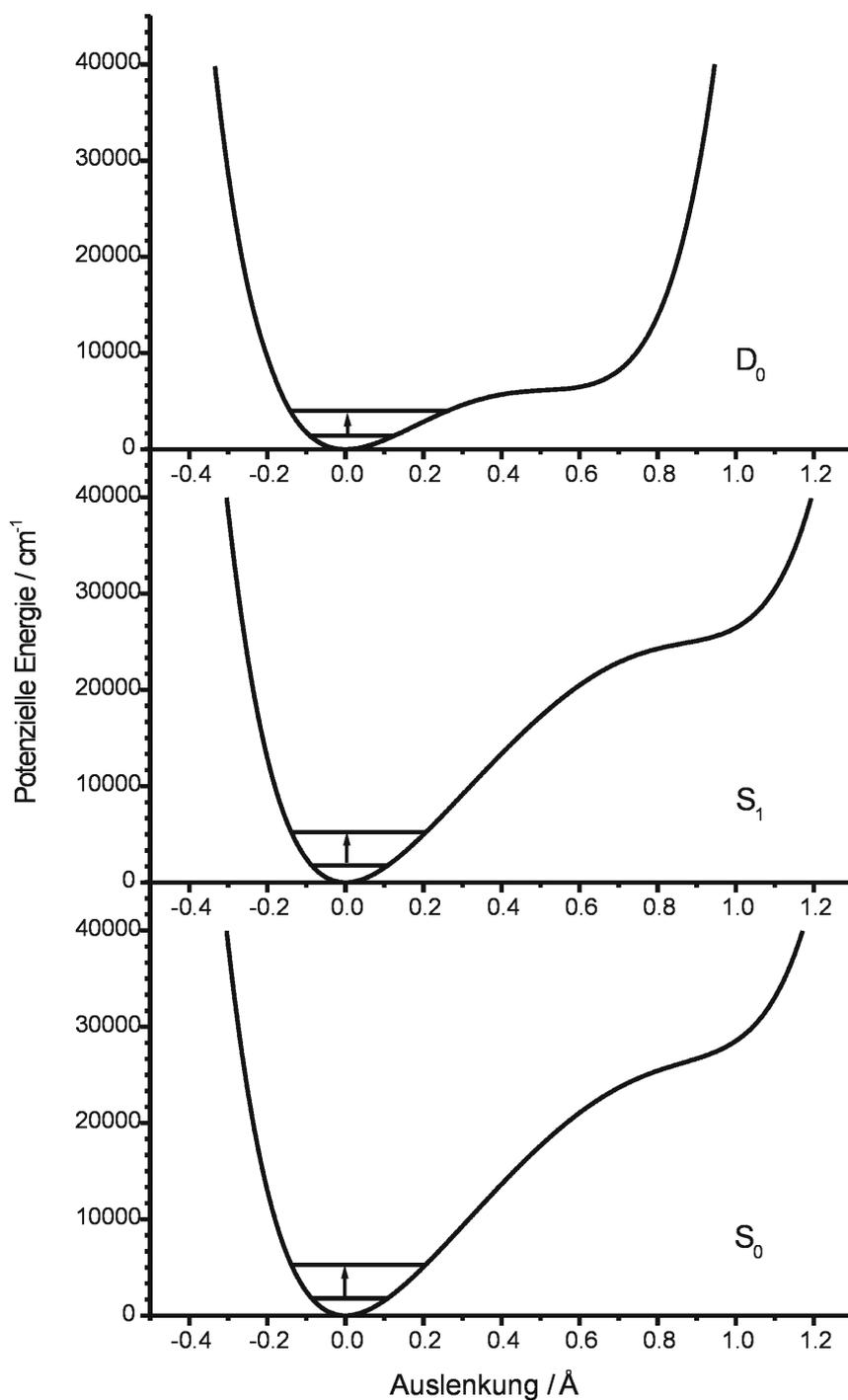


Abbildung 6.5: Potenzielle Energie (relativ zum jeweiligen Minimum) der phenolischen O–H-Streckschwingung im Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>,  $S_0$ - (unten),  $S_1$ - (Mitte) und  $D_0$ -Zustand (oben). Die Daten stammen aus CASSCF(14,13)/cc-pVDZ Einzelpunktrechnungen. Mit eingezeichnet sind die berechneten Schwingungseigenwerte für  $v = 0$  und  $v = 1$  (vgl. Kap. 6.3).

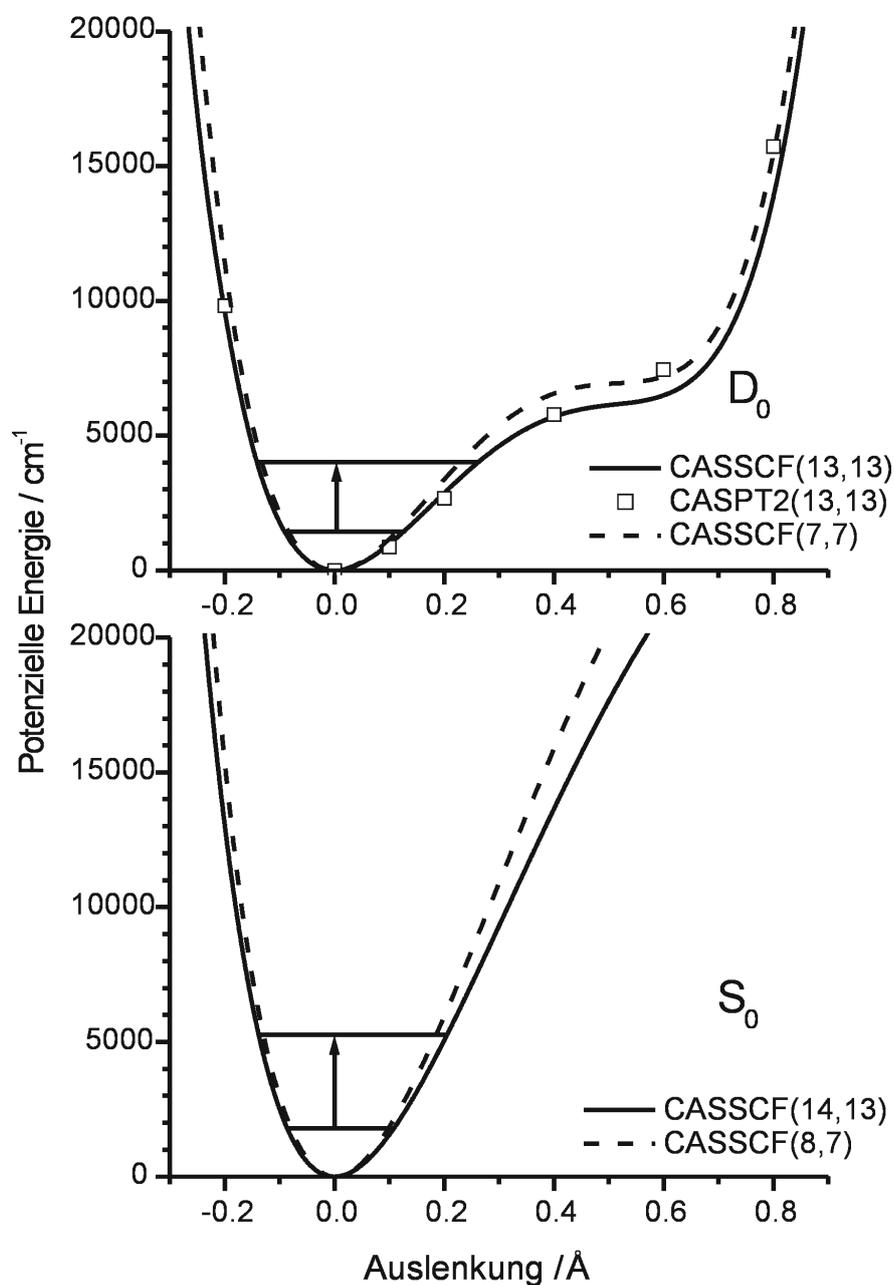


Abbildung 6.6: Potenzielle Energie (relativ zum jeweiligen Minimum) der phenolischen O–H-Streckschwingung im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, S<sub>0</sub>- (unten) und D<sub>0</sub>-Zustand (oben). Zu sehen ist der Vergleich zwischen Rechnungen mit dem „großen“ und dem „kleinen“ aktiven Raum sowie der CASPT2-Methode.

werden 0.67 positive Partialladungen vom Phenol auf das Wasser übertragen, im  $S_1$ -Zustand sind es 0.71, im  $D_0$ -Zustand 0.72. Gleichzeitig nimmt das Gesamtdipolmoment des Systems um den Faktor 2.8–3.5 zu. Diese beiden Beobachtungen zeigen, dass es sich eher um einen Protonentransfer als um einen Wasserstofftransfer handelt.

### 6.2.2 Indol( $H_2O$ )<sub>1</sub>: $S_0$ - und $D_0$ -Zustand

In Analogie zum Phenol( $H_2O$ )<sub>1</sub> wurde die potenzielle Energie entlang der N–H Streckschwingungskordinate für den  $S_0$ - und  $D_0$ -Zustand des Indol( $H_2O$ )<sub>1</sub> berechnet. Hierbei wurde zunächst der oben beschriebene „große“ aktive Raum CAS(14,13) benutzt. Auch hier ergab sich die Tatsache, dass sechs anstelle der theoretisch erforderlichen drei  $\sigma$ -Orbitale verwendet werden müssen, um einen einheitlichen aktiven Raum für die gesamte PT-Koordinate zu erhalten.

Die Potenzialkurven sind in Abb. 6.7 zu sehen. Auch im Indol( $H_2O$ )<sub>1</sub> erkennt man im kationischen Fall eine Anharmonizität. Diese tritt aber im Gegensatz zum Phenol( $H_2O$ )<sub>1</sub><sup>+</sup> erst oberhalb von ca. 10000  $cm^{-1}$  auf, sodass in unmittelbarer Nähe zum Minimum ( $\pm 0.4 \text{ \AA}$ ) ein harmonisches Verhalten zu beobachten ist. Eine protonen-transferierte Minimumstruktur wird nicht ausgebildet. (Dies wurde auch durch Volloptimierungen entsprechender Startstrukturen verifiziert.)

Die Potenzialkurve des Indol( $H_2O$ )<sub>1</sub><sup>+</sup> wurde ebenfalls unter Verwendung des Standard- $\pi$ -Raumes CAS(10,9) berechnet. Es zeigten sich nur kleine Abweichungen gegenüber dem großen Raum (s.u.). Als weiterer Vergleich wurden analoge Rechnungen mit Hilfe der deutlich weniger aufwändigen B3LYP/cc-pVDZ-Methode durchgeführt; die Potenzialkurven sind ebenfalls in Abb. 6.7 enthalten. Man erkennt sichtbare Unterschiede zu den CASSCF-Energien. Wie später anhand der Schwingungseigenwerte deutlich wird, ist das B3LYP-Funktional nicht geeignet, um Bindungsbruch und -neubildung während einer PT-Reaktion akkurat wiedergeben zu können. Es wurde auch versucht, Rechnungen auf UHF/MP2-Niveau durchzuführen. Dieser einfache Ansatz lieferte am Beispiel des Malonaldehyd-Kations sehr gute Ergebnisse [218]. Aufgrund einer sehr großen Spin-Kontamination mit Erwartungswerten  $S^2 > 1$  führte dies am Indol( $H_2O$ )<sub>1</sub> jedoch nicht zum Erfolg.

Der Begriff *Protonentransfer*-Koordinate ist auch im Fall des Indol( $H_2O$ )<sub>1</sub> gerechtfertigt, da zwischen dem Minimum und einer stark ausgelenkten Struktur gemäß der Mulliken Populationsanalyse ein Ladungstransfer von 0.55 ( $S_0$ -Zustand) bzw. 0.74 ( $D_0$ -Zustand) positiven Partialladungen stattfindet. Auch das Dipolmoment nimmt um den Faktor 2.4–2.6 zu und weist somit auf eine starke Ladungstrennung hin.

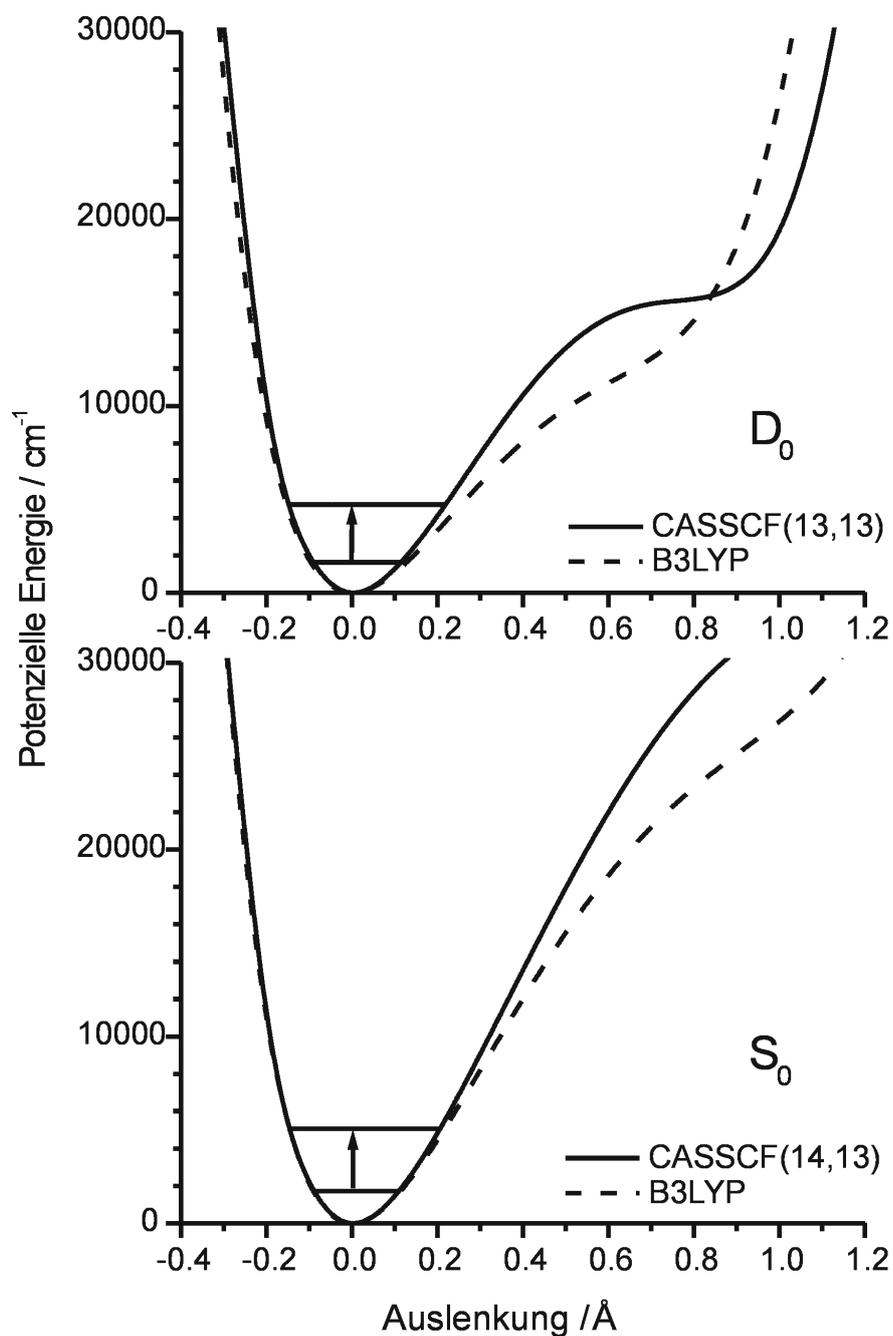


Abbildung 6.7: Potenzielle Energie (relativ zum jeweiligen Minimum) der indolischen N–H-Streckschwingung im Indol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>,  $S_0$ - (unten) und  $D_0$ -Zustand (oben). Die Daten stammen aus CASSCF(14,13)/cc-pVDZ Einzelpunktrechnungen. Mit eingezeichnet sind die berechneten Schwingungseigenwerte für  $v = 0$  und  $v = 1$  (vgl. Kap. 6.3). Die gestrichelten Linien geben zum Vergleich die Potenzialfunktion auf B3LYP/cc-pVDZ-Niveau wieder.

### 6.2.3 3- und 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>: D<sub>0</sub>-Zustand

Die auf CAS(10,8)/cc-pVDZ Niveau berechneten O–H Streckschwingungspotenziale von 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> und *trans*-3-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> sind in Abb. 6.8 zu sehen. Zum direkten Vergleich wurde ebenfalls die analoge CAS(8,7)-Rechnung des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> zugefügt. Man erkennt, dass die beiden Aminophenole sehr ähnliche Potenzialverläufe besitzen, sich aber deutlich vom Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> unterscheiden. Die dort auftretende und bereits bei kleinen Auslenkungen starke Anharmonizität fällt hier deutlich geringer aus. Wie im Fall des Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> ist ein harmonisches Verhalten bis ca. 10000 cm<sup>-1</sup> zu beobachten.

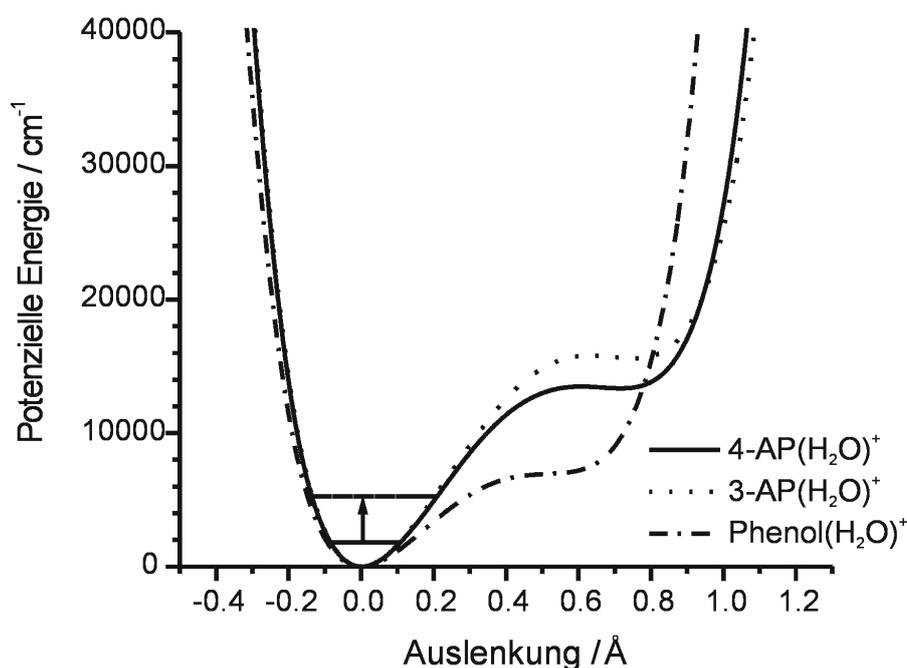


Abbildung 6.8: Potenzielle Energie (relativ zum jeweiligen Minimum) der O–H-Streckschwingung im 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>, *trans*-3-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> und Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>. Die Daten stammen aus CASSCF-Rechnungen im „kleinen“  $\pi$ -Raum. Mit eingezeichnet sind die berechneten Schwingungseigenwerte für  $v = 0$  und  $v = 1$  des 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> (vgl. Kap. 6.3).

Bei etwa 0.8 Å Auslenkung ist sowohl beim 3-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> als auch beim 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> ein kleines Minimum zu erkennen, das einer protonentfernten Struktur zuzuordnen ist. Dieses Minimum ist allerdings so flach, dass im Rahmen einer Volloptimierung keine PT-Struktur, sondern nur das globale Minimum erhalten werden konnte. Gegen die Existenz einer experimentell zugänglichen transferierten Geometrie spricht die Tatsache, dass nach Addition der Nullpunktenergie die kleine Barriere überschritten wird und das Minimum somit auf der schwingungskorrigierten Fläche nicht mehr existiert. Die Potenzialkurven des N–H···O gebundenen 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> sowie des *cis*-3-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>

wurden ebenfalls berechnet, sind aber wegen großer Ähnlichkeit zu den gezeigten Kurven nicht in das Diagramm aufgenommen worden.

Die Mulliken Populationsanalyse zeigte, dass im Fall der kationischen Aminophenol-Wasser-Cluster während der Elongation des X–H Bindung ca. 0.8 Partiaalladungen vom Aromat auf das Wasser übertragen werden, sodass auch hier von einem echten Protonentransfer gesprochen werden kann. Die Dipolmomente nehmen gleichzeitig um den Faktor 2–3 zu.

## 6.3 Berechnung anharmonischer Schwingungsfrequenzen

Gemäß dem in Kap. 3.2 vorgestellten Verfahren wurden anharmonische Schwingungsfrequenzen durch Lösung der eindimensionalen Schwingungs-Schrödinger-Gleichung in Abhängigkeit von den *ab initio*-Potenzialfunktionen berechnet. Hierzu wurden diese kubisch interpoliert und die Integrale über die potenzielle Energie numerisch gelöst. Zur Konvergenz der untersten beiden Eigenwerte, die zur Interpretation experimenteller Schwingungsspektren erforderlich sind, wurden ca. 8–12 Basisfunktionen benötigt. Die reduzierte Masse (vgl. Glg. 3.3) ist in allen Fällen nahezu 1.0 amu.

Im Fall des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> wurden die in Tab. 6.1 aufgelisteten anharmonischen Schwingungsfrequenzen berechnet. Neben den Werten, die auf den CAS(14,13)-Potenzialfunktionen beruhen, sind die Rechnungen im S<sub>0</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand auch für den Standard- $\pi$ -Raum CAS(8,7) durchgeführt worden. Ebenfalls gezeigt sind die harmonischen Werte (Normalkoordinatenanalyse) in diesem Raum.

Tabelle 6.1: O–H Streckschwingungsfrequenzen (in cm<sup>-1</sup>) des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>.

Methode	S <sub>0</sub> -Zustand	S <sub>1</sub> -Zustand	D <sub>0</sub> -Zustand
Harmonisch, CAS(8,7)	4050	4040	3350
Anharmonisch, CAS(8,7)	3780		2840
Anharmonisch, CAS(14,13)	3470	3445	2580
Experiment	3524 <sup>a</sup>	3388 <sup>b</sup>	<2800

<sup>a</sup>Referenz [54]

<sup>b</sup>Referenz [206]

Im S<sub>0</sub>- und S<sub>1</sub>-Zustand erkennt man im Fall der anharmonischen CAS(14,13)-Rechnungen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment; die Abweichungen sind kleiner als 2%. Die analoge Rechnung ohne zusätzliche  $\sigma$ -Orbitale ist mit einem Fehler von über 7% deutlich schlechter. Durch den Vergleich harmonisch CAS(8,7) – anharmonisch CAS(8,7) – anharmonisch CAS(14,13) erkennt man, dass sich der Fehler der Normalkoordinatenanalyse (ca. 15%) zu etwa gleichen Teilen aus demjenigen

der harmonischen Näherung sowie dem methodischen Fehler zusammensetzt. Dieser beruht auf der Tatsache, dass der reine  $\pi$ -Raum aufgrund fehlender Korrelation der  $\sigma$ -Elektronen den Bindungsbruch während der Elongation der O–H Bindung nicht genau genug beschreiben kann. Dies resultiert in dem typischen Effekt, dass die Potenzialkurve der CAS(8,7)-Rechnung oberhalb der CAS(14,13)-Funktion liegt (vgl. Abb. 6.6).

Im kationischen D<sub>0</sub>-Zustand wird in etwa der gleiche methodische Fehler (Unterschied CAS(14,13)–CAS(8,7)) erhalten. Auffällig ist nun aber, dass die Anharmonizität (Unterschied harmonisch–anharmonisch CAS(8,7)) deutlich größer ist. Dies führt dazu, dass die O–H Schwingungsfrequenz auf einen sehr niedrigen Wert von 2580 cm<sup>-1</sup> abgesenkt wird. Dieser Zahlenwert erklärt, weshalb die phenolische Streckschwingungsfrequenz (D<sub>0</sub>-Zustand) nicht in experimentellen Spektren beobachtet wurde, da deren Messbereich bisher nur auf ca. 2800 cm<sup>-1</sup> herabreicht [18, 116].

Die guten Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment lassen sich nur erzielen, wenn Anharmonizität *und*  $\sigma$ -Korrelation berücksichtigt werden. Um auch dann quantitative Frequenzvorhersagen treffen zu können, wenn aufgrund der Größe des untersuchten Systems keine CASSCF-Rechnungen mit  $\sigma$ -Orbitalen möglich sind, wurde der Skalierungsfaktor

$$f_{OH} = \frac{\nu_{OH}(\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_1^+, \pi + \sigma)}{\nu_{OH}(\text{Phenol}(\text{H}_2\text{O})_1^+, \pi)} = \frac{2580}{2840} = 0.908 \quad (6.1)$$

eingeführt, der sich durch Vergleich der anharmonischen Rechnungen mit und ohne  $\sigma$ -Orbitale ergibt. Somit muss nur noch die explizite Berechnung der Anharmonizität erfolgen, die z.B. mit Hilfe des Standard- $\pi$ -Raumes erfolgen kann. Der methodische Fehler der resultierenden Streckschwingungsfrequenz wird dann über  $f_{OH}$  korrigiert.

Die Ergebnisse bezüglich des Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> (S<sub>0</sub>- und D<sub>0</sub>-Zustand) sind in Tab. 6.2 zusammengefasst. Auch hier erhält man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den anharmonischen Rechnungen mit CAS(14,13)-Potenzialfunktion und dem Experiment (Fehler: 2.6% im S<sub>0</sub>-Zustand, 0.9% im D<sub>0</sub>-Zustand).

Tabelle 6.2: N–H Streckschwingungsfrequenzen (in cm<sup>-1</sup>) des Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>.

Methode	S <sub>0</sub> -Zustand	D <sub>0</sub> -Zustand
Harmonisch, CAS(10,9)	3860	3530
Anharmonisch, CAS(10,9)		3160
Anharmonisch, CAS(14,13)	3350	3100
Experiment	3437 <sup>a</sup>	3128 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Referenz [85, 213]

<sup>b</sup>Referenz [80]

Anhand des Vergleichs der verschiedenen Methoden erkennt man, dass sowohl die Anharmonizität als auch der methodische Fehler im Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> deutlich kleiner ist als im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>. Der zusätzliche Effekt der  $\sigma$ -Korrelation führt zu einer Absenkung der Schwingungsfrequenz von lediglich 60 cm<sup>-1</sup>. Offensichtlich ist der Einfluss der  $\sigma$ -Orbitale auf die N–H···O Brücke kleiner als auf die entsprechende O–H···O Bindung. Dies spiegelt sich auch in der Beobachtung wider, dass beim Übergang vom  $\pi$ - zum  $\pi + \sigma$ -Raum im Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> eine Verlängerung der O–H Bindung um 0.025 Å stattfindet, während die N–H Bindung des Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> nur um 0.012 Å verlängert wird. Es wird also ein weiterer Skalierungsfaktor für N–H···O-gebundene Systeme verwendet, der sich zu

$$f_{NH} = \frac{\nu_{NH}(\text{Indol}(\text{H}_2\text{O})_1^+, \pi + \sigma)}{\nu_{NH}(\text{Indol}(\text{H}_2\text{O})_1^+, \pi)} = \frac{3100}{3160} = 0.981 \quad (6.2)$$

ergibt.

Aus den ebenfalls vorliegenden B3LYP/cc-pVDZ-Potenzialkurven wurden N–H Streckschwingungsfrequenzen von 3230 (S<sub>0</sub>-) bzw. 2800 cm<sup>-1</sup> (D<sub>0</sub>-Zustand) berechnet. Diese Zahlen weichen deutlich von den experimentellen Daten ab und zeigen die Unzulänglichkeit der DFT-Methode auf.

Die O–H und N–H Streckschwingungsfrequenzen der unterschiedlichen 3- und 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Isomere sind in Tab. 6.3 aufgelistet. Die hier gefundenen Anharmonizitäten sind vergleichbar mit dem Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> (D<sub>0</sub>-Zustand) sowie Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> (S<sub>0</sub>-Zustand), jedoch deutlich kleiner als beim Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> (D<sub>0</sub>-Zustand). Um auch den Effekt der  $\sigma$ -Korrelation berücksichtigen zu können, wurden die oben abgeleiteten Skalierungsfaktoren angewendet; die resultierenden Schwingungsfrequenzen sind ebenfalls in Tab. 6.3 enthalten.

Tabelle 6.3: O–H und N–H Streckschwingungsfrequenzen (in cm<sup>-1</sup>) des Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>.

Methode	4-AP(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup>		3-AP(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> <sup>+</sup>	
	O–H···O	N–H···O	O–H···O ( <i>cis</i> )	O–H···O ( <i>trans</i> )
Harm., CAS(10,8)	3830	3580	3875	3895
Anharm., CAS(10,8)	3450	3260	3515	3535
Anharm., korrigiert <sup>a</sup>	3130	3200	3190	3210
Experiment	3060 <sup>b</sup>	3155 <sup>b</sup>	n.b.	3154 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Diese Werte wurden durch Skalierung der anharmonischen CAS(10,8)-Werte erhalten, vgl. Text.

<sup>b</sup>Referenz [219–221]

Diese skalierten Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten (Fehler ca. 2%). Wegen der unterschiedlichen Faktoren  $f_{OH}$  und  $f_{NH}$ , die den verschieden starken Einfluss der  $\sigma$ -Orbitale wiedergeben, wird die O–H Streckschwingungsfrequenz des 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> O–H···O-Isomers mehr erniedrigt als die N–H Schwingung des N–H···O-Isomers. Auf diese Weise wird eine Reihenfolge erreicht, die auch im Experiment gefunden wird. Sowohl die harmonischen als auch die nicht-korrigierten anharmonischen Frequenzen können diese Beobachtung nicht erklären.

## 6.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Bestimmung von anharmonischen Schwingungsfrequenzen, die auf Potenzialfunktionen beruhen, welche auf CASSCF-Niveau mit sehr großen aktiven Räumen unter Einbeziehung von relevanten  $\sigma$ -Orbitalen erhalten wurden, lieferte sehr gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten. Somit konnte u.a. das Fehlen der phenolischen O–H Streckschwingung in Spektren des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> erklärt werden. Aufgrund von starken Anharmonizitäten, die zudem spezifisch für das vorliegende System sind, ermöglichen harmonische Frequenzen auch unter Anwendung der Standard-Skalierungsfaktoren keine entsprechende Interpretation.

Für (kationische) Systeme, deren Größe keine Berechnung von CASSCF-Potenzialfunktionen mit  $\pi + \sigma$ -Raum erlaubt, werden analoge Rechnungen im kleineren  $\pi$ -Raum durchgeführt, die für viele aromatische Systeme – auch mit mehreren funktionellen Gruppen bzw. größeren konjugierten Systemen – gut absolviert werden können. Auf diese Weise wird die systemspezifische Anharmonizität bestimmt. Der methodische Fehler einer Vernachlässigung der  $\sigma$ -Korrelation wird durch Skalierungsfaktoren  $f_{OH}$  und  $f_{NH}$  korrigiert, die im Rahmen einer ausführlichen Analyse von O–H···O- und N–H···O-gebundenen Prototypen (Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>) abgeleitet wurden. Die Anwendung auf die Cluster 3-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> und 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> erlaubte eine eindeutige Interpretation experimenteller Schwingungsbanden, demonstriert die Zuverlässigkeit dieses Ansatzes und motiviert die Untersuchung weiterer wasserstoffbrückegebundener Systeme.

Die hier untersuchten binären Cluster liefern nur Minimumgeometrien des nicht-transferierten Typs ArX–H + OH<sub>2</sub>. Im Rahmen von Populationsanalysen und Dipolmoment-Berechnungen zeigte sich, dass die Elongation der X–H Bindung einem *Protonentransfer* entspricht.

# Kapitel 7

## Umlagerungsreaktionen in Aminophenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>-Clustern

Wie bereits in Kap. 6 erwähnt wurde, existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Isomere der Cluster zwischen 3-Aminophenol bzw. 4-Aminophenol mit Wasser. Zur Interpretation von Schwingungsspektren dieser Systeme muss zunächst geklärt werden, welches der Isomere im Experiment beobachtet wird. Neben dem Vergleich von berechneten (Normal-)Schwingungen verschiedener Strukturen mit den entsprechenden experimentellen Daten ist hierbei auch die Ermittlung von (relativen) Energien hilfreich. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit umfangreiche CASSCF-, HF- und DFT-Rechnungen sowohl an den Clustern als auch an den jeweiligen Monomeren durchgeführt. Im Folgenden wird zunächst ein Überblick über die verschiedenen Isomere des 3- und 4-Aminophenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> (=AP( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>) im  $S_0$ -Zustand und insbesondere im  $D_0$ -Zustand gegeben. Zusätzliche (spektroskopische) Informationen sind in zwei Veröffentlichungen zu finden [221, 222].

Die experimentellen Schwingungsspektren des 4-AP( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub><sup>+</sup> im  $D_0$ -Zustand lassen sich nur dann schlüssig interpretieren, wenn die Anwesenheit von *zwei verschiedenen* Isomeren angenommen wird, da die Anzahl der auftretenden Schwingungsbanden doppelt so groß ist wie im  $S_0$ -Zustand [219, 220, 223]. Hieraus ergab sich die Erkenntnis, dass im genannten System eine Umlagerungs- bzw. Isomerisierungsreaktion im kationischen Zustand erfolgen muss. Durch Berechnung des entsprechenden Reaktionspfades konnte diese Annahme erklärt werden. Eine analoge Berechnung am 3-AP( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub><sup>+</sup> zeigt weiterhin, weshalb hier keine derartige Reaktion beobachtet wird. Die Details über die Ermittlung des Reaktionspfades werden in Kap. 7.2 vorgestellt, es folgt dann eine kurze Zusammenfassung bzw. ein Ausblick.

## 7.1 Strukturen, relative Energien, Schwingungsfrequenzen

### 7.1.1 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>

Das Monomer 4-Aminophenol besitzt sowohl im S<sub>0</sub>- als auch im D<sub>0</sub>-Zustand nur ein stabiles Isomer. Das Kation besitzt hierbei C<sub>s</sub>-Symmetrie, während der neutrale Grundzustand über eine pyramidalisierte NH<sub>2</sub>-Gruppe verfügt und somit nicht symmetrisch ist [222]. Bei Anlagerung eines Wasser-Moleküls an die O–H Gruppe des Systems ergibt sich eine dem Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> analoge Struktur A, die in Abb. 7.1 (oben) abgebildet ist. Bei Anlagerung des Wassers an die NH<sub>2</sub>-Gruppe liegt im S<sub>0</sub>-Zustand eine N··H–OH Bindung vor, d.h. hier fungiert das Wasser als Donor, und die pyramidale NH<sub>2</sub>-Gruppe stellt einen Akzeptor dar (Abb. 7.1 Mitte). Diese Bindung entspricht der Situation im Anilin(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> [224]. Im D<sub>0</sub>-Zustand kann die planare und partiell positiv geladene NH<sub>2</sub>-Gruppe nicht mehr als Akzeptor dienen; stattdessen werden N–H··OH<sub>2</sub>-gebundene Strukturen ausgebildet. Hier existieren aufgrund unterschiedlicher Ausrichtungen der O–H Gruppe zwei Isomere, vgl. Abb. 7.1 (unten).

Durch IR/R2PI-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass im elektronischen Grundzustand das O–H··O-gebundene Isomer A vorliegt [219, 220, 223]. Da sich dieses Isomer auch in früheren *ab initio*-Rechnungen auf HF- und DFT-Niveau als stabiler gegenüber der N··H–OH Struktur herausstellte, wird im Folgenden nur noch diese Anordnung betrachtet. Im Rahmen einer CASSCF(10,8)/6-31G(d,p) Optimierung mit anschließender Frequenzanalyse und CASMP2-Energiebestimmung wurden Struktur und Normalschwingungen dieses Systems berechnet. Der aktive Raum umfasst hierbei die sechs benzolischen  $\pi$ -Orbitale sowie zwei weitere besetzte Orbitale, die auf der OH- und der NH<sub>2</sub>-Gruppe lokalisiert sind. Aufgrund fehlender Symmetrie im S<sub>0</sub>-Zustand handelt es sich hierbei um keine „echten“  $\pi$ -Orbitale; sie besitzen zum Teil den Charakter von  $\sigma$ -Bindungen. Hierdurch wurden die CASSCF-Rechnungen erschwert, da die Lokalisierung der korrekten Orbitale eine mehrfache Wiederholung der Rechnung unter Verwendung verschiedener aktiver Orbitale erforderte. Die Strukturparameter sind in Tab. 7.1 aufgelistet, die Schwingungsfrequenzen werden in Tab. 7.2 mit experimentellen Daten verglichen.

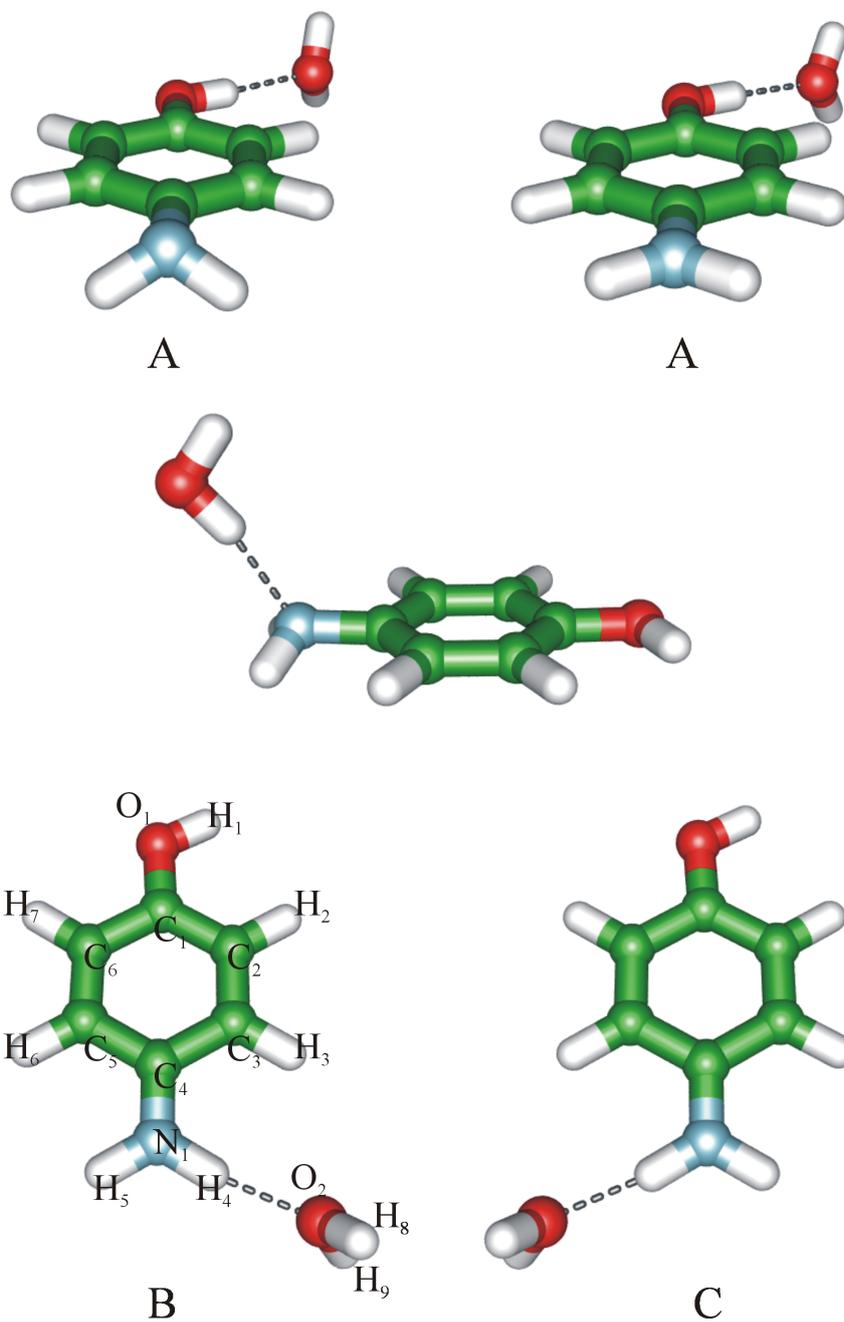


Abbildung 7.1: Mögliche Isomere des 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>. Oben: O–H···O-gebundenes Isomer A im S<sub>0</sub>- (links) und D<sub>0</sub>-Zustand (rechts). Mitte: N···H–OH-gebundenes Isomer im S<sub>0</sub>-Zustand. Unten: N–H···O-gebundene Isomere B und C im D<sub>0</sub>-Zustand. Die Nomenklatur der Atome ist an Isomer B veranschaulicht.

Tabelle 7.1: Geometrie-Parameter ausgesuchter Isomere des 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> (CASSCF(10,8)/6-31G(d,p)). Zur Nomenklatur der Atome vgl. Abb. 7.1. Der Winkel  $\phi$  wird zwischen der NH<sub>2</sub>-Ebene und der C–N-Bindung gemessen (180° = planar).  $\beta$  entspricht dem Winkel zwischen der Ebene des H<sub>2</sub>O und der O–O (bzw. N–O) Achse. Zur Struktur von Isomer D vgl. Abb. 7.3.

	S <sub>0</sub> -Zustand	D <sub>0</sub> -Zustand		
	Isomer A	Isomer B	Isomer D	
<i>Längen / Å</i>				
C–C (alle)	1.392–1.400	1.364–1.434	1.365–1.420	1.365–1.414
C <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	1.355	1.303	1.321	1.318
O <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	0.948	0.961	0.946	0.946
C–H (alle)	1.075–1.077	1.073–1.075	1.073–1.075	1.073–1.075
C <sub>4</sub> N <sub>1</sub>	1.411	1.316	1.310	1.314
N <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	0.997	0.998	1.012	0.999
N <sub>1</sub> H <sub>5</sub>	0.997	0.998	0.999	0.999
O <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	2.927	2.747		
H <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	1.982	1.787		
N <sub>1</sub> O <sub>2</sub>			2.865	
H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>			1.858	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				2.612
H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>				2.450
<i>Winkel / Grad</i>				
C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	111.2	114.4	113.7	113.6
C <sub>4</sub> N <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	113.1	121.6	121.5	121.4
C <sub>4</sub> N <sub>1</sub> H <sub>5</sub>	113.0	121.5	120.6	121.6
H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> H <sub>9</sub>	106.7	106.7	106.6	105.8
O <sub>1</sub> H <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	174.9	177.2		
N <sub>1</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>			172.2	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				119.2
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>				125.6
$\phi$	132.7	180.0	180.0	180.0
$\beta$	131.9	147.1	164.8	161.7

Tabelle 7.2: Experimentelle (Ref. [219, 220, 223]) und berechnete OH und NH Streck-schwingungsfrequenzen des neutralen 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>. Die N–H sowie die phenolische O–H Frequenzen wurden mit 0.898 bzw. 0.872 skaliert. (Diese Faktoren ergeben sich aus einem Vergleich der experimentellen und berechneten Daten des 4-Aminophenol Monomers.) Für die Wasser-Schwingungen wurde der Faktor 0.879 verwendet (vgl. [223]).

Schwingung	Experiment	CAS(10,8)/6-31G(d,p)
OH <sub>asym</sub> , Wasser	3748	3743
OH <sub>sym</sub> , Wasser	n.b.	3643
OH <sub>gebunden</sub> , 4-AP	3542	3570
NH <sub>asym</sub> , 4-AP	3482	3486
NH <sub>sym</sub> , 4-AP	3402	3397

Tabelle 7.3: Experimentelle (Ref. [219–221, 223]) und berechnete OH und NH Streck-schwingungsfrequenzen des 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> im D<sub>0</sub>-Zustand. Die Skalierungsfaktoren entsprechen denjenigen aus Tab. 7.2.

Schwingung	Isomer	Experiment	CAS(9,8)/6-31G(d,p)
OH <sub>asym</sub> , Wasser	A	3722	3719
OH <sub>asym</sub> , Wasser	B	3710	3719
OH <sub>sym</sub> , Wasser	A	3636	3626
OH <sub>sym</sub> , Wasser	B	3627	3626
OH <sub>frei</sub> , 4-AP	B	3598	3628
NH <sub>asym</sub> , 4-AP	A	3520	3515
NH <sub>sym</sub> , 4-AP	A	3421	3395
NH <sub>frei</sub> , 4-AP	B	3410	3460
NH <sub>gebunden</sub> , 4-AP	B	3155	3200 <sup>a</sup>
OH <sub>gebunden</sub> , 4-AP	A	3060	3130 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Diese Werte stammen aus den anharmonischen Rechnungen gemäß Kap. 6.

Im kationischen D<sub>0</sub>-Zustand besitzen alle Strukturen C<sub>s</sub>-Symmetrie (vgl. Strukturparameter in Tab. 7.1). Isomer A erweist sich aufgrund von CASMP2//CAS-SCF(9,8)/6-31G(d,p)-Rechnungen (inkl. Nullpunktsenergie) als stabiler gegenüber den Isomeren B (+478 cm<sup>-1</sup>) und C (+474 cm<sup>-1</sup>). Bei Betrachtung des IR-Photo-dissoziationsspektrum des 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> [219–221, 223] zeigt sich, dass im Frequenzbereich 2900–3750 cm<sup>-1</sup> eine viel zu große Zahl an Schwingungsbanden auftritt. Durch eine Korrelation mit experimentellen und berechneten Daten des Monomers sowie durch Vergleich mit analogen Systemen wie dem Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> oder dem Anilin(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> ergibt sich, dass die zahlreichen Schwingungsbanden nur durch die Tatsache erklärt werden

können, dass eine O–H···O- (Isomer A) und eine N–H···O-gebundene Struktur (Isomer B) *gleichzeitig* vorliegen. So wird beispielsweise sowohl eine freie als auch eine wasserstoffbrückegebundene phenolische O–H Streckschwingung gefunden. Eine Zusammenfassung der Schwingungsfrequenzen ist in Tab. 7.3 gegeben. Die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment dient als weitere Bestätigung für das Vorliegen zweier Isomere.

### 7.1.2 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>

Das Monomer 3-Aminophenol kann im Gegensatz zum 4-Aminophenol im S<sub>0</sub>- wie im D<sub>0</sub>-Zustand in Form von zwei verschiedenen Isomeren vorliegen, die sich durch die Orientierung der OH-Gruppe bezüglich des NH<sub>2</sub>-Substituenten unterscheiden. Dieser ist im S<sub>0</sub>-Zustand nicht planar, während die korrespondierenden kationischen Systeme C<sub>s</sub>-Symmetrie besitzen. Eine detaillierte Übersicht über die Strukturparameter der Monomere ist in Ref. [222] zu finden.

Die Anlagerung eines Wasser-Moleküls an die zwei möglichen Strukturen des S<sub>0</sub>-Zustandes ergibt die in Abb. 7.2 gezeigten Isomere A und B. In Analogie zu Abb. 7.1 (Mitte) existieren zusätzlich zwei N···H–OH-gebundene Anordnungen. Basierend auf zunächst durchgeführten HF-Rechnungen zeigte sich, dass die beiden O–H···O-gebundenen Strukturen von vergleichbarer Stabilität ( $\Delta E < 100 \text{ cm}^{-1}$ ), jedoch deutlich begünstigt gegenüber den N···H–OH Geometrien ( $\Delta E > 700 \text{ cm}^{-1}$ ) sind. Die experimentellen Schwingungsspektren des S<sub>0</sub>-Zustandes weisen zudem eindeutig auf die Existenz einer O–H···O-gebundenen Spezies hin, sodass letztgenannte Isomere ausgeschlossen werden können. Aufgrund von Zuordnungen des Monomers sowie einer spektralen Rotverschiebung der S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>-Anregungsenergie bei Clusterbildung lässt sich folgern [219–221], dass im Experiment nur Isomer B beobachtet werden kann, sodass die aufwändigen CASSCF-Rechnungen nur noch an dieser Struktur durchgeführt wurden. Die Schwingungsfrequenzen sind in Tab. 7.4 aufgelistet, Strukturparameter sind in Tab. 7.5 zu finden.

Tabelle 7.4: Experimentelle (Ref. [219–221]) und berechnete OH und NH Streckschwingungsfrequenzen des neutralen 3-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, Isomer B. Auch hier wurden die Skalierungsfaktoren aus Tab. 7.2 angewendet.

Schwingung	Experiment	CAS(10,8)/6-31G(d,p)
OH <sub>asym</sub> , Wasser	3751	3744
OH <sub>sym</sub> , Wasser	3656	3643
OH <sub>gebunden</sub> , 3-AP	3529	3565
NH <sub>asym</sub> , 3-AP	3508	3498
NH <sub>sym</sub> , 3-AP	3423	3406

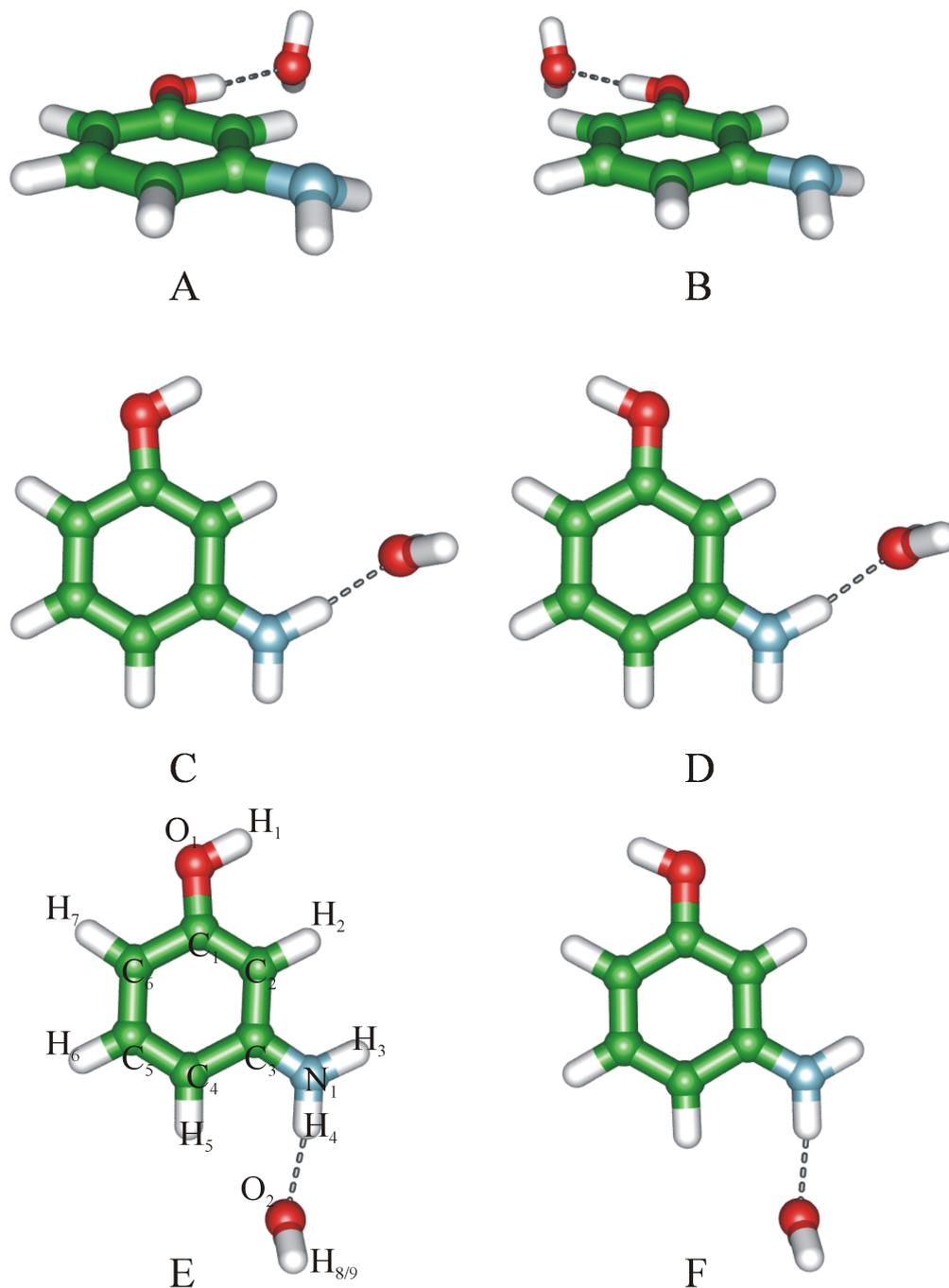


Abbildung 7.2: Ausgewählte Isomere des 3-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>. Oben: O-H...O-gebundene Isomere A und B im S<sub>0</sub>-Zustand. Die Strukturen im D<sub>0</sub>-Zustand sind prinzipiell ähnlich, besitzen jedoch eine planare NH<sub>2</sub>-Gruppe. Mitte und unten: N-H...O-gebundene Isomere C-F im D<sub>0</sub>-Zustand. Die Nomenklatur der Atome ist exemplarisch für Isomer E enthalten.

Tabelle 7.5: Geometrie-Parameter ausgesuchter Isomere des 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> (CASSCF(10,8)/6-31G(d,p)). Zur Nomenklatur der Atome vgl. Abb. 7.2. Die Winkel  $\phi$  und  $\beta$  sind analog zu Tab. 7.1 definiert.

	S <sub>0</sub> -Zustand	D <sub>0</sub> -Zustand		
	Isomer B	Isomer A	Isomer B	Isomer F
<i>Längen / Å</i>				
C–C (alle)	1.391–1.401	1.370–1.450	1.369–1.450	1.367–1.448
C <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	1.351	1.309	1.312	1.329
O <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	0.948	0.959	0.958	0.944
C–H (alle)	1.076–1.077	1.073–1.075	1.073–1.074	1.073–1.075
C <sub>3</sub> N <sub>1</sub>	1.404	1.310	1.310	1.306
N <sub>1</sub> H <sub>3</sub>	0.996	0.999	0.999	1.000
N <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	0.997	0.998	0.999	1.013
O <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	2.920	2.771	2.772	
H <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	1.975	1.814	1.815	
N <sub>1</sub> O <sub>2</sub>				2.855
H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>				1.847
<i>Winkel / Grad</i>				
C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	111.3	113.9	114.2	113.5
C <sub>3</sub> N <sub>1</sub> H <sub>3</sub>	113.7	121.4	121.3	120.5
C <sub>3</sub> N <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	113.7	121.6	121.7	121.6
O <sub>1</sub> H <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	174.2	176.5	177.1	
N <sub>1</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>				173.1
$\phi$	134.8	180.0	180.0	180.0
$\beta$	133.2	142.9	146.7	165.4

Im D<sub>0</sub>-Zustand konnten auf ROHF/6-31G(d,p)-Niveau Minimumstrukturen gefunden werden, die den Isomeren A und B entsprechen, jedoch wie beim 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> eine planare NH<sub>2</sub>-Gruppe besitzen und somit C<sub>s</sub>-symmetrisch sind. Zusätzlich existieren nun vier N–H···O-gebundene Strukturen, die ebenfalls in Abb. 7.2 zu sehen sind. Aufgrund des spektroskopischen Befundes, dass ein MATI-Spektrum des 3-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> aufgenommen werden kann [219–221], treten beim Übergang vom S<sub>0</sub>- (über den S<sub>1</sub>-) zum D<sub>0</sub>-Zustand nur sehr geringe Geometrieänderungen auf. Deshalb kann gefolgert werden, dass im Kation wie auch im neutralen Grundzustand das Isomer B vorliegt. Entsprechend wurde diese Struktur auf CAS(9,8)-Niveau untersucht. Durch die sehr gute Übereinstimmung der berechneten Schwingungsfrequenzen mit den Banden im IR-Photodissoziationsspektrum [219–221] lässt sich die Strukturvorhersage weiter untermauern (vgl. Tab. 7.6). Die Geometrieparameter sind in Tab. 7.5 enthalten.

Tabelle 7.6: Experimentelle (Ref. [219–221]) und berechnete OH und NH Streckschwingungsfrequenzen des kationischen 3-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>, Isomer B. Auch hier wurden die Skalierungsfaktoren aus Tab. 7.2 angewendet.

Schwingung	Experiment	CAS(9,8)/6-31G(d,p)
OH <sub>asym</sub> , Wasser	3718	3720
OH <sub>sym</sub> , Wasser	3633	3627
NH <sub>asym</sub> , 3-AP	3514	3506
NH <sub>sym</sub> , 3-AP	3413	3390
OH <sub>gebunden</sub> , 3-AP	3154	3210 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Dieser Wert stammt aus den anharmonischen Rechnungen gemäß Kap. 6.

An dieser Stelle sei nochmals betont, dass im Fall des 3-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> eine im Vergleich zum 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> vollständig andere Situation vorliegt. So zeigt 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> das auch vom z.B. Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> oder Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> bekannte „normale“ Verhalten mit quasi identischen Strukturen in den Zuständen S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> und D<sub>0</sub>.

## 7.2 Umlagerungspfad

Es gilt nun die Frage zu beantworten, weshalb im IR-Photodissoziationsspektrum des 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> die Schwingungsbanden von *zwei* Isomeren auftreten. Gemäß den Ergebnissen aus S<sub>0</sub>- und auch S<sub>1</sub>-Messungen kann eindeutig gefolgert werden, dass in diesen beiden Zuständen nur ein Isomer, nämlich A, vorliegt. Somit muss die Bildung des zweiten Isomers im kationischen D<sub>0</sub>-Zustand erfolgen. Ebenfalls soll untersucht werden, weshalb 3-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> dieses Verhalten nicht zeigt; es müssen also die Unterschiede zwischen den beiden Systemen herausgearbeitet werden.

### 7.2.1 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>

Wie bereits im vorangehenden Kapitel beschrieben wurde, besitzen die Isomere A und B des 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> eine sehr ähnliche Energie ( $\Delta E < 500 \text{ cm}^{-1}$  gemäß CASMP2-Rechnungen). Diese Tatsache ist bereits entscheidend für das gleichzeitige Auftreten beider Spezies. So könnten zwar deutlichere Energieunterschiede weiterhin zur Bildung eines zweiten Isomers führen, im Experiment ließe sich dann aber nur eine der beiden Anordnungen beobachten. Neben diesem energetischen Aspekt existiert eine weitere Voraussetzung für die Entstehung von Isomer B: die Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung A→B. Diese hängt unmittelbar mit der Energie-Barriere zwischen den beiden Strukturen zusammen. Um diese zu ermitteln, müssen Übergangszustände (Sattelpunkte 1. Ordnung) berechnet werden.

Aufgrund des hohen Rechenaufwandes zur Bestimmung von Übergangszuständen wurde zunächst auf die Verwendung der CASSCF-Methode verzichtet und stattdessen vorläufige Rechnungen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau durchgeführt. Dazu wurden im ersten Schritt die Isomere A und B mit dieser Methode optimiert. Die Suche nach einem Übergangszustand geschah dann mit mehreren Strategien: zum einen wurde ein Satz von Geometrien erzeugt, in denen das Wasser-Molekül in verschiedenen Anordnungen zwischen den Positionen im Isomer A und B vorliegt. Basierend auf diesen Startstrukturen wurden dann *transition state*-Optimierungen durchgeführt. Als zweiter Ansatz dient die in GAUSSIAN implementierte QST2-Methode [160, 225], welche automatisch Startstrukturen für Übergangszustände generiert, indem die Koordinaten der darum liegenden Minimumstrukturen interpoliert werden. Als weitere Technik wurde der QST3-Algorithmus angewendet, der zusätzlich hierzu die Möglichkeit bietet, die Konvergenz durch Vorgabe von genäherten Startstrukturen zu beschleunigen. Auf diese Weise gelang ein systematisches Abtasten der Potenzialhyperfläche. Alle mit Hilfe der drei Verfahren erhaltenen Strukturen wurden durch Frequenzberechnungen im Hinblick auf die Frage untersucht, ob es sich tatsächlich um Sattelpunkte erster Ordnung handelt.

Es konnten zwei Übergangszustände identifiziert werden, die mit einer Umlagerung des Wasser-Moleküls ausgehend von Isomer A zum Isomer B in Verbindung gebracht werden können. Zusätzlich wurde ein neues Minimum gefunden, welches sich zwischen den beiden Sattelpunkten befindet. Die Strukturen sind in Abb. 7.3 aufgezeigt, die relativen Energien in Tab. 7.7 zusammengefasst.

Tabelle 7.7: Relative Energien (in cm<sup>-1</sup>) der Geometrien aus Abb. 7.3. Die Strukturen wurden auf B3LYP- bzw. CASSCF(9,8)-Niveau optimiert. Im letztgenannten Fall wurden anschließend CASMP2-Energieberechnungen durchgeführt. Die Angaben sind *ohne* Nullpunktsenergie.

Struktur	B3LYP/6-31G(d,p)	CAS(9,8)/6-31G(d,p)
A (Min)	0	0
E (TS)	3975	
D (Min)	3848	3091
F (TS)	3995	
B (Min)	1310	648

Offensichtlich gelingt die Umlagerung A→B über zwei Sattelpunkte mit einem kleinen Zwischenminimum. Die fünf stationären Zustände besitzen C<sub>s</sub>-Symmetrie, der Reaktionspfad liegt in der Ebene des aromatischen Rings und verläuft entlang C–H···OH<sub>2</sub> gebundener Anordnungen. Die Barriere beträgt ca. 4000 cm<sup>-1</sup>. Oberhalb des Benzolgerüsts konnten keine Sattelpunkte oder zusätzliche Minima gefunden werden.

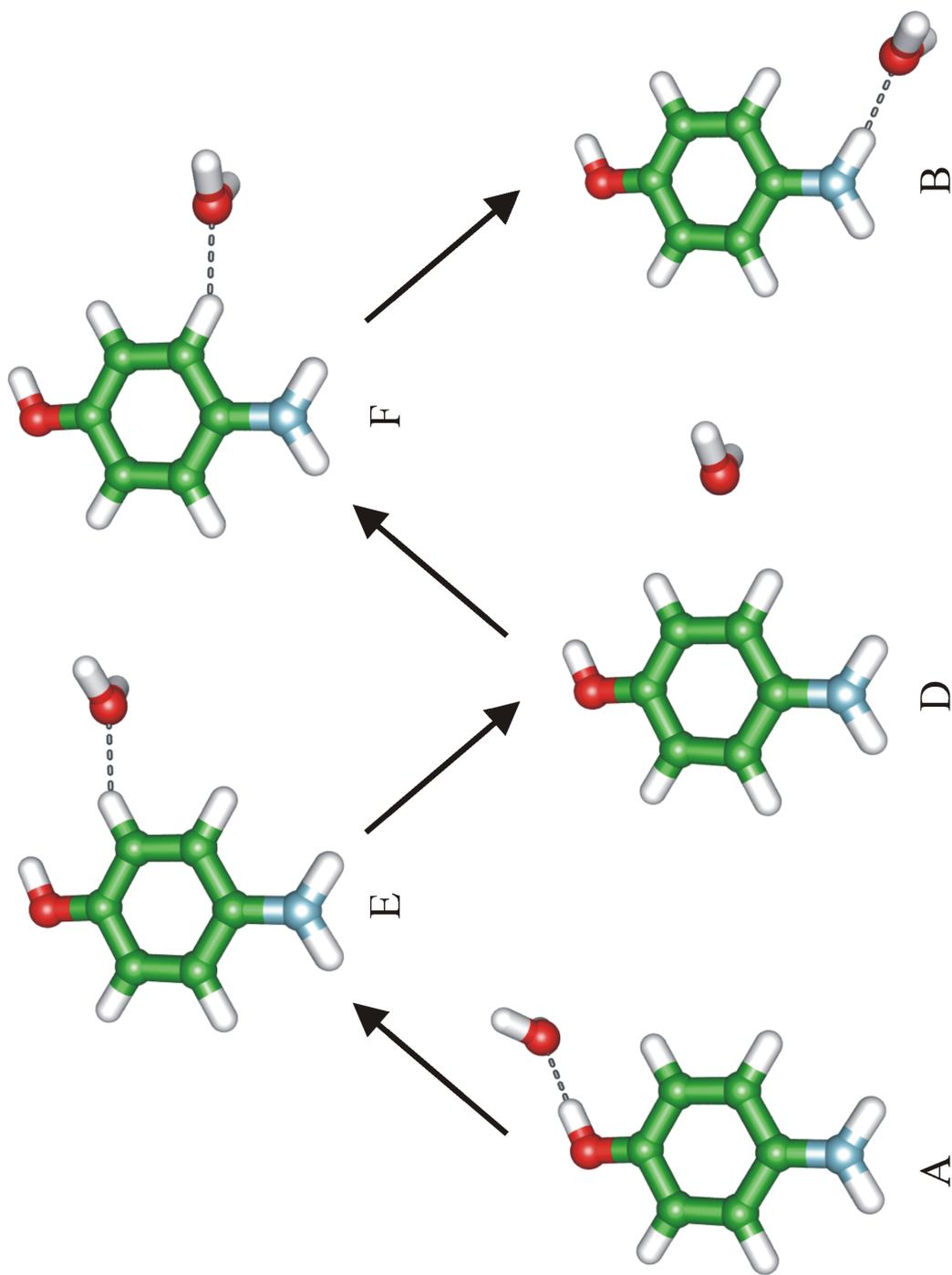


Abbildung 7.3: Minima (A, D, B) und Übergangszustände (E, F) während der Umlagerungsreaktion  $A \rightarrow B$  im  $4\text{-AP}(\text{H}_2\text{O})^\ddagger$ . Der Reaktionspfad verläuft gemäß den Pfeilen, vgl. auch Abb. 7.4.

Dies kann auf die positive Ladung des kationischen Systems zurückgeführt werden, die eine attraktive  $\pi \cdots \text{H-OH}$  Wechselwirkung analog der Situation im (neutralen) Benzol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> (z.B. [226]) verhindert.

Basierend auf den B3LYP-Geometrien wurden nun CAS(9,8)-Optimierungen durchgeführt. Hierbei konnte die Struktur D (das Zwischenminimum) bestätigt werden, die zugehörige CASMP2-Energie ist ebenfalls in Tab. 7.7 aufgelistet, die Strukturparameter sind in Tab. 7.5 enthalten. Die Übergangszustände E und F konnten auf CASSCF-Niveau nicht optimiert werden. Aufgrund eines extrem flachen Verlaufs der potenziellen Energie lieferten die entsprechenden Rechnungen immer nur das benachbarte Minimum. Somit kann in erster Näherung die Energie dieses Zwischenminimums als Schätzwert für die Umlagerungsbarriere verwendet werden, die somit auf CASMP2-Niveau bei ca. 3100 cm<sup>-1</sup> liegt. Dieser Wert ist deutlich niedriger als die Ergebnisse der B3LYP-Rechnungen.

Die Berechnung von Minima und Übergangszuständen reicht nicht aus, um ein vollständiges Bild über den Verlauf der Umlagerung zu bekommen. Aus diesem Grund soll nun die Simulation der gesamten Reaktion erfolgen. Hierzu wurde wegen des hohen Rechenaufwandes erneut auf das B3LYP-Funktional zurückgegriffen. Auch wenn hier energetische Unterschiede zu den CASSCF-Rechnungen beobachtet wurden, ist die Genauigkeit hoch genug, um Informationen über den prinzipiellen Ablauf zu erhalten. Im ersten Schritt wurde die Berechnung der Reaktionskoordinate mit Hilfe der IRC-Methode [160] versucht. Startend mit einer Übergangszustandsgeometrie folgt dieser Algorithmus einer Koordinate mit imaginärer Frequenz und führt in diskreten Schritten Strukturoptimierungen der verbleibenden Freiheitsgrade durch. Aufgrund des bereits angesprochenen sehr flachen Potenzials im Bereich der Übergangszustände / des Zwischenminimums führte dieser Ansatz jedoch nicht zum Erfolg. Somit wurde folgende Reaktionskoordinate manuell definiert:

Bei Betrachtung der Strukturen in Abb. 7.3 erkennt man, dass sich das Wassermolekül während der Umlagerung in erster Näherung um einen Punkt im Zentrum des aromatischen Rings dreht. Definiert man also einen Winkel  $\alpha$  zwischen dem Sauerstoffatom des Wassers, dem Zentrum  $X$  des Benzolgerüsts und dem C<sub>1</sub>-Atom (dieses bindet den OH-Substituenten), so erhält man eine aussagekräftige Reaktionskoordinate. Durch Feststellung dieses Winkels und Optimierung der verbleibenden Freiheitsgrade wurde das in Abb. 7.4 gezeigte Reaktionsprofil erhalten. Bei  $\alpha = 30^\circ$  befindet sich das absolute Minimum des Isomers A. Mit zunehmendem Winkel entfernt sich das Wassermolekül von der O-H-Gruppe des 4-Aminophenols, überwindet den Übergangszustand einer C-H $\cdots$ OH<sub>2</sub>-Struktur, durchläuft das Zwischenminimum ( $\alpha = 90^\circ$ ) und einen weiteren Übergangszustand und bildet schließlich die N-H $\cdots$ O-gebundene Struktur ( $\alpha = 150^\circ$ ) aus. Der Vollständigkeit halber wurde die Reaktionskoordinate auch über diesen Wert hinaus berechnet. (Die Umlagerungsreaktion ist allerdings an dieser Stelle beendet.) Bei einem Winkel von  $\alpha = 210^\circ$  wird das zweite N-H $\cdots$ O-gebundene Iso-

mer C erreicht. Anschließend wird erneut ein Bereich mit schwacher C–H···O-Bindung durchlaufen, bevor die potenzielle Energie ab ca.  $\alpha = 270^\circ$  deutlich ansteigt. In dieser Anordnung kommt das O-Atom des Wassers demjenigen des 4-Aminophenols sehr nahe und erfährt somit eine starke Repulsion. Eine vollständige Berechnung von  $\alpha = 0-360^\circ$  war nicht möglich, da in diesem repulsiven Bereich keine konvergierte Optimierung gelang<sup>1</sup>.

Während den Optimierungen wurden nicht alle  $3N - 7$  Freiheitsgrade relaxiert, sondern die Planarität des aromatischen Gerüsts durch Fixierung der Diederwinkel ausgenutzt. Jede optimierte Struktur wurde durch anschließende Frequenzanalyse auf die Zahl imaginärer Schwingungsfrequenzen getestet. Hier wurde entweder keine (im Minimum) oder nur eine (außerhalb der Minima) gefunden. Diese besaß einen Auslenkungsvektor entlang der Reaktionskoordinate, sodass der gewählte Ansatz bestätigt wurde.

Die Berechnung des Reaktionspfades kann nun die experimentelle Beobachtung von zwei Isomeren erklären: Im Rahmen der oben angesprochenen IR-Photodissoziationsspektren wurde eine Anregungsenergie verwendet, die  $4215\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des Ionisationspotenzials von Isomer A liegt. Diese Überschussenergie ist deutlich höher als die Reaktionsbarriere zur Umlagerung in das Isomer B und führt dazu, dass ein Teil der Cluster in diese Struktur überführt wird. Die Tatsache, dass im Experiment Isomer B und nicht Isomer C (ebenfalls N–H···O-gebunden) auftritt, erscheint durch den deutlich längeren Reaktionsweg plausibel. Die Umlagerung in umgekehrter Richtung (mit abnehmendem  $\alpha$ ) wird durch die zu hohe Barriere der O–O Repulsion verhindert.

In IR-Photodissoziationsspektren mit sehr geringer Überschussenergie ( $270\text{ cm}^{-1}$ ) werden nur noch die Schwingungsbanden des O–H···O-gebundenen Isomers A beobachtet [219–221]. Dies ist ein weiterer Beweis für das Auftreten einer Barriere: Die Überschussenergie reicht nun nicht mehr aus, um die berechnete Energie des Übergangszustand der Reaktion zu überschreiten und Cluster des Isomers B auszubilden. Auch hier zeigt sich die perfekte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

---

<sup>1</sup>Für die Interpretation des experimentellen Befundes ist dieser Bereich unbedeutend, da die potenzielle Energie hier viel zu hoch ist.

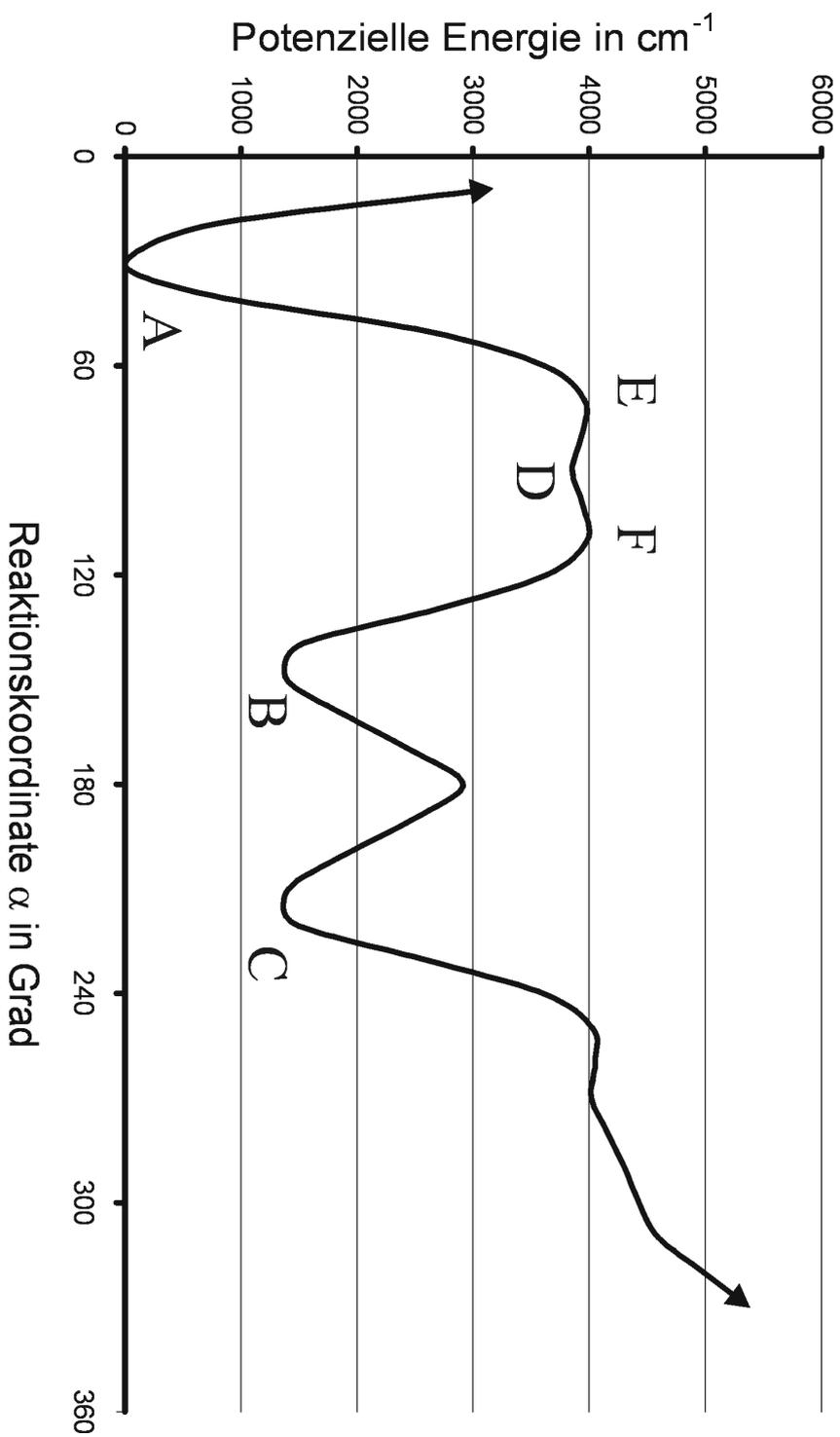


Abbildung 7.4: Reaktionspfad der Umlagerung im 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>, B3LYP/6-31G(d,p). Aufgetragen ist die potenzielle Energie als Funktion der Reaktionskoordinate  $\alpha$  (s. Text). Die Strukturen A–F sind in Abb. 7.1 und 7.3 abgebildet. Die Pfeile an den Enden der Kurve sollen andeuten, dass die potenzielle Energie dort stark ansteigt. Optimierungen in diesem Bereich konvergierten nicht.

### 7.2.2 3-Aminophenol( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_1^+$

IR-Photodissoziationsspektren des 3-AP( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_1^+$  zeigen auch bei hoher Überschussenergie im Ion nur Schwingungsbanden, die charakteristisch für eine O–H···O-gebundene Struktur sind (s.o.). Sowohl in energetischer als auch struktureller Hinsicht sowie in Bezug auf die Schwingungsfrequenzen der verschiedenen Isomere sind die Systeme 3-AP( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_1^+$  und 4-AP( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_1^+$  aber sehr ähnlich. Warum aber wird nun keine Umlagerungsreaktion beobachtet? Um diese Frage zu beantworten, wurde oben beschriebene Reaktionskoordinate auch für den 3-Aminophenol( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_1^+$ -Cluster berechnet.

Nach Kap. 7.1 wird dazu das Isomer B des 3-AP( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_1^+$  als Referenz gewählt und ein Winkel  $\alpha = \angle(C_1XO)$  definiert, der als Reaktionskoordinate dient ( $X$  ist wiederum das Zentrum des Benzolrings). Bei Vergrößerung des Winkels  $\alpha$  entfernt sich das Wasser-Molekül von der OH-Gruppe gemäß Reaktionspfad Nr. 1 in Abb. 7.5. Durch Relaxierung des Systems an diskreten Werten dieses Winkels konnte auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau der in Abb. 7.6 aufgezeigte Verlauf potenzieller Energie erhalten werden.

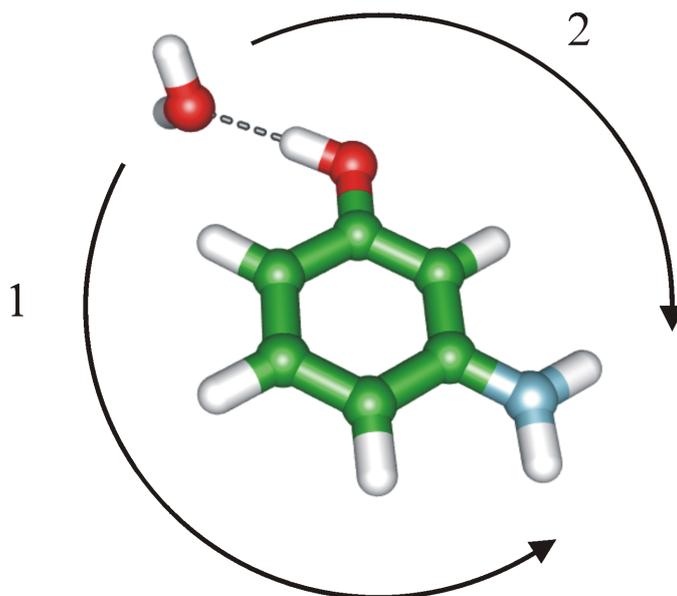


Abbildung 7.5: Zwei mögliche Reaktionspfade im 3-AP( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_1^+$  bei der Umlagerung des O–H···O-gebundenen Isomers B in eine N–H···O-gebundene Struktur.

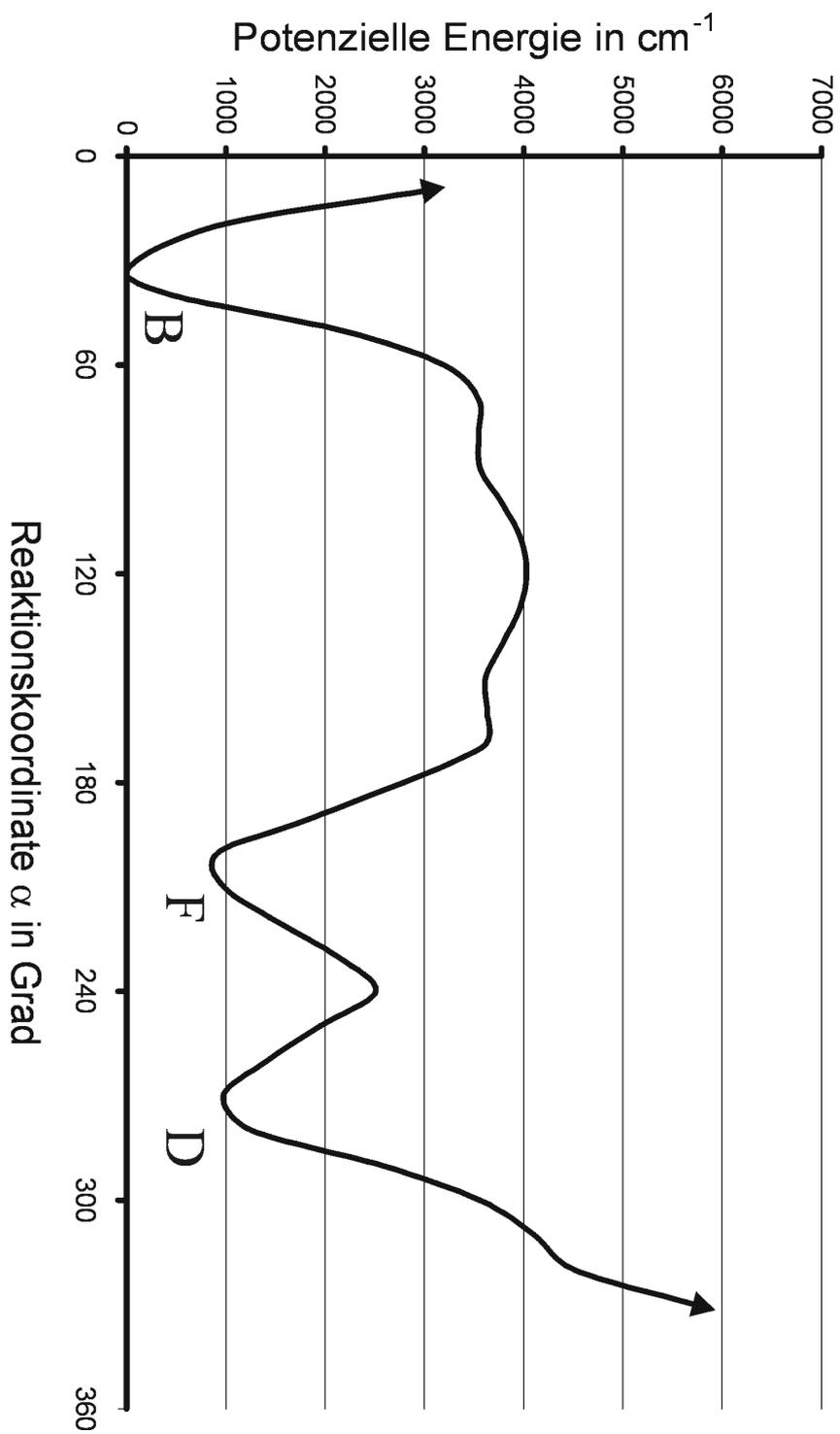


Abbildung 7.6: Reaktionspfad der Umlagerung im 3-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>†</sup> (Isomer B), B3LYP/6-31G(d,p). Aufgetragen ist die potenzielle Energie als Funktion der Reaktionskoordinate  $\alpha$  (s. Text). Die Strukturen B, F und E sind in Abb. 7.2 abgebildet. Die Pfeile an den Enden der Kurve sollen andeuten, dass die potenzielle Energie dort stark ansteigt. Optimierungen in diesem Bereich konvergierten nicht.

Im Gegensatz zum  $4\text{-AP}(\text{H}_2\text{O})_1^+$  werden nun *drei* Übergangszustände mit C–H···OH<sub>2</sub>-Charakter und *zwei* Zwischenminima durchlaufen, bis eine N–H···O-gebundene Struktur erreicht wird. Zwar ist die Höhe der hier vorliegenden Barriere mit derjenigen im  $4\text{-AP}(\text{H}_2\text{O})_1^+$  vergleichbar, und auch die relativen Energien der einzelnen Isomere sind ähnlich, die Länge des Reaktionsweges ist aber deutlich länger, sodass eine Umlagerung verhindert wird. Eine Isomerisierung entlang des Pfades Nr. 2 in Abb. 7.5, die einen wesentlich kürzeren Weg besitzt, ist aufgrund der sehr hohen Barriere – bedingt durch die O–O Repulsion – nicht möglich.

Durch einen detaillierten Vergleich der Geometrieparameter des  $4\text{-AP}(\text{H}_2\text{O})_1$  (Isomer A) und des  $3\text{-AP}(\text{H}_2\text{O})_1$  (Isomer B) lässt sich ein weiteres Argument für das Fehlen einer Umlagerung im  $3\text{-AP}(\text{H}_2\text{O})_1^+$  heranziehen: Basierend auf CASSCF-Rechnungen ergibt sich der intermolekulare O–O Abstand im  $4\text{-AP}(\text{H}_2\text{O})_1$  ( $S_0$ -Zustand) zu 2.927 Å. Der analoge Abstand im  $D_0$ -Zustand beträgt nur noch 2.747 Å. Im Rahmen einer adiabatischen Ionisierung dieses Clusters mit hoher Überschussenergie wird somit ein Ion erzeugt, das eine um 0.180 Å ausgelenkte intermolekulare Bindung besitzt. Diese ist somit geschwächt und ermöglicht eine Umlagerung unter Bruch und Neubildung der H-Brücke. Mit anderen Worten: aufgrund der unterschiedlichen Strukturen in  $S_0$ - und  $D_0$ -Zustand führt die adiabatische Ionisation zu einer Lokalisierung der Überschussenergie in den intermolekularen Koordinaten. Im Gegensatz dazu liegt die Änderung im  $3\text{-AP}(\text{H}_2\text{O})_1$  nur bei 0.148 Å (2.920 Å gegenüber 2.772 Å), der Effekt einer Energielokalisierung ist somit geringer und die Umlagerung ist benachteiligt.

Als abschließender Punkt wurde auch der Umlagerungspfad des Isomers A des  $3\text{-AP}(\text{H}_2\text{O})_1^+$  in analoger Weise berechnet. Die zugehörige Potenzialfunktion ist in Abb. 7.7 zu sehen. In diesem Fall liegen nun O–H···O- und N–H···O-gebundene Strukturen (Isomer C in Abb. 7.2) eng beieinander und sind nur noch durch *einen* Übergangszustand (und *kein* Zwischenminimum) getrennt. Auch ist die Barriere mit  $3000\text{ cm}^{-1}$  niedriger. Es lässt sich somit postulieren, dass auch im IR-Photodissoziationsspektrum dieses Isomers des  $3\text{-AP}(\text{H}_2\text{O})_1^+$  das Auftreten zweier Spezies beobachtet werden könnte. Leider ist die Aufnahme eines solchen Spektrums bisher nicht gelungen.

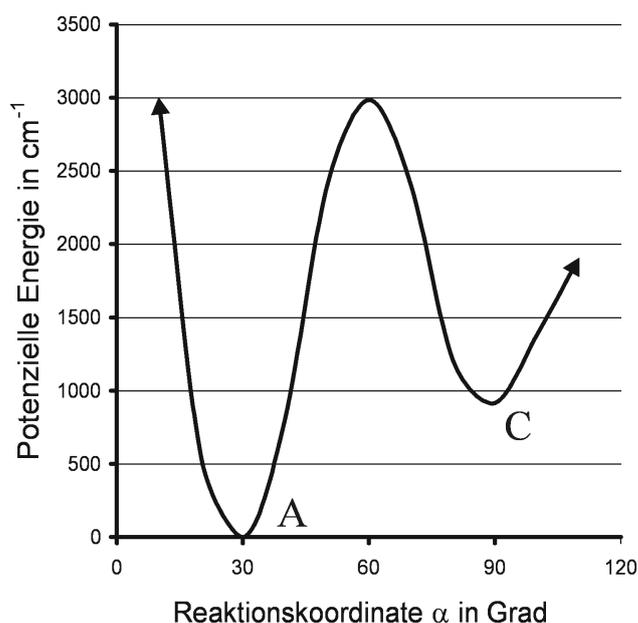


Abbildung 7.7: Reaktionspfad der Umlagerung im 3-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> (Isomer A), B3LYP/6-31G(d,p). Aufgetragen ist die potenzielle Energie als Funktion der Reaktionskoordinate  $\alpha$ . Die Strukturen A und C sind in Abb. 7.2 abgebildet.

### 7.3 Zusammenfassung und Ausblick

Das Beispiel der 3- und 4-Aminophenol-Wasser-Cluster macht deutlich, dass detaillierte *ab initio*-Rechnungen zwingend erforderlich sind, um komplexe Zusammenhänge experimenteller Schwingungsspektren erklären zu können. Die Berechnung eines Reaktionspfades ermöglichte in diesem Fall in Kombination mit Schwingungsanalysen (auch anharmonische Rechnungen, vgl. Kap. 6) und Strukturbestimmungen zahlreicher Isomere die Interpretation ungewöhnlicher IR-Spektren.

Das untersuchte System zeigt den interessanten Effekt einer Umlagerungsreaktion im kationischen Zustand, die in Abhängigkeit von der zur Verfügung stehenden Überschussenergie steht. In weiteren Arbeiten, z.B. an 2-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Clustern oder an 4-Aminophenolen, deren Umlagerung z.B. durch Einführung einer CH<sub>3</sub>-Gruppe in Nachbarschaft zur OH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppe gehindert wird, könnte diese Beobachtung theoretisch wie experimentell weiterverfolgt werden.

Die Tatsache, ob eine O–H···O- oder N–H···O-gebundene Struktur vorliegt, sollte sich auch in den niederfrequenten intermolekularen Schwingungsbewegungen widerspiegeln. Eine mehrdimensionale Berechnung im Sinne der Analyse des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> in Kap. 3.3 wäre somit für die verschiedenen Isomere des 4-AP(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> ebenfalls sehr interessant.

# Kapitel 8

## Modellsysteme für Peptide

Die Aminosäuren sind als Bausteine der Peptide eine der wichtigsten Verbindungsklassen in der belebten Natur. Über ihre Sequenz (Primärstruktur) sowie ihre Konformation (Sekundärstruktur) bestimmen sie Aufbau und Funktionsweise von Proteinen und somit z.B. von Enzymen, die als Katalysatoren der Stoffwechselprozesse wirken. Als prominenteste Vertreter der Sekundärstruktur sind die  $\alpha$ -Helix oder das  $\beta$ -Faltblatt zu nennen. Die Ausbildung dieser geometrischen Anordnungen ist neben sterischen Effekten (van-der-Waals-Wechselwirkung) insbesondere durch die Möglichkeit zahlreicher Wasserstoff-Brückenbindungen bestimmt. Hierbei kann die charakteristische Peptid-Bindung  $-\text{CO}-\text{NH}-$  sowohl als Wasserstoff-Donor (NH) als auch Akzeptor (CO) dienen. Einzelne Aminosäuren, wie z.B. Tryptophan oder Tyrosin, verfügen über weitere funktionelle Gruppen, die ebenfalls Wasserstoff-Brückenbindungen ausbilden können. Aufgrund der Tatsache, dass es sich bei Peptiden zumeist um einzelne *Makromoleküle* handelt, sind sämtliche dieser Brücken als „intramolekular“ zu bezeichnen. Hierbei muss nun unterschieden werden zwischen Bindungen, die von zwei in der Sequenz benachbarten Aminosäuren gebildet werden, sowie denjenigen zwischen zwar geometrisch benachbarten, jedoch bezogen auf die Sequenz in zwei völlig getrennten Strängen des Peptids gelegenen Aminosäuren. Der Einfachheit halber sollen diese Bindungen als „intermolekular“ im Sinne „zwischen zwei separierten Teilen“ bezeichnet werden.

Die detaillierte Analyse dieser Wasserstoffbrücken kann zu einem besseren Verständnis der biologischen Funktion von Peptiden führen. Wichtig kann neben den rein „peptidischen“ H-Brücken auch die Bindung zu Solvensmolekülen (Wasser) sein. Zusätzlich dazu sei die Tatsache zu nennen, dass auch die Wirksamkeit von Pharmazeutika auf der (Wasserstoffbrücken-)Wechselwirkung zu Peptidsträngen beruhen kann. Wie im Fall der in Kap. 5 bis Kap. 7 behandelten Aromat-Wasser-Cluster sollen hier die Schwingungsfrequenzen der an der Brücke beteiligten funktionellen Gruppen als struktursensitive Sonde dienen. Um etwas über *einzelne* Strukturbausteine zu lernen, müssen kleine Modellsysteme für Peptide verwendet werden, die in jüngster Zeit von stark wachsendem Interesse sowohl in theoretischer als auch experimenteller Sicht sind

(z.B. [64, 65, 227–229] und Referenzen darin). Als einfachster Baustein kann eine einzelne Aminosäure angesehen werden, die in Bezug auf Rückgrat- und Seitenkettenkonformation untersucht werden muss, aber zunächst keine Wasserstoffbrücke enthalten kann. Bildet man einen Cluster aus zwei Aminosäuren, so kann bereits das grundlegende Strukturelement eines  $\beta$ -Faltblatts vorliegen, d.h. es kann eine Anordnung von zwei Aminosäuren gebildet werden, wie sie auch in einem Peptidstrang einer  $\beta$ -Faltblattstruktur auftritt. Eine solche Anordnung wird als  $\beta$ -Faltblatt-Modellsystem bezeichnet. Benutzt man anstelle der reinen Aminosäure an den Endgruppen geschützte Systeme, so ist außerdem eine größere Verwandtschaft zum Peptid gegeben, weil das Modellsystem nun einen Ausschnitt aus dem *Zentrum* des Peptidstranges darstellt, in dem keine freien COOH- bzw. NH<sub>2</sub>-Gruppen auftreten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden theoretische Analysen an der geschützten Aminosäure Phenylalanin (Phe), am Dipeptid Valin–Phenylalanin (ValPhe) sowie an binären Clustern dieser Verbindungen durchgeführt. Zusätzlich dazu wurden die Wechselwirkungen dieser Systeme zu sog. Templatmolekülen (Pyrazol und Methylaminopyrazol) untersucht. Die Berechnungen dienen im ersten Schritt zur Interpretation experimenteller Schwingungsspektren (S<sub>0</sub>-Zustand), die in dieser Arbeitsgruppe vermessen werden. Darüber hinaus gilt es aber, einen Beitrag zur Bestimmung einer Methodik zu leisten, die systematisch auch auf größere Oligopeptide angewendet werden kann. Denn trotz fortschreitender Verbesserung der Computerarchitektur sind den *ab initio*-Verfahren schnell Grenzen gesetzt. Hierbei kommt insbesondere die Tatsache zum Tragen, dass die Peptidmodellsysteme recht flexible Strukturbausteine enthalten, die zur Ausbildung einer Vielzahl an Rückgrat- und Seitenkettenisomeren führen kann. Die Auffindung des (globalen) Minimums stellt somit eine Herausforderung dar. Zusätzlich dazu müssen stets Frequenzberechnungen (Normalkoordinatenanalysen) vorgenommen werden, die bei großer Zahl an Freiheitsgraden sehr aufwändig werden.

Als Alternative zu den *ab initio*-Methoden werden Kraftfeld-Rechnungen durchgeführt. Diese können zum einen zur Konformationssuche verwendet werden: Nach Ermittlung aller möglichen Minimumstrukturen dienen ausgewählte Geometrien als Startpunkt für weitere *ab initio*-Untersuchungen. Zum anderen können die Kraftfeld-Rechnungen selbst in Bezug auf relative Energien und Frequenzen für Vorhersagen und Interpretationen verwendet werden, falls das untersuchte System bereits für wenige *ab initio*-Rechnungen zu groß und die Genauigkeit der Ergebnisse hoch genug ist. Zu diesem Zweck wurde zunächst anhand eines kleinen Systems (geschützte Aminosäure) ein umfangreicher Vergleich zwischen den beiden Ansätzen vorgenommen, um die Zuverlässigkeit des Kraftfeldes zu überprüfen. Im Anschluss daran wurden Dipeptide und Cluster untersucht. Hierbei beschränkt sich diese Arbeit nicht auf eine reine Anwendung von Kraftfeld-Programmen, sondern es wurden anhand ausgewählter Parameter einige Modifikationen durchgeführt, um experimentelle Befunde besser wiedergeben zu können. Bevor nun auf die Ergebnisse eingegangen werden kann, müssen einige Definitionen zur Struktur von Aminosäuren/Peptiden vorgenommen werden.

## 8.1 Nomenklatur

In dieser Arbeit werden Aminosäuren und Dipeptide untersucht, deren  $\text{NH}_2$ -Gruppe acetyliert und deren Säuregruppe entweder mit Methanol verestert oder mit Methylamin amidiert ist. Es werden somit z.B. die Bezeichner „Ac-Phe-OMe“ oder „Ac-Phe-NHMe“ verwendet.

Aminosäuren (AS) wie Peptide können zahlreiche Konformere ausbilden, die sich durch die geometrische Anordnung des Peptid-Rückgrats  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CHR}-\text{CO}-$  unterscheiden. Zur Beschreibung der jeweiligen Struktur können die charakteristischen Torsions-Winkel  $\phi = \angle(C', C^\alpha, N, C_3)$  und  $\psi = \angle(O_1, C', C^\alpha, N)$  herangezogen werden [57,230], vgl. Abb. 8.1. Trägt man die potenzielle Energie des Systems als Funktion dieser Winkel  $\phi$  und  $\psi$  auf, so erhält man den Ramachandran-Plot der AS-Einheit [231]. Es wurde gezeigt [57], dass der Ramachandran-Plot in neun Bereiche unterteilt werden kann, in denen jeweils maximal eine stabile Konformation auftreten sollte. Diese Bereiche entsprechen je drei Minima in den Torsionspotenzialen zu  $\phi$  und  $\psi$  und sind in Abb. 8.2 veranschaulicht. Eine  $\beta$ -Faltblatt-Struktur ist z.B. in der mit  $\beta_L$  gekennzeichneten Region lokalisiert und besitzt typischerweise Winkel von  $\phi \approx -140^\circ$  und  $\psi \approx 140^\circ$  [232]. Ein weiterer Winkel  $\omega$  gibt die Orientierung der Amid-Bindung  $-\text{CO}-\text{NH}-$  wieder. Hier sind nur die zwei Einstellungen *cis* ( $\omega = 0^\circ$ ) und *trans* ( $\omega = 180^\circ$ ) möglich. Natürliche Proteine besitzen zumeist eine *trans*-Konformation.

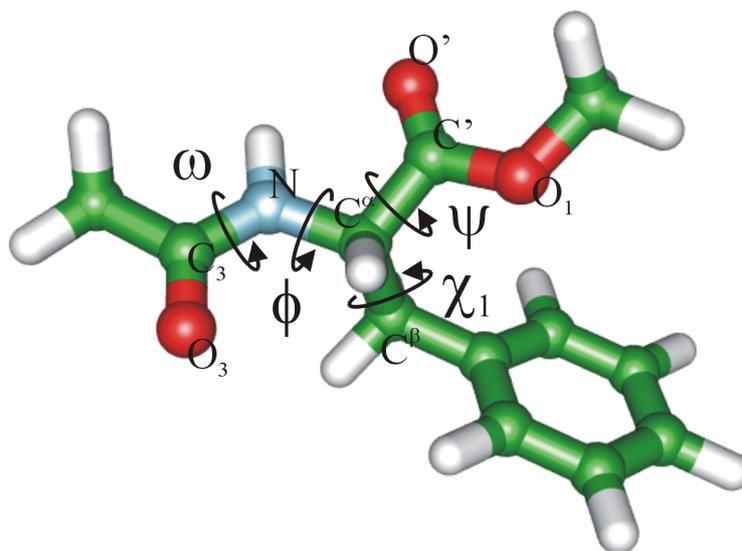


Abbildung 8.1: Definition der charakteristischen Winkel  $\phi$ ,  $\psi$ ,  $\omega$  und  $\chi_1$  anhand der geschützten Aminosäure Ac-Phe-OMe. Die hier gezeigte Geometrie entspricht einer  $\beta_L(a)$ -Konformation.

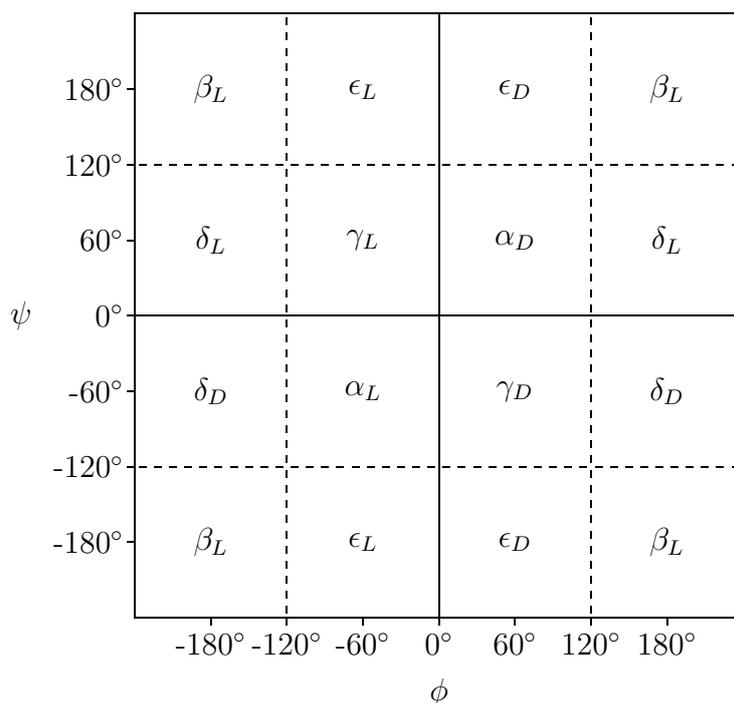


Abbildung 8.2: Nomenklatur der neun verschiedenen Bereiche eines Ramachandran-Plots.

Neben den drei Winkeln  $\phi$ ,  $\psi$  und  $\omega$ , welche die Rückgrat-Konformation messen und somit die Sekundärstruktur des Systems beschreiben, müssen Aminosäuren mit flexiblen Seitenketten  $R$  auch durch deren geometrische Parameter charakterisiert werden. Im Fall der hier behandelten Aminosäuren Phenylalanin und Valin geschieht dies durch den Torsionswinkel  $\chi_1$  entlang der Bindung zwischen  $C^\alpha$  und  $C^\beta$  (vgl. Abb. 8.1). Die drei möglichen Minima werden als *anti* („a“,  $\chi_1 \approx 180^\circ$ ), *gauche+* („g+“,  $\chi_1 \approx 60^\circ$ ) und *gauche-* („g-“,  $\chi_1 \approx -60^\circ$ ) bezeichnet. Es ergeben sich somit 27 verschiedene Strukturtypen, die z.B. als  $\beta_L(g+)$  gekennzeichnet werden sollen (Rückgrat in  $\beta_L$ -Konformation, Seitenkette in *gauche+* Stellung). Größere Reste  $R$  erfordern unter Umständen weitere Parameter (vgl. z.B. [220]).

## 8.2 Geschützte Aminosäuren und Dipeptide

Anhand der geschützten Aminosäuren Ac-Phe-OMe und Ac-Phe-NHMe sowie dem Dipeptid Ac-Val-Phe-OMe wurden umfangreiche Vergleiche zwischen Kraftfeld-Rechnungen (CFF-Kraftfeld), *ab initio*-Rechnungen und experimentellen Daten durchgeführt. Ziel ist es, Erfahrungen über die Qualität der Kraftfeld-Rechnungen in Bezug auf die hier untersuchten Verbindungsklassen zu sammeln und somit die Anwendbarkeit auf komplexere Systeme zu verifizieren. Die Güte der Rechnungen bzw. des zugrunde liegenden Kraftfeldes soll hierbei anhand der folgenden Faktoren gemessen werden: Wie gut stimmen auf Kraftfeld-Niveau optimierte Strukturen mit *ab initio*-Minima überein? Entspricht die energetische Reihenfolge verschiedener Konformere den zur Verfügung stehenden *ab initio*-Methoden bzw. den experimentellen Beobachtungen? Welche Abweichungen haben harmonische Frequenzen aus Kraftfeld-Rechnungen im Vergleich zu *ab initio*- bzw. experimentellen Daten?

Um diese Fragen zu beantworten, wurden zunächst Kraftfeld-Rechnungen am Ac-Phe-OMe durchgeführt. Zu diesem System wurden in unserer Arbeitsgruppe bereits Analysen auf *ab initio*- und DFT-Niveau durchgeführt, die als Vergleich herangezogen werden können. Zusätzlich stehen experimentelle Schwingungsdaten zur Verfügung [64, 65, 219, 220], sodass eine direkte Einschätzung der Kraftfeld-Ergebnisse vorgenommen werden kann.

Das System Ac-Phe-NHMe bildet gemäß den R2PI- und IR/R2PI-Spektren [233] mehrere experimentell beobachtbare Konformere aus. Zur Erklärung der Schwingungsspektren und einer Zuordnung von Strukturen wurden in dieser Arbeit *ab initio*- und DFT-Rechnungen auf verschiedenen theoretischen Niveaus durchgeführt. Die Genauigkeit von Kraftfeld-Rechnungen konnte dann durch Gegenüberstellung dieser Daten eingeschätzt werden.

Eine Anwendung auf das Dipeptid Ac-Val-Phe-OMe, welches ebenfalls bereits experimentell untersucht wurde [234], untermauert die Erkenntnisse bezüglich des Kraftfeldes.

### 8.2.1 Ac-Phe-OMe

Zu Beginn der Untersuchungen auf Kraftfeld-Niveau stand das CFF-Kraftfeld in der Version „CFF91“ zur Verfügung. Zur Berechnung der lokalen Minima des Systems Ac-Phe-OMe (vgl. Abb. 8.1) wurden unterschiedliche Strategien getestet: Im ersten Schritt wurden für alle zu erwartenden Minima (vgl. Ramachandran-Plot) Startstrukturen generiert, indem typische Werte für die Torsionswinkel  $\phi$ ,  $\psi$  und  $\chi_1$  verwendet wurden. Anschließend wurden die Strukturen mit Hilfe des CFF91-Kraftfeldes vollständig minimiert. Dies entspricht der typischen Vorgehensweise einer Untersuchung auf *ab initio*-Niveau. In der Regel erhält man so nicht zwingend alle lokalen Minima. Um eine feinere

Betrachtung der Konformations-Hyperfläche durchzuführen, wurde im zweiten Schritt ein engeres Raster für die Winkeleinstellungen gewählt (10–20 Einstellungen je Winkel). Aufgrund der deutlich höheren Zahl der Strukturen wäre so eine Vorgehensweise für die meisten Systeme nicht mehr auf *ab initio*-Niveau möglich. Auch bei Kraftfeldrechnungen lässt sich dies nicht für beliebig große Systeme fortführen; bereits bei Di- und Tripeptiden ist die Zahl der Torsionsfreiheitsgrade sehr groß, und aufgrund der exponentiellen Skalierung sind bald Grenzen erreicht. Auch ist diese Technik nicht geeignet, um Dimere oder höhere Cluster zu untersuchen, da verschiedene Monomerstrukturen unterschiedliche Bindungen eingehen können, die durch reine Variation der Rückgrat-Winkel nicht zuverlässig analysiert werden können. In einem dritten Schritt wurden deshalb Molekulardynamik-Rechnungen getestet, indem die in Kap. 2.2 vorgestellten Varianten der *quenched dynamics* angewendet wurden. In verschiedenen Läufen wurden die Propagationszeiten und Temperaturen so lange erhöht, bis keine weiteren Minima mehr gefunden werden (typischerweise 10ns bei  $\delta t = 1\text{fs}$ , 500–800 K). Die resultierenden Konformere sind in Tab. 8.1 zusammengefasst. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass nicht alle 27 theoretisch möglichen Konformere stabil sind.

Tabelle 8.1: Stabilste Konformere des Ac-Phe-OMe: CFF91 (links), modifiziertes CFF91 (Mitte), CFF (rechts). Relative Energien in  $\text{cm}^{-1}$  inkl. Nullpunktsenergie.

CFF91		CFF91 mod.		CFF	
$\Delta E$	Typ	$\Delta E$	Typ	$\Delta E$	Typ
0	$\gamma_L(a)$	0	$\beta_L(a)$	0	$\beta_L(g+)$
66	$\delta_L(a)$	295	$\beta_L(g+)$	330	$\delta_D(g+)$
164	$\gamma_L(g-)$	357	$\epsilon_L(a)/\gamma_L(a)^a$	389	$\gamma_L(g+)$
324	$\gamma_D(g-)$	735	$\alpha_L(g+)/\gamma_L(g+)^a$	441	$\beta_L(a)$
352	$\alpha_D(g-)$	776	$\delta_D(g+)$	1079	$\beta_L(g-)$
541	$\gamma_L(g+)$	787	$\gamma_L(g-)$	1263	$\gamma_L(g-)$
555	$\gamma_D(a)$	943	$\alpha_L(g-)$	1368	$\alpha_D(g-)$
620	$\alpha_L(g-)$	979	$\epsilon_L(g+)$	1588	$\alpha_L(g+)^b$
814	$\delta_D(a)$	983	$\alpha_D(g-)$	1650	$\delta_D(a)$
860	$\alpha_L(g+)$	1141	$\beta_L(g-)$	1863	$\beta_L(g+)^b$
954	$\alpha_L(a)$	1270	$\delta_D(a)$	2184	$\epsilon_D(g-)$
1023	$\delta_D(g+)$	1375	$\alpha_L(a)$	2310	$\beta_L(a)^b$
1116	$\alpha_D(a)$	1562	$\gamma_D(a)$	2329	$\beta_L(g-)^b$
1631	$\alpha_D(g+)$			2358	$\alpha_D(a)$

<sup>a</sup>Die Winkel dieser Spezies liegen im Überlappungsbereich zweier Typen.

<sup>b</sup>*cis*-Struktur

Die erhaltenen Minimumstrukturen weichen deutlich von *ab initio*- und DFT-Rechnungen ab [64, 65, 219, 220]. Insbesondere liefert das Kraftfeld keine  $\beta$ -Strukturen, die nach diesen Studien die stabilsten Konformere darstellen. Stattdessen findet man eine ausgeprägte Bevorzugung von  $\gamma$ -Konformeren. Auch die energetische Reihenfolge der übrigen Strukturen stimmt nicht überein. Eine detaillierte Untersuchung der Geometrieparameter der einzelnen Strukturen ergab, dass der Parametersatz des Kraftfeldes nicht geeignet ist, um die Estergruppe COOMe akkurat zu beschreiben. Um dies zu korrigieren, wurden Modifikationen bzw. Erweiterungen des CFF91-Kraftfeldes vorgenommen: Durch mehrere Testrechnungen und Vergleiche mit Ergebnissen aus *ab initio*-Rechnungen ergab sich, dass Parameter für die Beschreibung von Winkeln, welche das Carbonyl-C-Atom oder das Methoxy-O-Atom enthalten, fehlen bzw. ungeeignet sind. Hierbei handelt es sich insbesondere um die Beträge zu  $E_{torsion}$  (vgl. Seite 12). Im ersten Schritt wurden diese Parameter ergänzt bzw. ersetzt, indem Diederwinkel-Parameter von vergleichbaren Strukturbausteinen verwendet wurden. So wurden z.B. die Kraftkonstanten für die Torsion n-c-c\*-o', die dem Diederwinkel N-C $\alpha$ -C'-O $_1$  in Abb. 8.1 entspricht, aus den entsprechenden Werten einer Torsion n-c-c'-o' übernommen<sup>1</sup>. Dieser modifizierte Parametersatz konnte die Strukturen aus *ab initio*-Rechnungen reproduzieren, lieferte allerdings noch keine quantitativ richtige energetische Reihenfolge der Konformere (vgl. Tab. 8.1). Hierfür ist eine umfangreichere Ermittlung fehlender Parameter durch direkte Ableitung aus *ab initio*-Rechnungen erforderlich.

Nach Durchführung dieser Rechnungen war die Verwendung einer neuen Parametrisierung des Kraftfeldes („CFF“ in der Version von 1999) möglich, sodass oben beschriebenes Verfahren hiermit wiederholt wurde. Im Gegensatz zum CFF91 treten nun keine fehlenden Parameter mehr auf. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 8.1 enthalten. Man erkennt deutliche Abweichungen zu der vorangehenden Version:  $\gamma$ -Strukturen werden destabilisiert, und es treten explizit  $\beta$ -Strukturen auf. Die neue Parametrisierung liefert ein globales Minimum, das demjenigen auf *ab initio*- bzw. DFT-Niveau (beste Rechnung: B3LYP/6-311++G(d,p) [220]) entspricht. Aufgrund dieser guten Übereinstimmungen kann gefolgert werden, dass CFF zunächst keiner Modifikation im Sinne derjenigen am CFF91 bedarf. Im Folgenden gilt es, diese Tests an zusätzlichen Systemen zu erweitern.

Neben Strukturen und relativen Energien sollen auch (harmonische) Schwingungsfrequenzen als Kriterium für die Kraftfeld-Rechnungen dienen. In Tab. 8.2 sind die Schwingungsfrequenzen des stabilsten Isomers ( $\beta_L(g+)$ ) mit den experimentellen Daten [64, 65] verglichen. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung der C $_3$ =O $_3$  Streck-schwingung (Phenylalanin). Die C'=O' Streckschwingung (Acetylgruppe) wird als zu niedrig vorhergesagt. Ggf. ist dies auf eine immer noch vorhandene leichte Schwäche

<sup>1</sup>Zur Nomenklatur der im CFF-Kraftfeld vorhandenen Potenzialtypen vgl. das Handbuch [93]. Im genannten Beispiel wurden die Parameter eines Kohlenstoffs in der Carbonyl-Gruppe einer Säure (c\*) durch diejenigen in einem Amid (c') ersetzt.

in der Beschreibung der Carboxylgruppe des Methylesters zurückzuführen. Die N-H Streckschwingungsfrequenz ist deutlich niedriger als (unskalierte) *ab initio*- bzw. DFT-Daten (vgl. [64,65,219,220]) und liegt nur noch ca. 2% über dem experimentellen Wert. Diese Abweichung kann außer durch Näherungen des Kraftfeldes auch durch leichte Anharmonizitäten verursacht sein. Durch vergleichende Rechnungen an verwandten Systemen sollen nun die erstaunlich guten Frequenzvorhersagen auf ihre Systematik überprüft werden. Basierend auf den Ergebnissen zum Ac-Phe-OMe werden dazu die Skalierungsfaktoren  $f_{NH} = \frac{3458}{3517} = 0.9832$  und  $f_{C'O'} = \frac{1763}{1732} = 1.0179$  abgeleitet (die  $C_3O_3$  Streckschwingung benötigt keine Skalierung).

Tabelle 8.2: Charakteristische Streckschwingungsfrequenzen im Ac-Phe-OMe (CFF). Alle Werte sind unskaliert.

CFF	Experiment [64,65]	Zuordnung
3517	3458	N–H Streckschwingung
1732	1763	C' = O' Streckschwingung
1707	1708	C <sub>3</sub> =O <sub>3</sub> Streckschwingung

### 8.2.2 Ac-Phe-NHMe

In Analogie zum Ac-Phe-OMe wurde ein vollständiges Abtasten der Konformationsfläche des Ac-Phe-NHMe (Abb. 8.3) durch Molekulardynamik-Rechnungen unter Verwendung des CFF-Kraftfeldes durchgeführt. (Anmerkung: Rechnungen mit der CFF91-Version zeigen hier deutlich bessere Übereinstimmungen. Im Folgenden werden jedoch nur noch Ergebnisse der aktuellen Version berücksichtigt.) Da für dieses System noch keine *ab initio*-Rechnungen zur Verfügung stehen, wurden zusätzlich Analysen auf HF/3-21G(d), HF/6-31+G(d,p) und B3LYP/6-31+G(d,p) Niveau durchgeführt. Hierbei ist folgende Fragestellung zu beantworten: Wie gut eignen sich auf Kraftfeld-Niveau erhaltene Strukturen als Startgeometrien für *ab initio*-Rechnungen? Da für das System Ac-Phe-NHMe bisher noch keine Interpretation experimenteller Befunde vorliegt, ist bei diesem Vergleich auch die Genauigkeit der *ab initio*-Daten zu überprüfen. Aus diesem Grund wurden die verschiedenen Ansätze gewählt. Zusätzlich wurden basierend auf den DFT-Geometrien MP2/6-311++G(d,p) Einzelpunktrechnungen durchgeführt, um eine möglichst verlässliche Vorhersage der Energien verschiedener Konformere zu erhalten.

Relative Energien und Strukturtypen der stabilsten Konformere auf CFF-Niveau sind in Tab. 8.4 enthalten. Auch hier stellt das absolute Minimum eine  $\beta_L$ -Struktur dar, sodass das System Ac-Phe-NHMe wie auch Ac-Phe-OMe als Modell für eine  $\beta$ -Faltblatt-Anordnung geeignet ist. Durch die zusätzliche NH-Gruppe besteht nun je-

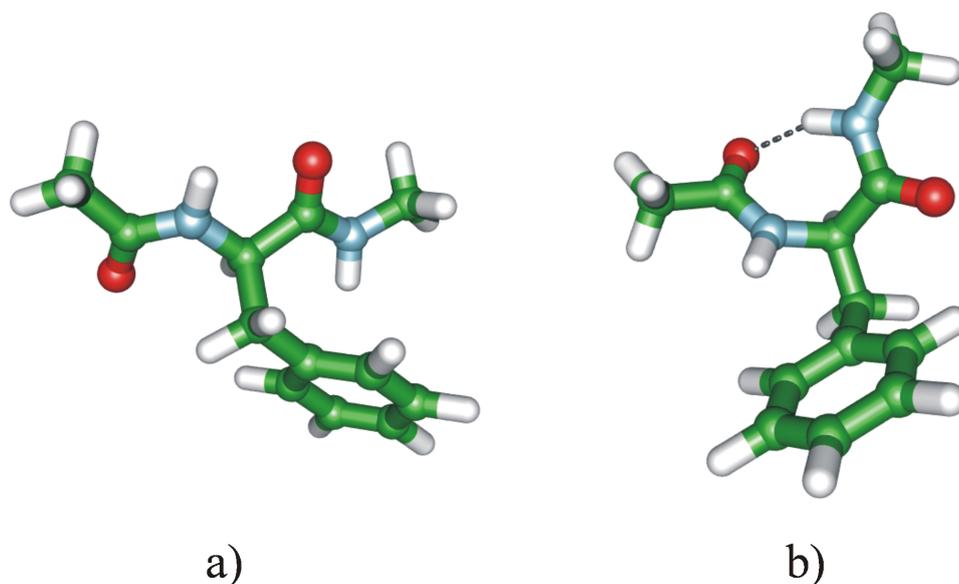


Abbildung 8.3: Zwei Konformere des Ac-Phe-NHMe: a) gestreckte  $\beta_L(a)$ -Struktur, b)  $\gamma_L(g+)$ -Struktur mit intramolekularer H-Brücke.

doch die Möglichkeit, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Diese treten in den energetisch ebenfalls tiefliegenden  $\gamma$ -Konformeren zwischen der NHMe-Schutzgruppe und der acetylierten CO-Gruppe auf (vgl. Abb. 8.3b)). Durch die Verwendung dieser beiden Endgruppen wird somit eine Situation erhalten, die im Fall reiner Aminosäuren erst bei einem Dipeptid auftreten kann.

Die CFF-Strukturen wurden nun als Startgeometrien für HF/3-21G(d)-Optimierungen verwendet. Hierbei stellte sich heraus, dass alle Anordnungen auch auf *ab initio*-Niveau stabil sind. Da jedoch nur 12 anstelle der potenziellen 27 Konformere auftreten, sollte überprüft werden, ob die HF-Potenzialhyperfläche über weitere stabile Minima verfügt. Dazu wurde ein neuer Satz von Startgeometrien durch Einstellung diskreter Torsionswinkel generiert und Optimierungen durchgeführt. Es ergeben sich 9 zusätzliche Strukturen. Dieser Effekt kann auf zweierlei Weise interpretiert werden: Entweder ist das Kraftfeld ungeeignet, um diese Konformere zu beschreiben (es handelt sich um  $\delta_L$ ,  $\alpha_D$  und  $\epsilon_D$  Strukturen), oder die zusätzlichen Minima sind ein Artefakt der HF/3-21G(d)-Rechnung. Auch die energetische Reihenfolge der Geometrien unterscheidet sich zwischen CFF und HF (vgl. Tab. 8.4), insbesondere liefert HF/3-21G(d) eine  $\gamma$ -Struktur als globales Minimum. Auf HF/6-31+G(d,p)-Niveau sind nur noch 6 anstelle der 9 zusätzlichen Isomere stabil, und in Übereinstimmung mit dem CFF-Kraftfeld liegt eine  $\beta_L(a)$ -Struktur als stabilste vor. Auf B3LYP/6-31+G(d,p)-Niveau erhält man ebenfalls dieses Konformer als energetisch niedrigste Geometrie, und es gibt gegenüber dem CFF-Kraftfeld nur noch den zusätzlichen Strukturtyp  $\alpha_D$ ,

der zudem sehr hochenergetisch ist ( $> 2500 \text{ cm}^{-1}$ ). Insgesamt stimmen CFF- und B3LYP/6-31+G(d,p)-Ergebnisse gut miteinander überein, und auch im Vergleich zu MP2/6-311++G(d,p)-Einzelpunktenergien treten nur kleine Differenzen auf. Es kann somit geschlossen werden, dass das Kraftfeld qualitativ dieselbe energetische Reihenfolge wie höherwertige *ab initio*- und DFT-Rechnungen liefert. Insbesondere können die Geometrien als Ausgangspunkt für aufwändigere Untersuchungen verwendet werden.

Tabelle 8.3: Experimentelle [233] und berechnete Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) dreier Isomere des Ac-Phe-NHMe. Die Werte auf B3LYP/6-31+G(d,p)-Niveau („DFT“) wurden mit 0.9531 (NH) bzw. 0.9838 (CO) skaliert. Für das CFF-Kraftfeld wurden die Faktoren  $f_{NH} = 0.9832$  und  $f_{C'O'} = 1.0179$  verwendet.

Methode	Struktur	N–H (NHMe)	N–H (Phe)	C'=O' (Phe)	C <sub>3</sub> =O <sub>3</sub> (Ac)
DFT	$\beta_L(a)$	3459	3424	1713	1696
CFF	$\beta_L(a)$	3465	3406	1714	1705
Exp.	I	3465	3438	n.b.	1695
DFT	$\gamma_L(g-)$	3349	3466	1720	1686
CFF	$\gamma_L(g-)$	3349	3459	1715	1704
DFT	$\gamma_L(a)$	3382	3462	1719	1690
CFF	$\gamma_L(a)$	3353	3459	1722	1699
Exp.	II	3362	3467	1711	n.b.
DFT	$\gamma_L(g+)$	3335	3437	1710	1682
CFF	$\gamma_L(g+)$	3358	3420	1730	1707
Exp.	III	3350	3438	1706	n.b.

Sowohl die Kraftfeld- als auch die *ab initio*- und DFT-Rechnungen zeigen, dass im Fall des Ac-Phe-NHMe mehrere energetisch eng beieinander liegende Konformere im Bereich  $0 - \text{ca. } 700 \text{ cm}^{-1}$  vorliegen. Hierbei handelt es sich sowohl um gestreckte  $\beta_L$ -Strukturen als auch um  $\gamma$ -Konformere mit intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Diese Beobachtung steht im Einklang mit spektroskopischen Befunden: Mit Hilfe der IR/R2PI-Spektroskopie konnten fünf verschiedene Isomere gefunden werden [233]. In Tab. 8.3 werden die experimentellen N–H und C=O Streckschwingungsfrequenzen der Isomere I, II und III mit den auf DFT-Niveau berechneten Werten verglichen. Hierbei wurde für alle N–H Streckschwingungen der Skalierungsfaktor 0.9531 verwendet, der sich aus der Skalierung der N–H Schwingung des Ac-Phe-OMe auf gleichem theoretischen Niveau ergab [65]. Die CO-Schwingungen wurden mit 0.9838 skaliert (dieser Wert wurde der Skalierung der C<sub>3</sub>=O<sub>3</sub> Schwingung des Phenylalanins im Ac-Phe-OMe entnommen [65]). Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Isomer I und der berechneten stabilsten  $\beta_L(a)$ -Struktur. Isomer II lässt sich auf-

Tabelle 8.4: Relative Energien (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der stabilsten Konformere des Ac-Phe-NHMe. Mit Ausnahme der MP2-Rechnungen sind alle Strukturen optimiert und inkl. Nullpunktenergie. Die MP2-Energien basieren auf den B3LYP-Geometrien.

CFF		HF/3-21G(d)		HF/6-31+G(d,p)		B3LYP/6-31+G(d,p)		MP2/6-311++G(d,p)	
$\Delta E$	Typ	$\Delta E$	Typ	$\Delta E$	Typ	$\Delta E$	Typ	$\Delta E$	Typ
0	$\beta_L(a)$	0	$\gamma_L(g+)$	0	$\beta_L(a)$	0	$\beta_L(a)$	0	$\beta_L(a)$
501	$\beta_L(g+)$	373	$\gamma_L(a)$	315	$\gamma_L(a)$	171	$\gamma_L(g-)$	139	$\gamma_L(g+)$
588	$\gamma_L(g-)$	404	$\beta_L(a)$	356	$\gamma_L(g-)$	215	$\gamma_L(a)$	424	$\gamma_L(g-)$
768	$\gamma_L(g+)$	684	$\gamma_L(g-)$	676	$\gamma_L(g+)$	247	$\gamma_L(g+)$	437	$\gamma_L(a)$
913	$\gamma_D(g-)$	784	$\delta_L(g+)$	747	$\gamma_L(g+)$	627	$\gamma_L(g+)$	499	$\gamma_L(g+)$
916	$\gamma_D(g-)$	1191	$\beta_L(g+)$	781	$\beta_L(g+)$	756	$\gamma_D(g-)$	547	$\beta_L(g+)$
1173	$\gamma_L(a)$	1242	$\gamma_D(g-)$	980	$\alpha_L(g-)$	788	$\beta_L(g+)$	572	$\gamma_D(g-)$
1196	$\beta_L(g-)$	1849	$\delta_L(a)$	1044	$\gamma_D(g-)$	962	$\gamma_L(g-)$	919	$\beta_L(a)^a$
1523	$\gamma_D(a)$	1854	$\delta_L(g-)$	1540	$\alpha_D(g-)$	1313	$\beta_L(a)^a$	1112	$\gamma_L(g-)$
1550	$\beta_L(g+)^a$	2005	$\alpha_D(g-)$	1787	$\gamma_D(a)$	1431	$\gamma_D(a)$	1281	$\delta_D(g+)$
1839	$\beta_L(a)^a$	2013	$\gamma_D(a)$	2377	$\delta_D(g+)$	1846	$\beta_L(g+)^a$	1318	$\gamma_D(a)$
2006	$\gamma_D(g+)$	2031	$\beta_L(g-)$	2433	$\alpha_L(a)$	2278	$\delta_D(g+)$	1537	$\beta_L(g+)^a$
2015	$\delta_D(g+)$	2578	$\alpha_D(a)$	2517	$\epsilon_D(a)$	2423	$\epsilon_D(a)$	1990	$\gamma_D(g+)$
2054	$\gamma_D(g+)$	2812	$\delta_D(g+)$	2577	$\delta_D(a)$	2518	$\delta_D(a)$	2021	$\alpha_D(g+)$
2098	$\beta_L(a)^a$	3042	$\epsilon_D(g-)$	2627	$\alpha_D(a)$	2530	$\alpha_D(a)$	2070	$\epsilon_D(a)$
2132	$\epsilon_D(a)$	3135	$\epsilon_D(a)$	3397	$\alpha_D(g+)$	2616	$\gamma_D(g+)$	2638	$\alpha_D(a)$

<sup>a</sup> *cis*-Struktur

grund der N–H Schwingung bei  $3362\text{ cm}^{-1}$  eindeutig als wasserstoffbrückengebundene Struktur identifizieren. Wegen der Ähnlichkeit der Schwingungen der Seitenkettenisomere  $\gamma_L(g-)$  und  $\gamma_L(a)$  sowie praktisch gleicher Energie (Tab. 8.4) kann hier keine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Isomer III lässt sich mit der  $\gamma_L(g+)$ -Struktur korrelieren.

In Tab. 8.3 sind ebenfalls die analogen Schwingungsfrequenzen enthalten, die sich aus CFF-Rechnungen ergeben. Hier wurden die oben abgeleiteten Skalierungsfaktoren  $f_{NH}$  und  $f_{C'O'}$  angewendet. Es ist eine gute Übereinstimmung sowohl mit den DFT-Daten als auch den experimentellen Werten festzustellen. Diese Tatsache ist eine weitere Bestätigung für die Verwendung des CFF-Kraftfeldes zur Interpretation experimenteller Daten geschützter Aminosäuren und Peptide.

Die Schwingungsfrequenzen der verbleibenden Isomere IV und V müssen auch experimentell noch näher analysiert werden, da sie sich durch keines der berechneten Konformere (weder auf DFT- noch auf Kraftfeld-Niveau) eindeutig charakterisieren lassen.

### 8.2.3 Ac-Val-Phe-OMe

Das CFF-Kraftfeld wurde nun auf das geschützte Dipeptid Ac-Val-Phe-OMe (Abb. 8.4) angewandt. Dieses System kann wie auch Ac-Phe-NHMe aber im Gegensatz zum Ac-Phe-OMe intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden. Aufgrund der im Vergleich zur geschützten Aminosäure deutlich größeren Zahl möglicher Konformere eignet sich nur noch die auf *quenched dynamics* basierte Strategie, um den gesamten Konformationsraum zu untersuchen. Indem die Dynamik-Rechnungen so lange fortgeführt werden, bis auch bei erhöhten Temperaturen keine neuen Strukturen gefunden werden, konnten über 250 stabile Minima erhalten werden. In Tab. 8.5 sind die 15 stabilsten Strukturen bis zu einer Energie von ca.  $700\text{ cm}^{-1}$  aufgeführt. Ausgehend von den CFF-Strukturen sowie durch Generierung zusätzlicher Startgeometrien (in Analogie zum Vorgehen am Ac-Phe-NHMe) wurden anschließend HF/3-21G(d)-Optimierungen durchgeführt, die resultierenden stabilsten Konformere sind ebenfalls in Tab. 8.5 enthalten.

Auch hier lässt sich beobachten, dass die CFF-Strukturen gute Startgeometrien für *ab initio*-Rechnungen darstellen und auch auf HF-Niveau stabile Minima ergeben. Kleinere Änderungen in den Torsionswinkeln führen allerdings dazu, dass  $\delta_D$ -Strukturtypen der Aminosäure Phe auf HF-Niveau in  $\delta_L$ -Konformere übergehen (vgl. Tab. 8.5). Die Strukturen sind trotzdem quasi identisch, da die zugehörigen Winkel  $\psi$  genau an der Schwelle zweier Konformere liegen (z.B.: CFF  $\psi = -5^\circ \Rightarrow \delta_D$  und HF  $\psi = 20^\circ \Rightarrow \delta_L$ ). Sowohl CFF als auch HF sagen das  $\beta_L(g-)/\beta_L(g+)$  Konformer (Valin:  $\beta_L(g-)$ -Anordnung, Phenylalanin:  $\beta_L(g+)$ -Anordnung) als absolutes Minimum voraus. Zusätzlich dazu existieren zahlreiche weitere Konformere ähnlicher Energie. Basierend auf den Erkenntnissen am Ac-Phe-NHMe kann man weder für das CFF-Kraftfeld noch

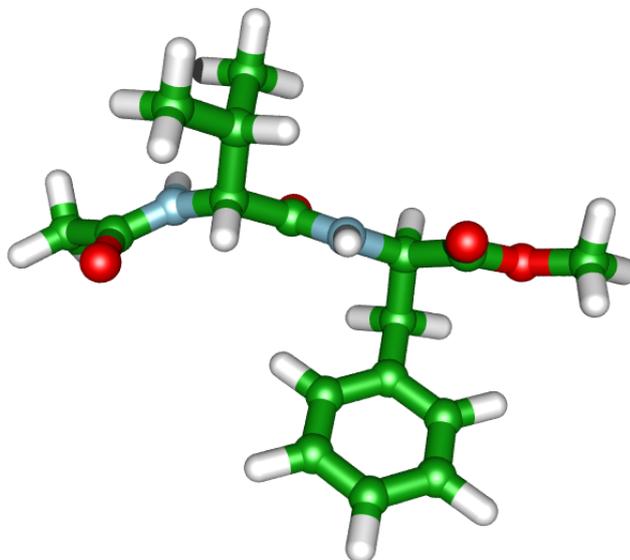


Abbildung 8.4: Gestrecktes  $\beta_L(g-)/\beta_L(g+)$ -Konformer des Ac-Val-Phe-OMe.

für die HF/3-21G(d)-Rechnungen Aussagen über die exakte energetische Reihenfolge treffen, da die Unterschiede zwischen einzelnen Strukturen zu gering sind. Aufgrund der Größe des Systems sind aber *ab initio*- oder DFT-Rechnungen auf höherem theoretischen Niveau nicht mehr in Form von Volloptimierungen aller in Frage kommenden Geometrien möglich (es existieren bereits über 20 Konformere bis ca.  $1000\text{ cm}^{-1}$ ).

Unabhängig davon kann jedoch ein Vergleich der stabilsten Strukturen mit experimentellen Beobachtungen erfolgen: Gemäß den R2PI und IR/R2PI-Spektren bildet Ac-Val-Phe-OMe nur ein Konformer aus [234]. Durch das Fehlen von N–H Streckschwingungsfrequenzen  $< 3400\text{ cm}^{-1}$ , die charakteristisch für wasserstoffbrückengebundene Systeme sind, kann eine Vielzahl der in Tab. 8.5 aufgeführten Isomere ausgeschlossen werden. In Tab. 8.6 werden die Schwingungsfrequenzen der beiden stabilsten gestreckten Konformere  $\beta_L(g-)/\beta_L(g+)$  und  $\beta_L(g+)/\beta_L(g+)$  mit experimentellen Daten verglichen. Bezogen auf die (skalierten) Frequenzen der Hartree-Fock-Rechnung erkennt man sehr gute Übereinstimmungen beider Konformere mit den gemessenen Daten; hier ist keine eindeutige Zuordnung möglich. Es sollte berücksichtigt werden, dass sich die beiden Isomere nur durch die Orientierung einer Seitenkette unterscheiden! Auch die CFF-Frequenzen zeigen ähnlich gute Übereinstimmungen. Die Reihenfolge der N–H Streckschwingungsfrequenzen wird zwar umgedreht, aufgrund der kleinen Differenz sind diese Abweichungen jedoch als gering zu bewerten. Sowohl die skalierte C=O Streckschwingung des Phenylalanins, als auch die unskalierten C=O Streckschwingungsfrequenzen der Acetylgruppe und des Valins liefern sehr gute Vorhersagen.

Tabelle 8.5: Die 15 stabilsten Konformere des Ac-Val-Phe-OMe: CFF und HF/3-21G(d)-Rechnungen. Relative Energien in  $\text{cm}^{-1}$  inkl. Nullpunktsenergie.

CFF			HF/3-21G(d)		
$\Delta E$	Typ Val	Typ Phe	$\Delta E$	Typ Val	Typ Phe
0	$\beta_L(g-)$	$\beta_L(g+)$	0	$\beta_L(g-)$	$\beta_L(g+)$
143	$\gamma_L(g-)$	$\delta_D(g+)$	28	$\gamma_L(a)$	$\delta_L(g+)$
242	$\beta_L(g-)$	$\delta_D(g+)$	80	$\beta_L(g+)$	$\epsilon_L(g+)$
252	$\beta_L(g+)$	$\beta_L(g+)$	94	$\beta_L(g+)$	$\beta_L(g+)$
307	$\beta_L(g-)$	$\gamma_L(g+)$	103	$\gamma_L(a)$	$\epsilon_L(g+)$
335	$\beta_L(a)$	$\beta_L(g+)$	162	$\gamma_L(a)$	$\beta_L(g+)$
476	$\epsilon_L(a)$	$\delta_D(g+)$	253	$\gamma_L(g-)$	$\delta_L(g+)$
510	$\beta_L(g+)$	$\delta_D(g+)$	278	$\epsilon_L(g+)$	$\beta_L(g+)$
510	$\beta_L(g+)$	$\gamma_L(g+)$	298	$\delta_L(g-)$	$\beta_L(g+)$
510	$\gamma_D(a)$	$\alpha_L(g+)$	336	$\gamma_L(g-)$	$\beta_L(g+)$
558	$\gamma_L(a)$	$\delta_D(g+)$	391	$\gamma_L(g+)$	$\delta_L(g+)$
647	$\gamma_L(g-)$	$\beta_L(g+)$	434	$\beta_L(g-)$	$\delta_L(g+)$
651	$\beta_L(g-)$	$\beta_L(a)$	452	$\beta_L(g+)$	$\gamma_L(g+)$
693	$\gamma_L(g-)$	$\delta_L(g-)$	475	$\beta_L(g+)$	$\delta_L(g+)$
714	$\gamma_L(g-)$	$\gamma_L(g-)$	525	$\delta_L(g+)$	$\beta_L(g+)$

 Tabelle 8.6: Experimentelle [234] und berechnete Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von zwei nicht-wasserstoffbrückengebundenen Isomeren des Ac-Val-Phe-OMe. Die Werte auf HF/3-21G(d)-Niveau („HF“) wurden mit 0.9076 (NH) bzw. 0.9140 (CO) skaliert (vgl. [65]). Für das CFF-Kraftfeld wurden die Faktoren  $f_{NH} = 0.9832$  und  $f_{C'O} = 1.0179$  (nur C=O (Phe)) verwendet.

Schwingung	Experiment	$\beta_L(g-)/\beta_L(g+)$		$\beta_L(g+)/\beta_L(g+)$	
		HF	CFF	HF	CFF
N-H (Val)	3441	3452	3448	3452	3453
N-H (Phe)	3451	3456	3438	3478	3439
C=O (Ac)	1711	1725	1711	1718	1707
C=O (Val)	1696	1686	1683	1685	1677
C=O (Phe)	1765	1768	1763	1766	1763

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass mit Hilfe des CFF-Kraftfeldes eine sehr gute Beschreibung der drei untersuchten Systeme gelang. Die Kraftfeld-Rechnungen eignen sich insbesondere zur Selektierung von potenziellen Strukturen, die anschließend über *ab initio*-Methoden untersucht werden sollten. Bei der energetischen Reihenfolge verschiedener Konformere werden Abweichungen von *ab initio*- und DFT-Rechnungen beobachtet, aber auch hier sind aufgrund der Größe der Systeme keine exakten Vorhersagen möglich. Die Schwingungsfrequenzen zeigen nach Einführung von zwei Skalierungsfaktoren gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten, im Gegensatz zu z.B. HF-Rechnungen werden aber auch unsystematische Abweichungen (zu *niedrige* Frequenzen) beobachtet. Trotzdem sollten die Kraftfeld-Rechnungen eine gute Alternative für Oligopeptide darstellen, wenn keine umfangreichen *ab initio*-Rechnungen mehr möglich sind.

## 8.3 Cluster von geschützten Aminosäuren

Im Folgenden sollen die an den Monomeren gewonnenen Erfahrungen auch auf Cluster von geschützten Aminosäuren übertragen werden. Diese Cluster stellen nun  $\beta$ -Faltblatt-Modellsysteme gemäß der Definition auf Seite 150 dar, da sie die „intermolekulare“ Wechselwirkung zwischen zwei Peptidsträngen enthalten. Anhand der Beispiele (Ac-Phe-OMe)<sub>2</sub> und (Ac-Phe-NHMe)<sub>2</sub> wird das CFF-Kraftfeld auf die Fähigkeit hin überprüft, diese intermolekulare Wechselwirkung beschreiben zu können.

### 8.3.1 Ac-Phe-OMe Dimer

Die Struktur und Schwingungen des (Ac-Phe-OMe)<sub>2</sub> Dimers, welches das erste in der Gasphase untersuchte  $\beta$ -Faltblattmodell darstellt, wurden bereits experimentell und theoretisch untersucht [64,65] und stellen somit einen idealen Testfall für die Kraftfeld-Rechnungen dar, weil entsprechende Vergleiche gezogen werden können. Die Struktur des Clusters ist in Abb. 8.5a) aufgezeigt. Es sind zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen enthalten, die als Ausschnitt aus einem komplett über H-Brücken vernetzten  $\beta$ -Faltblatt angesehen werden können. Aufgrund der Einführung der OMe-Schutzgruppe kann das System keine intramolekularen Wasserstoffbrücken ausbilden.

Die auf Molekuldynamik-Rechnungen basierte Konformationsuche ergab eine sehr große Zahl unterschiedlicher Strukturen (deutlich mehr als 1000 Minima, davon ca. 200 im Bereich 0–2000 cm<sup>-1</sup> und ca. 30 im Intervall 0–1000 cm<sup>-1</sup>). Mit Hilfe von automatisierten Auswertungsprogrammen wurde die Geometrie sämtlicher Isomere untersucht und tabelliert. Eine detaillierte Betrachtung der stabilsten Konformere erlaubte folgende Beobachtungen: Zwar konnten die zuvor mit HF/3-21G(d) erhaltenen Strukturen, in denen beide Monomere eine  $\beta_L$ -Konformation annehmen, auch mit Hilfe des CFF-Kraftfeldes reproduziert werden, sie stellen jedoch nicht die stabilsten

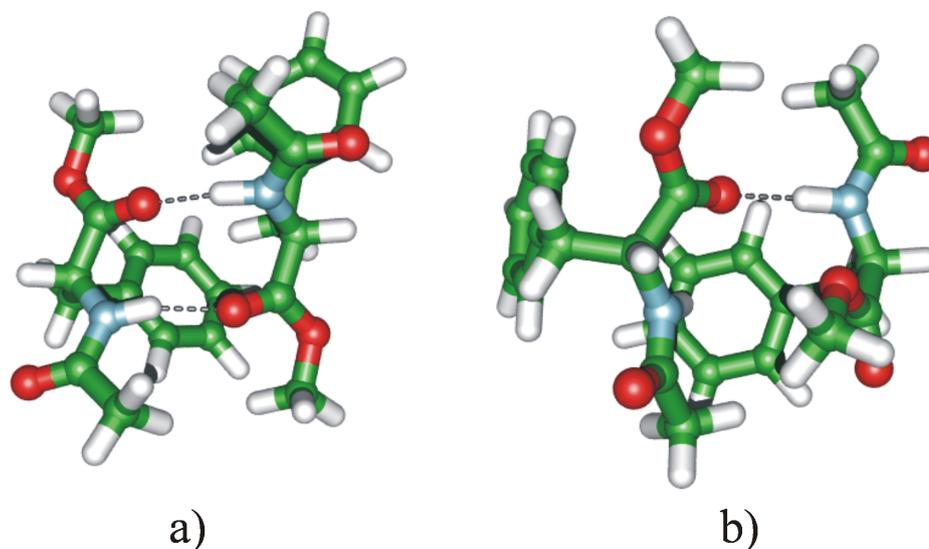


Abbildung 8.5: Zwei Konformere des  $(\text{Ac-Phe-OMe})_2$  Dimers: a)  $\beta_L(g-)+\beta_L(g+)$ -Struktur mit zwei intermolekularen Wasserstoffbrücken, b) Beispiel für eine Struktur mit  $\text{N-H}\cdots\pi$  Wechselwirkung.

Konformere dar. Als solche werden Cluster gefunden, die über eine  $\text{N-H}\cdots\pi$  Wechselwirkung zwischen der  $\text{N-H}$  Gruppe eines Monomers und dem aromatischen Rest des zweiten Monomers verfügen. Die verbleibende  $\text{N-H}$  Gruppe bildet eine Wasserstoffbrücke aus. Ein Beispiel dieser Anordnung ist in Abb. 8.5b) zu sehen. Als Folge der  $\text{N-H}\cdots\pi$ -Bindung kann keine  $\beta_L$ -Konformation angenommen werden, und es liegt (mindestens in einem Monomer) eine  $\delta$ -Anordnung vor. Auffällig ist weiterhin, dass die verschiedenen Strukturtypen *mehrfach* auftreten und sich nur durch sehr kleine Abweichungen der relativen Orientierung unterscheiden. Es ist schwierig zu beurteilen, ob die  $\text{N-H}\cdots\pi$ -gebundenen Strukturen – oder zumindest ihre große Stabilität – ein Artefakt der Kraftfeld-Rechnungen ist. Hierfür stehen zu wenige vergleichende Rechnungen auf *ab initio*-Niveau zur Verfügung. Denn um die  $\text{N-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkung quantitativ zu beschreiben, sind Methoden mit Einbeziehung von Korrelationseffekten erforderlich. Die bei der Größe des Systems und der großen Zahl möglicher Kandidaten gerade noch durchführbaren HF/3-21G(d) können hier mit Sicherheit keine genaue Antwort geben. Die spektroskopischen Befunde sprechen jedoch gegen die  $\text{N-H}\cdots\pi$ -Konformere, da nur deutlich rotverschobene  $\text{N-H}$  Streckschwingungsfrequenzen beobachtet werden, die auf eine  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücke hinweisen.

In Tab. 8.7 sind die experimentellen Schwingungsfrequenzen mit CFF-Daten ausgesetzter  $\beta_L$ -Konformere verglichen. Wie auch beim Ac-Val-Phe-OMe sind die Unterschiede zwischen Seitenkettenisomeren klein, sodass hier keine eindeutige Zuordnung getroffen werden kann. Im Gegensatz zu den Monomeren sind nun aber merkliche Ab-

weichungen zwischen berechneten und experimentellen Daten gegeben: die durch die H-Brücke verursachte Rotverschiebung der N–H und C’=O’ Streckschwingungsfrequenzen ist zu gering. Insbesondere ist zu beachten, dass die experimentellen Intensitätsverhältnisse auf eine symmetrische Struktur schließen lassen. Auf HF/3-21G(d)-Niveau stabile Dimere des Typs  $\beta_L(g+)+\beta_L(g+)$  bzw.  $\beta_L(a)+\beta_L(a)$ , welche die Schwingungsfrequenzen *und* Intensitäten gut wiedergeben [65], können mit Hilfe des Kraftfeldes nicht gefunden werden, hier treten nur „gemischte“ Dimere auf.

Tabelle 8.7: Experimentelle [65] und berechnete (CFF-Kraftfeld) Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von zwei  $\beta_L+\beta_L$  Isomeren des  $(\text{Ac-Phe-OMe})_2$ . Es wurden die Skalierungsfaktoren  $f_{NH} = 0.9832$  und  $f_{C'O'} = 1.0179$  verwendet.

Schwingung	Experiment	$\beta_L(g-)+\beta_L(g+)$	$\beta_L(a)+\beta_L(g+)$
N–H (asym)	3363	3393	3400
N–H (sym)	n.b.	3396	3406
C’=O’ (asym)	1752	1768	1768
C’=O’ (sym)	n.b.	1764	1764
C <sub>3</sub> =O <sub>3</sub> (asym)	1707	1713	1707
C <sub>3</sub> =O <sub>3</sub> (sym)	n.b.	1707	1706

Es muss gefolgert werden, dass die CFF-Zuverlässigkeit in Bezug auf intermolekulare Wechselwirkung geringer ist als zuvor für die Monomere beobachtet. Es wurden nun folgende Ansätze zur Beseitigung dieses Defizites verfolgt: Die intermolekulare Energie  $E_{nonbond}$  setzt sich aus van-der-Waals und Coulomb-Wechselwirkung zusammen (vgl. Seite 13). Im ersten Schritt wurde der Beitrag der van-der-Waals-Wechselwirkung zur Gesamtenergie des Systems durch einen globalen Skalierungsfaktor modifiziert, um zu überprüfen, ob die energetische Reihenfolge doppelt H-gebundener sowie N–H $\cdots\pi$ -gebundener Konformere zugunsten der  $\beta$ -Faltblatt-Anordnungen verschoben werden kann. Denn es lässt sich vermuten, dass die van-der-Waals-Energie einen größeren Einfluss auf die  $\pi$ -Wechselwirkung als auf die stark polaren H-Brücken haben sollte. Eine signifikante Änderung der Stabilitätsreihenfolge konnte so jedoch nicht erreicht werden. Die Modifikation einzelner van-der-Waals-Terme wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da hierzu viel zu wenig experimentelle wie theoretische Informationen über die untersuchten Systeme vorliegen.

Im zweiten Schritt wurden die Partiaalladungen der einzelnen Atome genauer analysiert, um den Beitrag der Coulomb-Wechselwirkung modifizieren zu können. Durch Berechnung der Partiaalladungen eines Monomers basierend auf MP2/6-31G(d,p) Einzelpunktrechnungen (ein Fit der Partiaalladungen an das elektrostatische Feld des Moleküls wurde mit Hilfe des GAUSSIAN Programms durchgeführt) ergab sich, dass deutliche Unterschiede bezüglich der Polarität der C=O Bindung vorliegen. So verwendet das CFF-

Kraftfeld basierend auf einem Inkrementsystem Partiaalladungen von  $+0.396$  für das C-Atom und  $-0.396$  für das O-Atom der Carbonylgruppe. Die *ab initio*-Rechnungen ergeben Partiaalladungen von  $> 0.6$ . Um diesen Unterschied zu korrigieren, wurden die C=O-Partiaalladungen um 0.2 Einheiten polarisiert und die Konformationssuche wiederholt. Es zeigt sich eine deutliche Änderung der energetischen Reihenfolge: die doppelt H-gebundenen  $\beta_L+\beta_L$ -Konformere werden aufgrund des besseren Akzeptors (das O-Atom besitzt jetzt  $-0.596$  Partiaalladungen) stabilisiert und stellen nun die absoluten Minima dar. In Übereinstimmung mit Experiment und HF-Rechnungen (s.o.) handelt es sich bei diesem nun um eine symmetrische  $\beta_L(g+)+\beta_L(g+)$ -Struktur. Die Stärkung der H-Brücke spiegelt sich in einem verkürzten intermolekularen Abstand wieder (Abnahme um ca.  $0.1\text{\AA}$ ). Damit verbundenen ist eine Rotverschiebung der an der Wasserstoffbrücke beteiligten N–H Schwingungsfrequenzen auf ca.  $3380\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert ist in besserer Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Leider zeigt jedoch die C'=O' Streckschwingung keine entsprechende Frequenzverschiebung.

Die zuletzt geschilderten Ansätze können nur als qualitativer Versuch angesehen werden, das Kraftfeld in Bezug auf die intermolekulare Wechselwirkung zu verbessern. Hierfür sind weiterführende Untersuchungen an einem größeren Testsatz an Systemen erforderlich.

### 8.3.2 Ac-Phe-NHMe Dimer

Die Bildung eines Clusters aus zwei Ac-Phe-NHMe Einheiten liefert erstmals die Möglichkeit, intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Über die daraus resultierenden Strukturen lassen sich dann Rückschlüsse über die relative Stärke der unterschiedlichen Wechselwirkungen ziehen. Weiterhin können im Gegensatz zum  $(\text{Ac-Phe-OMe})_2$  verschiedene funktionelle Gruppen an den Wasserstoffbrücken beteiligt sein, da nun in jedem Monomer je zwei N–H und C=O Gruppen vorliegen. Exemplarisch sind in Abb. 8.6a) und b) doppelt H-brückengebundene Konformere gezeigt, die entweder über die „inneren“ oder die „äußeren“ funktionellen Gruppen gebunden sind.

Mit Hilfe einer *quenched dynamics* Moleküldynamik-Simulation konnte auch hier eine sehr große Zahl unterschiedlicher Strukturen gefunden werden, allein im Energiebereich bis zu  $1000\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des stabilsten Isomers befinden sich ca. 50 Konformere. Es wurde festgestellt, dass innerhalb eines Dynamik-Laufes sowohl „innen“ als auch „außen“ gebundene Dimere auftreten. Bei den verwendeten Parametern (500–800 K, 1ps Zeit zwischen zwei *quenches* bei 1fs Zeitintervall und 10ns Gesamtzeit) konnte also die Barriere eines zweifachen H-Brückenbindungsbruch und einer kompletten Reorientierung der Monomere überwunden werden. Diese Tatsache veranschaulicht, wie robust und leicht zu automatisieren die Konformationssuche auf Basis der Moleküldynamik ist. Bei „manueller“ Variation von Torsionswinkeln zum Abtasten des Konformations-

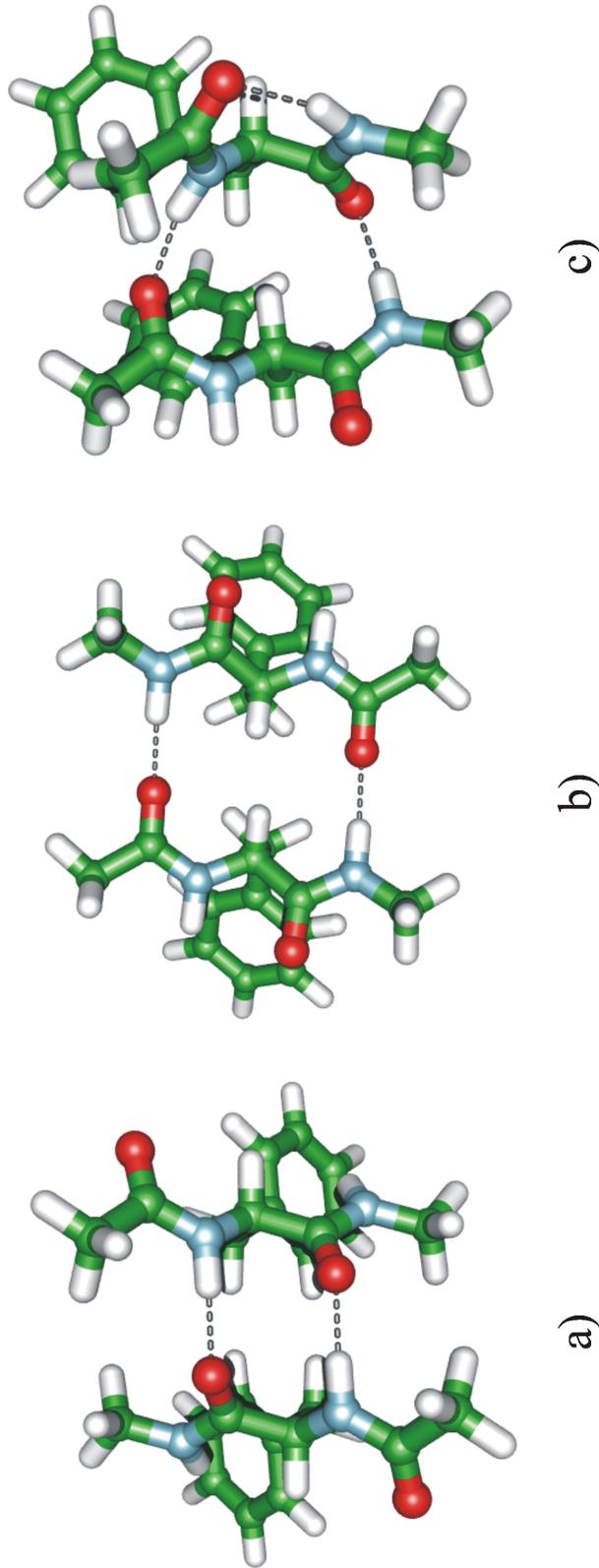


Abbildung 8.6: Drei mögliche Bindungstypen im (Ac-Phe-NHMe)<sub>2</sub> Dimer: a) zweifache Wasserstoffbrücke über die „inneren“ NH und CO Gruppen (diejenigen des Phenylalanins), b) dto. über die „äußeren“ funktionellen Gruppen (diejenigen der Schutzgruppen Ac und NHMe), c) in dieser Anordnung ist zusätzlich eine intramolekulare H-Brückenbindung möglich.

raumes müssten für vergleichbare Ergebnisse *mindestens zwei* verschiedene Ansätze für die beiden Bindungstypen gewählt werden.

Es stellt sich heraus, dass „außen“ gebundene Dimere etwa  $400\text{ cm}^{-1}$  stabiler sind als „innen“ gebundene Cluster. Diese energetische Reihenfolge ist in Übereinstimmung mit HF/3-21G(d)-Rechnungen [233]. Auch die Tatsache, dass die Anordnung  $\beta_L(g+)+\beta_L(g+)$  das stabilste Konformer für „außen“ gebundene Cluster und  $\beta_L(a)+\beta_L(a)$  das stabilste Konformer für „innen“ gebundene Cluster ist, wird sowohl auf HF- als auch auf CFF-Niveau beobachtet. Zusätzlich zu diesen beiden Bindungstypen wird in den Kraftfeld-Rechnungen eine weitere Anordnung vergleichbarer Stabilität gefunden, die ebenfalls eine doppelte H-Brücke ausbildet, allerdings zwischen den „inneren“ funktionellen Gruppen des einen und den „äußeren“ funktionellen Gruppen des anderen Monomers. Auf diese Weise besteht für erstgenanntes Molekül die Möglichkeit einer zusätzlichen intramolekularen Wasserstoffbrücke. Die somit vorliegende  $\gamma_L+\beta_L$ -Struktur ist in Abb. 8.6c) abgebildet.

In den R2PI- und IR/R2PI-Spektren des  $(\text{Ac-Phe-NHMe})_2$  Dimers tritt nur ein Konformer auf [233]. Aufgrund der geringen Zahl der N–H und C=O Streckschwingungen kann aus den spektroskopischen Daten auf eine symmetrische Geometrie geschlossen werden, sodass die  $\gamma_L+\beta_L$ -Strukturen nicht in Frage kommen. Basierend auf HF/3-21G(d,p)-Rechnungen zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Schwingungsfrequenzen des „außen“ verbrückten Dimers  $\beta_L(g+)+\beta_L(g+)$ , welches auch auf CFF-Niveau die energetisch gesehen erste (annähernd) symmetrische Struktur darstellt. Es werden nur für die drei experimentell beobachteten Schwingungsbanden signifikante IR-Intensitäten berechnet. Ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen ist in Tab. 8.8 zu finden.

Bezüglich der CFF-Schwingungsfrequenzen erkennt man eine gute Übereinstimmung im Bereich der N–H Streckschwingungen; bei der  $\text{C}_3=\text{O}_3$  Frequenz liegt aber eine größere Abweichung vor. Wie im Fall des  $(\text{Ac-Phe-OMe})_2$  ist die Rotverschiebung aufgrund der H-Brücke zu gering. So nimmt der experimentelle Wert von  $1695\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ac-Phe-NHMe}$ ,  $\beta_L(a)$ -Struktur) bei Clusterbildung auf  $1676\text{ cm}^{-1}$  ab, während der theoretische Wert lediglich von  $1705$  auf  $1700\text{ cm}^{-1}$  abgesenkt wird. Ein Vergleich mit den Daten des „innen“ gebundene Dimers  $\beta_L(a)+\beta_L(a)$  zeigt aber, dass trotzdem eine eindeutige Strukturzuordnung getroffen werden kann, da hier in allen Frequenzbereichen merkliche Differenzen zu experimentellen Werten beobachtet werden, sodass dieses Konformer (wie auch die  $\gamma_L+\beta_L$ -Struktur) ausgeschlossen werden kann.

Bei den Ergebnissen zum  $(\text{Ac-Phe-NHMe})_2$  fällt auf, dass im Gegensatz zum  $(\text{Ac-Phe-OMe})_2$  keine energetisch tiefliegenden N–H $\cdots\pi$  gebundenen Systeme auftreten. In Verbindung mit den ebenfalls besseren Schwingungsfrequenzen lässt sich folgern, dass das CFF-Kraftfeld den Substituenten -NHMe besser beschreiben kann als die OMe-Schutzgruppe. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die NHMe-Gruppe größere Ähnlichkeit zu Peptiden besitzt, für welche das Kraftfeld schwerpunktmäßig parame-

Tabelle 8.8: Experimentelle [233] und berechnete (HF/3-21G(d), CFF-Kraftfeld) Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von zwei  $\beta_L+\beta_L$  Isomeren des  $(\text{Ac-Phe-NHMe})_2$ . Das erste Isomer ( $\beta_L(g+)+\beta_L(g+)$ ) ist über die „äußeren“ CO/NH Gruppen gebunden, das zweite Isomer ( $\beta_L(a)+\beta_L(a)$ ) über die „inneren“. Die HF-Schwingungsfrequenzen wurden mit 0.9067 (N–H) bzw. 0.9140 (C=O) skaliert (vgl. Tab. 8.6), für die CFF-Rechnungen wurden die Skalierungsfaktoren  $f_{NH} = 0.9832$  und  $f_{C'O'} = 1.0179$  verwendet. Für die mit einem Stern (\*) gekennzeichneten Schwingungen des  $\beta_L(g+)+\beta_L(g+)$ -Konformers wurden hohe IR-Intensitäten berechnet.

Schwingung	Experiment	$\beta_L(g+)+\beta_L(g+)$		$\beta_L(a)+\beta_L(a)$	
		HF	CFF	HF	CFF
N–H (innen, asym)	3426	3425 (*)	3430	3321	3363
N–H (innen, sym)		3425	3430	3318	3363
N–H (außen, asym)	3318	3350 (*)	3345	3474	3408
N–H (außen, sym)		3347	3345	3474	3408
C'–O' (innen, asym)		1721	1720	1676	1718
C'–O' (innen, sym)		1716	1720	1664	1718
C <sub>3</sub> –O <sub>3</sub> (außen, asym)	1676	1662 (*)	1700	1712	1710
C <sub>3</sub> –O <sub>3</sub> (außen, sym)		1656	1700	1703	1710

trisiert wurde [92]. Trotzdem wurde der oben beschriebene Ansatz mit veränderten Partiaalladungen an den C=O Gruppen auch an diesem System getestet, um eine bessere Einschätzung über die Auswirkungen der Modifikation zu erhalten. Leider lieferten hier die erhöhten Partiaalladungen ein schlechteres Ergebnis, da eine ausgeprägte Bevorzugung *intramolekularer* Wasserstoffbrücken auftritt, die nicht im Einklang mit experimentellen Beobachtungen ist. (Zur Erinnerung: im  $(\text{Ac-Phe-OMe})_2$  können keine derartigen intramolekularen Brücken gebildet werden.) Man erkennt hieran die komplexen Auswirkungen, die einzelne Modifikationen des Kraftfeldes auf die Konformationshyperfläche haben.

## 8.4 Peptid/Templat-Cluster

Neben der Analyse der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Peptidsträngen, die anhand der Cluster bestehend aus zwei Peptid-Modellsystemen gelingen kann, ist auch die Wechselwirkung eines Peptidstranges mit Fremdmolekülen von großem Interesse. In diesem Zusammenhang werden Cluster zwischen geschützten Aminosäuren bzw. Dipeptiden und Pyrazol sowie Aminopyrazol(-derivaten) spektroskopisch und theoretisch untersucht [229]. Diese als Templat-Moleküle bezeichneten Verbindungen sind als potenzielle Pharmazeutika zur Bekämpfung von Prionenkrankheiten ins Gespräch

gekommen. Da sie starke Wasserstoffbrückenbindungen zu Peptiden in  $\beta$ -Faltblatt-Konformationen ausbilden, können sie ggf. das katalytische Wachstum pathogener  $\beta$ -Faltblatt-Aggregate durch Blockierung von N–H Donatoren bzw. C=O Akzeptoren inhibieren.

In dieser Arbeit wurde begonnen zu überprüfen, inwiefern das CFF-Kraftfeld auch zur Beschreibung der Peptid/Templat-Cluster geeignet ist. Dazu wurde der in Abb. 8.7 gezeigte Cluster bestehend aus dem Dipeptid Ac-Val-Phe-OMe und Methylaminopyrazol (MAP) näher untersucht. Dieses System erlaubt erstmals die Ausbildung von drei intermolekularen Wasserstoffbrücken („Dreipunkthaftung“).

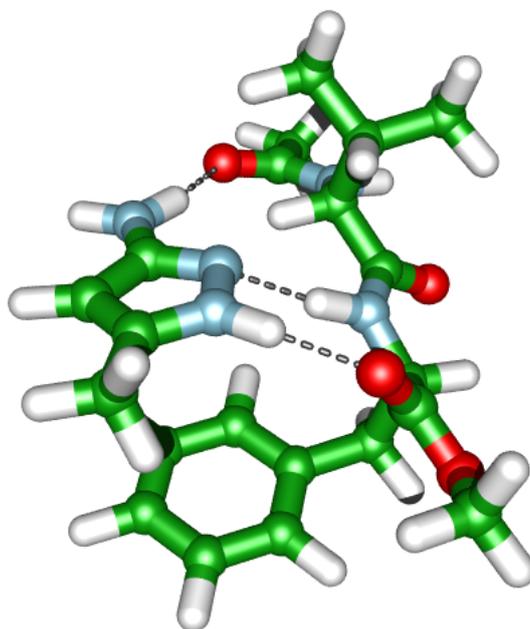


Abbildung 8.7: Dreipunkt-Haftung im Cluster zwischen Ac-Val-Phe-OMe und Methylaminopyrazol.

Eine detaillierte Konformationsanalyse ergab eine  $\beta_L(g-)/\beta_L(g+)+\text{MAP}$  Anordnung als stabilste dreifach verbrückte Struktur. Es wird die Bevorzugung einer *gauche*+Orientierung der Phenylalanin-Seitenkette gefunden, die zu einer attraktiven  $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkung der beiden aromatischen Ringe führt. Die Orientierung der Valin-Seitenkette hat keinen großen Einfluss auf die Energie des Clusters.

Neben den Strukturen mit Dreipunkt-Haftung treten Anordnungen auf, die über eine N–H  $\cdots \pi$ -Bindung zwischen der pyrazolischen N–H Gruppe und dem aromatischen Ring der Phenylalanin-Seitenkette verfügen und eine  $\delta_L$ -Konformation des Phe-Rückgrats besitzen. Es können dann nur noch zwei Wasserstoffbrücken ausgebildet werden. Wie im Fall des  $(\text{Ac-Phe-OMe})_2$  Dimers könnte dies auf eine Überbewertung der

N–H··· $\pi$ -Wechselwirkung zurückgeführt werden. Vergleichende Kraftfeld-Rechnungen an den Clustern Ac-Phe-OMe+Pyrazol und Ac-Phe-OMe+Methylaminopyrazol (vgl. auch [229]) bestätigen diese Annahme, die Analyse sollte jedoch an weiteren ähnlichen Systemen fortgeführt werden.

In Tab. 8.9 werden die N–H Streckschwingungsfrequenzen des  $\beta_L(g-)/\beta_L(g+)$  +MAP Clusters (CFF) mit experimentellen Daten verglichen. Mit aufgenommen sind auch die HF/3-21G(d)-Rechnungen desselben Konformers [235]. Man erkennt eine gute Übereinstimmung bezüglich der verschiedenen N–H Gruppen, lediglich die N–H Frequenz der Aminosäure Phenylalanin weist eine zu geringe Rotverschiebung auf. Im Gegensatz zu den Daten der angesprochenen N–H··· $\pi$ -Strukturen ist jedoch eine Interpretation der Schwingungsspektren möglich: Auch im Experiment werden zwei freie (NH Valin und NH<sub>2</sub>) und drei wasserstoffbrückengebundene (NH Pyrazol, NH Phenylalanin, NH<sub>2</sub>) N–H Gruppen beobachtet [236], sodass das Vorliegen einer Dreipunkthaltung bestätigt werden kann. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass Orientierung der Seitenketten nur wenig Einfluss auf die Frequenzen hat.

Tabelle 8.9: Experimentelle [236] und berechnete (CFF-Kraftfeld und HF/3-21G(d)) N–H Streckschwingungsfrequenzen (in cm<sup>-1</sup>) des in Abb. 8.7 gezeigten  $\beta_L(g-)/\beta_L(g+)$ -Konformers des Ac-Val-Phe-OMe+MAP. Die Skalierungsfaktoren entsprechen denjenigen aus Tab. 8.8.

Schwingung	Experiment	CFF	HF
NH <sub>2</sub> , frei	3481	3489	3524
NH (Val), frei	3443	3450	3457
NH (Pyr), gebunden	3395	3393	3397
NH <sub>2</sub> , gebunden	3378	3342	3365
NH (Phe), gebunden	3243	3326	3281

## 8.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Qualität des CFF-Kraftfeldes wurde an verschiedenen kleinen Modellsystemen für  $\beta$ -Faltblatt-Anordnungen getestet. Im Fall einzelner (geschützter) Aminosäuren und Dipeptide konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Kraftfeld und *ab initio*- und DFT-Rechnungen sowie experimentellen Daten beobachtet werden. Das Kraftfeld eignet sich nicht nur hervorragend zum Abtasten komplexer Konformationshyperflächen und zur Generierung von Startgeometrien für *ab initio*-Untersuchungen, sondern lieferte auch qualitativ richtige Energie-Reihenfolgen und N–H und C=O Streckschwingungsfrequenzen, die mit Hilfe zweier Skalierungsfaktoren experimentelle Ergebnisse reproduzieren.

Bei den binären Clustern (Ac-Phe-OMe)<sub>2</sub> und (Ac-Phe-NHMe)<sub>2</sub> wurden etwas stärkere Abweichungen gefunden. Durch den Vergleich mit Experiment und *ab initio*-Theorie konnte herausgearbeitet werden, dass N-H... $\pi$  gebundene Strukturen aufgrund einer übertriebenen attraktiven Wechselwirkung zu stark stabilisiert werden. Auch wird die bei Clusterbildung beobachtete Rotverschiebung von beteiligten C=O Streckschwingungsfrequenzen nicht genug berücksichtigt. Erste Ansätze zur Beseitigung dieser Defizite wurden vorgestellt. Aufgrund der weitreichenden Auswirkungen einer Modifikation des Kraftfeldes sind aber für übertragbare Parameter weitere systematische Untersuchungen erforderlich.

Die intermolekulare Wechselwirkung zwischen Peptid-Modellsystemen und auf Pyrazol basierten Templatmolekülen wird durch das CFF-Kraftfeld richtig wiedergegeben. Am Beispiel der Dreipunkt-Haftung im Ac-Val-Phe-OMe+MAP Cluster werden gute Übereinstimmungen zwischen berechneten und gemessenen N-H Streckschwingungsfrequenzen erhalten, sodass eine Strukturvorhersage ermöglicht wird. Da das Kraftfeld aber auch hier zusätzliche Geometrien mit N-H... $\pi$ -Bindung voraussagt, sollte zukünftig eine Überprüfung dieses Strukturtyps durch MP2-Rechnungen erfolgen. Sofern die Stabilität dieser Bindung nicht bestätigt werden kann, ist eine Anpassung der intermolekularen Parameter des Kraftfeldes vorzunehmen.

Insgesamt ermutigen die Ergebnisse eine Verwendung des CFF-Kraftfeldes zur Analyse von Oligopeptiden und deren Cluster untereinander bzw. mit mehrfach gebundenen Templatmolekülen. Für diese Systeme ist keine vollständige Analyse unter Einbeziehung vieler potenziell wichtiger Konformere mehr auf *ab initio*-Niveau möglich. Weiterhin interessant sind auch binäre oder höhere Cluster von Aminosäuren/Peptiden mit Wasser-Molekülen. Hierdurch können zusätzliche Informationen über die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen – unter anderem auch über Konkurrenzreaktionen zwischen intramolekularen Bindungen der Peptideinheit und intermolekularen Brücken mit Wasser – gesammelt werden, die z.B. in Kombination mit experimentellen Daten eine systematische Verbesserung der korrespondierenden Kraftfeld-Parameter erlauben.

# Kapitel 9

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedenste theoretische Ansätze zur Berechnung von Schwingungsspektren wasserstoffbrückegebundener Cluster verwendet. Auf diese Weise gelang eine Interpretation komplexer experimenteller Beobachtungen, die ohne diese Analyse nicht möglich gewesen wäre. Die Breite der Methoden reicht von der hochgenauen Berechnung mehrdimensional gekoppelter intermolekularer Schwingungen binärer Cluster über die systematische Bestimmung anharmonischer Streckschwingungsfrequenzen in wasserstoffbrückegebundenen Systemen bis hin zu umfangreichen *ab initio*-, DFT- und Kraftfeld-Rechnungen an Modellsystemen für  $\beta$ -Faltblatt-Anordnungen.

Der Schwerpunkt war die Entwicklung eines Programms zur Lösung der vollständigen intermolekularen Schwingungs-Schrödingergleichung eines binären Clusters. Hierzu wurde ein Hamilton-Operator verwendet, dessen Formulierung optimal an die Wechselwirkung zwischen einem „großen“ und einem „kleinen“ Molekül angepasst ist. Durch Modifikationen, die auf einem allgemeinen und für zahlreiche Verbindungen gültigen Ansatz beruhen, konnte ein kinetischer Energie-Operator abgeleitet werden, der eine effiziente Berechnung von Schwingungseigenwerten erlaubt. Die Kombination aus *discrete variable representation* und iterativer Diagonalisierungsroutine gestattet die Lösung eines komplexwertigen Matrix-Eigenwertproblems mit mehr als zwei Millionen Basisfunktionen. Die hohe Zustandsdichte, die durch den Verzicht auf Symmetrievoraussetzungen bedingt ist, stellt besonders hohe Anforderungen an die Genauigkeit der Rechnung. Nur unter Verwendung der Filter-Diagonalisierung konnten die Schwingungseigenwerte des stark gekoppelten Systems Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> bis zu 200 cm<sup>-1</sup> oberhalb des Grundzustandes berechnet werden. Durch die systematische Analyse der verschiedenen Freiheitsgrade gelang mit Hilfe einer grafischen Darstellung der Wellenfunktionen eine eindeutige Charakterisierung aller Schwingungsniveaus. Mit diesen Informationen war erstmals die vollständige Interpretation von Dispergierten Fluoreszenzspektren des Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, des d<sub>1</sub>-Phenol(D<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> und des d<sub>1</sub>-Phenol(HOD)<sub>1</sub> möglich. Die dort beobachteten Intensitätsmuster sowie außergewöhnliche (inverse) Torsionsaufspaltungen

lassen sich durch ausgeprägte Kopplungen zahlreicher Moden erklären, die auf einen niedrigliegenden Übergangszustand der Torsion zurückzuführen sind. Im Rahmen der Korrelation experimenteller und berechneter Daten erfolgte weiterhin die Verbesserung einer bestehenden Potenzialfunktion.

Mit Hilfe der CASSCF-Methode wurde unter Verwendung eines sehr großen aktiven Raums, welcher die Korrelation relevanter  $\sigma$ -Elektronen berücksichtigt, die potenzielle Energie als Funktion von Protonentransfer-Koordinaten in O–H $\cdots$ O- und N–H $\cdots$ O-gebundenen Prototypen (Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, Indol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>) für Aromat-Wasser-Cluster berechnet. Die anharmonischen Schwingungsfrequenzen, die in Verbindung mit diesen Potenzialfunktionen erhalten werden, zeigen sehr gute Übereinstimmungen mit experimentellen Schwingungsbanden. Die Trennung zwischen systemspezifischer Anharmonizität und methodischem Einfluss der  $\sigma$ -Korrelation führt zur Ableitung von Skalierungsfaktoren, die zur quantitativen Vorhersage von Schwingungsfrequenzen größerer Systeme herangezogen werden können, für die keine derartig aufwändigen CASSCF-Rechnungen möglich sind. Die Anwendung auf verschiedene Isomere der 3- und 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster demonstriert die Qualität dieses Ansatzes und erlaubt im Vergleich mit experimentellen Daten eine Strukturzuordnung der Systeme.

Die Wasser-Umlagerungsreaktion im kationischen 4-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster wurde mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP-Funktional) untersucht, indem der vollständige Reaktionspfad berechnet wurde. Die Isomerisierung verläuft entlang einer Koordinate, die einer Rotation der Wassereinheit um das Zentrum des Aromaten entspricht und *in der Ebene* des Benzolgerüsts liegt. Die Existenz einer Reaktionsbarriere (die auf CASSCF-Niveau zu ca. 3000 cm<sup>-1</sup> bestimmt wurde) erklärt, weshalb in IR-Photodissoziationsspektren des Systems in Abhängigkeit von der Überschussenergie entweder ein oder zwei Isomere gleichzeitig beobachtet werden. Vergleichende Analysen am 3-Aminophenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>-Cluster zeigen, dass das Auftreten einer zweiten Struktur neben der Höhe der Barriere auch von der Länge des Reaktionspfades abhängt.

Anhand von geschützten Aminosäuren und Dipeptiden erfolgte eine ausführliche Gegenüberstellung von Ergebnissen aus *ab initio*-, DFT- und Kraftfeld-Rechnungen hinsichtlich der Struktur, der relativen Energien verschiedener Konformere sowie der harmonischen Schwingungsfrequenzen. Diese Untersuchungen dienen zur Bewertung der Qualität des CFF-Kraftfeldes: Es ist hervorragend geeignet, um die Konformationshyperfläche der zahlreichen Rückgrat- und Seitenkettenisomere abzutasten und somit ausgewählte Startgeometrien für nachfolgende *ab initio*-Rechnungen zu liefern. Rechnungen an binären Clustern dieser Systeme, die Modellcharakter für Peptide in einer  $\beta$ -Faltblatt-Anordnung besitzen, ermutigen auch die Verwendung von kraftfeldbasierten Schwingungsfrequenzen zur Interpretation experimenteller Daten, falls diese nicht mehr auf *ab initio*-Niveau ermittelt werden können. Diese Arbeit liefert hier einen ersten Beitrag zur Bestimmung systematischer Skalierungsfaktoren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bedeutung einer theoretischen Analyse

zur Aufklärung wasserstoffbrückengebundener Systeme erfolgreich demonstriert werden konnte. Die direkte Verbindung zu spektroskopischen Daten gibt einen detaillierten Einblick in die Struktur und Dynamik dieses Bindungstyps und motiviert den Übergang von kleinen Modellsystemen zu größeren Strukturbausteinen.



# Anhang A

## Matrixelemente der kinetischen Energie

### A.1 Der kinetische Energie-Operator

Im Folgenden wird die explizite Form des in Kap. 3.3 vorgestellten vollständigen Schwingungs-Hamilton-Operators (kinetische Energie)

$$\begin{aligned}\hat{T}_v &= -\frac{1}{2\mu}\nabla_d^2 + \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,A}} \left[ \hat{L}_i^2 + (\hat{j}_{i,B}^{SF})^2 + 2\hat{L}_i\hat{j}_{i,B}^{SF} \right] \\ &+ \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,B}} (\hat{j}_{i,B}^{BF})^2\end{aligned}\quad (\text{A.1})$$

(vgl. Glg. 3.28) angegeben. Eine Auflösung der Summen und Neuordnung gibt:

$$\begin{aligned}\hat{T}_v &= -\frac{1}{2\mu}\nabla_d^2 + \frac{1}{2I_{x,A}}\hat{L}_x^2 + \frac{1}{2I_{y,A}}\hat{L}_y^2 + \frac{1}{2I_{z,A}}\hat{L}_z^2 \\ &+ \frac{1}{2I_{x,A}}(\hat{j}_{x,B}^{SF})^2 + \frac{1}{2I_{y,A}}(\hat{j}_{y,B}^{SF})^2 + \frac{1}{2I_{z,A}}(\hat{j}_{z,B}^{SF})^2 \\ &+ \frac{1}{I_{x,A}}\hat{L}_x\hat{j}_{x,B}^{SF} + \frac{1}{I_{y,A}}\hat{L}_y\hat{j}_{y,B}^{SF} + \frac{1}{I_{z,A}}\hat{L}_z\hat{j}_{z,B}^{SF} \\ &+ \frac{1}{2I_{x,B}}(\hat{j}_{x,B}^{BF})^2 + \frac{1}{2I_{y,B}}(\hat{j}_{y,B}^{BF})^2 + \frac{1}{2I_{z,B}}(\hat{j}_{z,B}^{BF})^2\end{aligned}\quad (\text{A.2})$$

Durch Einsetzen der in Tab. 3.1 auf Seite 29 zusammengefassten Definitionen ergeben sich die folgenden Operatoren, welche sich durch die Zahl der von ihnen abhängigen Koordinaten gliedern lassen:

**Operatoren, die auf *eine* Koordinate wirken**

$$\nabla_d^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

(Die drei Koordinaten lassen sich vollständig separieren.)

$$(\hat{j}_{z,B}^{SF})^2 = -\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$(\hat{j}_{z,B}^{BF})^2 = -\frac{\partial^2}{\partial \chi^2}$$

**Operatoren, die auf *zwei* Koordinaten wirken**

$$\begin{aligned} \hat{L}_x^2 &= \left[ -i \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \right]^2 \\ &= -y^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + y \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial y} y \frac{\partial}{\partial z} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \\ &= -y^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + y \frac{\partial}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial z} z + z \frac{\partial}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial y} y - z^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \\ \hat{L}_y^2 &= -z^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + z \frac{\partial}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial x} x + x \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial z} z - x^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ \hat{L}_z^2 &= -x^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + x \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial y} y + y \frac{\partial}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial x} x - y^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \end{aligned}$$

**Operatoren, die auf *drei* Koordinaten wirken**

$$\begin{aligned} (\hat{j}_{x,B}^{SF})^2 &= \hat{j}_{x,B}^{SF} \cdot \hat{j}_{x,B}^{SF} = \left[ i \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - i \cos \phi \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} + i \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \\ &\quad \cdot \left[ i \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - i \cos \phi \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} + i \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \\ &= \sin \phi \cos \phi \cot^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \sin \phi \cos \phi \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - \cos^2 \phi \cot^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\ &\quad - 2 \sin \phi \cos \phi \frac{\cot \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} - \cos^2 \phi \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} + 2 \cos^2 \phi \frac{\cot \theta}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \chi \partial \phi} \\ &\quad - \cos^2 \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + 2 \sin \phi \cos \phi \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \chi \partial \theta} \\ &\quad - 2 \sin \phi \cos \phi \cot \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \theta} - \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\hat{j}_{y,B}^{SF})^2 &= -\sin\phi \cos\phi \cot^2\theta \frac{\partial}{\partial\phi} - \sin\phi \cos\phi \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} - \sin^2\phi \cot^2\theta \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \\
 &\quad + 2\sin\phi \cos\phi \frac{\cot\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\chi} - \sin^2\phi \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\chi^2} + 2\sin^2\phi \frac{\cot\theta}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\chi\partial\phi} \\
 &\quad - \sin^2\phi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} - 2\sin\phi \cos\phi \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\chi\partial\theta} \\
 &\quad + 2\sin\phi \cos\phi \cot\theta \frac{\partial^2}{\partial\phi\partial\theta} - \cos^2\phi \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} \\
 (\hat{j}_{x,B}^{BF})^2 &= \hat{j}_{x,B}^{BF} \cdot \hat{j}_{x,B}^{BF} = \left[ -i \cos\chi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\chi} + i \cos\chi \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} - i \sin\chi \frac{\partial}{\partial\theta} \right] \\
 &\quad \cdot \left[ -i \cos\chi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\chi} + i \cos\chi \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} - i \sin\chi \frac{\partial}{\partial\theta} \right] \\
 &= \sin\chi \cos\chi \cot^2\theta \frac{\partial}{\partial\chi} + \sin\chi \cos\chi \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial}{\partial\chi} - \cos^2\chi \cot^2\theta \frac{\partial^2}{\partial\chi^2} \\
 &\quad - 2\sin\chi \cos\chi \frac{\cot\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} - \cos^2\chi \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + 2\cos^2\chi \frac{\cot\theta}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi\partial\chi} \\
 &\quad - \cos^2\chi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + 2\sin\chi \cos\chi \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi\partial\theta} \\
 &\quad - 2\sin\chi \cos\chi \cot\theta \frac{\partial^2}{\partial\chi\partial\theta} - \sin^2\chi \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} \\
 (\hat{j}_{y,B}^{BF})^2 &= -\sin\chi \cos\chi \cot^2\theta \frac{\partial}{\partial\chi} - \sin\chi \cos\chi \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial}{\partial\chi} - \sin^2\chi \cot^2\theta \frac{\partial^2}{\partial\chi^2} \\
 &\quad + 2\sin\chi \cos\chi \frac{\cot\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} - \sin^2\chi \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + 2\sin^2\chi \frac{\cot\theta}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi\partial\chi} \\
 &\quad - \sin^2\chi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} - 2\sin\chi \cos\chi \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi\partial\theta} \\
 &\quad + 2\sin\chi \cos\chi \cot\theta \frac{\partial^2}{\partial\chi\partial\theta} - \cos^2\chi \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} \\
 \hat{L}_z \hat{j}_{z,B}^{SF} &= \left( -ix \frac{\partial}{\partial y} + iy \frac{\partial}{\partial x} \right) \cdot \left( -i \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
 &= -x \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} + y \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi}
 \end{aligned}$$

**Operatoren, die auf *fünf* Koordinaten wirken**

$$\begin{aligned}
 \hat{L}_x \hat{j}_{x,B}^{SF} &= \left( -iy \frac{\partial}{\partial z} + iz \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
 &\quad \cdot \left( i \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - i \cos \phi \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} + i \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\
 &= y \frac{\partial}{\partial z} \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - y \frac{\partial}{\partial z} \cos \phi \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} + y \frac{\partial}{\partial z} \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \\
 &\quad - z \frac{\partial}{\partial y} \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + z \frac{\partial}{\partial y} \cos \phi \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} - z \frac{\partial}{\partial y} \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \\
 \hat{L}_y \hat{j}_{y,B}^{SF} &= z \frac{\partial}{\partial x} \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - z \frac{\partial}{\partial x} \sin \phi \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} - z \frac{\partial}{\partial x} \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \\
 &\quad - x \frac{\partial}{\partial z} \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + x \frac{\partial}{\partial z} \sin \phi \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} + x \frac{\partial}{\partial z} \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta}
 \end{aligned}$$

## A.2 Analytische Matrixelemente der kinetischen Energie

Für den in Glg. 3.31 definierten (modifizierten) Hamilton-Operator lassen sich sämtliche Matrixelemente kinetischer Energie in der Basis bestehend aus drei Harmonischen Oszillatoren und einem Symmetrischen Kreisel (vgl. Kap. 3.3.2) analytisch lösen. Gemäß Seite 39 sind dazu die Teil-Matrizen

$$\begin{aligned}
 T_{aa'}^{(1)} &= \langle a' | -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} | a \rangle \\
 T_{bb'}^{(2)} &= \langle b' | -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial y^2} | b \rangle \\
 T_{cc'}^{(3)} &= \langle c' | -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial z^2} | c \rangle \\
 T_{jkmj'k'm'}^{(4)} &= \langle j'k'm' | \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2I_{i,B}} (\hat{j}_{i,B}^{BF})^2 | jkm \rangle
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

aufzustellen. Somit sind folgende Integrale zu lösen:

$$\begin{aligned}
I_{aa'}^{(1)} &= \langle a' | \frac{\partial^2}{\partial x^2} | a \rangle \\
I_{bb'}^{(2)} &= \langle b' | \frac{\partial^2}{\partial y^2} | b \rangle \\
I_{cc'}^{(3)} &= \langle c' | \frac{\partial^2}{\partial z^2} | c \rangle \\
I_{jkmj'k'm'}^{(4)} &= \langle j'k'm' | (\hat{j}_{x,B}^{BF})^2 | jkm \rangle \\
I_{jkmj'k'm'}^{(5)} &= \langle j'k'm' | (\hat{j}_{y,B}^{BF})^2 | jkm \rangle \\
I_{jkmj'k'm'}^{(6)} &= \langle j'k'm' | (\hat{j}_{z,B}^{BF})^2 | jkm \rangle
\end{aligned} \tag{A.4}$$

Die analytische Lösung dieser Matrixelemente ist in zahlreichen Lehrbüchern zu finden (vgl. z.B. [119, 126, 128]), sodass an dieser Stelle lediglich die Ergebnisse zusammengefasst sind. Die Elemente in der Harmonischen-Oszillator-Basis ( $I^{(1)}$ ,  $I^{(2)}$  und  $I^{(3)}$ ) ergeben sich unmittelbar aus den Rekursionsbeziehungen der Hermite-Polynome (siehe z.B. [132]). Die Integrale  $I^{(4)}$ ,  $I^{(5)}$  und  $I^{(6)}$  mit den in Anhang A.1 definierten Operatoren und der in Glg. 3.35 gegebenen Basis lassen sich nach längerer Herleitung unter Kenntnis der Differenzialgleichungen von  $d_{mk}^{(j)}(\theta)$  [130, 131] erhalten:

$$\begin{aligned}
I_{aa'}^{(1)} &= -\left(a + \frac{1}{2}\right) \alpha_x^2 \delta_{aa'} + \frac{1}{2} \sqrt{(a+1)(a+2)} \alpha_x^2 \delta_{aa'+2} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sqrt{(a+1)(a+2)} \alpha_x^2 \delta_{aa'-2} \\
I_{bb'}^{(2)} &= -\left(b + \frac{1}{2}\right) \alpha_y^2 \delta_{bb'} + \frac{1}{2} \sqrt{(b+1)(b+2)} \alpha_y^2 \delta_{bb'+2} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sqrt{(b+1)(b+2)} \alpha_y^2 \delta_{bb'-2} \\
I_{cc'}^{(3)} &= -\left(c + \frac{1}{2}\right) \alpha_z^2 \delta_{cc'} + \frac{1}{2} \sqrt{(c+1)(c+2)} \alpha_z^2 \delta_{cc'+2} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sqrt{(c+1)(c+2)} \alpha_z^2 \delta_{cc'-2} \\
I_{jkmj'k'm}^{(4)} &= \frac{1}{2} [j(j+1) - k^2] \delta_{jj'} \delta_{kk'} \delta_{mm'} \\
&\quad + \frac{1}{4} \sqrt{j(j+1) - k(k+1)} \sqrt{j(j+1) - (k+1)(k+2)} \delta_{jj'} \delta_{kk'-2} \delta_{mm'} \\
&\quad + \frac{1}{4} \sqrt{j(j+1) - k(k-1)} \sqrt{j(j+1) - (k-1)(k-2)} \delta_{jj'} \delta_{kk'+2} \delta_{mm'} \\
I_{jkmj'k'm}^{(5)} &= \frac{1}{2} [j(j+1) - k^2] \delta_{jj'} \delta_{kk'} \delta_{mm'} \\
&\quad - \frac{1}{4} \sqrt{j(j+1) - k(k+1)} \sqrt{j(j+1) - (k+1)(k+2)} \delta_{jj'} \delta_{kk'-2} \delta_{mm'} \\
&\quad - \frac{1}{4} \sqrt{j(j+1) - k(k-1)} \sqrt{j(j+1) - (k-1)(k-2)} \delta_{jj'} \delta_{kk'+2} \delta_{mm'}
\end{aligned}$$

$$I_{jkmj'k'm}^{(6)} = k^2 \delta_{jj'} \delta_{kk'} \delta_{mm'}$$

Anhand der zahlreichen Kronecker- $\delta$ 's erkennt man, dass nicht nur die gesamte Matrix der kinetischen Energie (Glg. 3.45) spärlich besetzt ist und sich in obige Teilmatrizen zerlegen lässt, sondern dass auch diese eine Vielzahl von Null-Elementen enthalten. Alle Matrizen in Glg. A.3 sind tridiagonal.

Es sei hier noch einmal erwähnt, dass nicht nur die Matrixelemente des modifizierten Hamilton-Operators, sondern *alle* Matrixelemente (kinetische Energie) des vollständigen Hamilton-Operators analytisch lösbar sind. Einige weitere Elemente sind z.B. in Ref. [133] zu finden.

# Anhang B

## Weitere Informationen zu VIBAJ

### B.1 Beispiel-Eingabedatei

Die Erstellung einer Eingabedatei für VIBAJ erfordert etwas Übung, da die Auswahl von Parametern etc. durch Zahlen kodiert und die Reihenfolge der Kommandos festgelegt ist. Diese Beschränkung ermöglicht eine einfache Erweiterung für neue Anwendungsbereiche. Die Programmierung einer (ggf. grafischen) Eingabehilfe ist jederzeit möglich.

Im Folgenden wird die Berechnung von 6D-Eigenwerten mit Hilfe der Filter-Diagonalisierung am Beispiel der Eingabedatei `test6D.info` (vgl. Abb. B.1) gezeigt. Die Datei gliedert sich in sechs Abschnitte: Nachdem zunächst die Zahl der Freiheitsgrade festgelegt wird, folgt eine Auswahl des Hamilton-Operators. Gemäß Kap. 4 lässt sich dieser in „Basis-Hamilton-Operatoren“ zerlegen, welche nacheinander definiert werden. Jeder Basis-Hamilton-Operator benötigt eine vom Typ abhängige Zahl an Parametern. Im Anschluss an den Hamilton-Operator erfolgt die Wahl der Basisfunktionen. Auch diese sind zunächst in Funktions-Typen untergliedert, die nacheinander parametrisiert werden müssen. Die „Anzahl der Basisfunktionen“ legt hierbei fest, aus wie vielen Funktionen die Produktbasis generiert werden soll, *nicht* die Menge der primitiven Basisfunktionen. Der folgende Abschnitt definiert die Potenzialfunktion nebst ihren Parametern. Üblicherweise ist hier nur ein Block erforderlich; die Kombination mehrerer Funktionen ermöglicht z.B. die Verwendung mehrdimensionaler Morse-Potenziale zu Testzwecken. Im vorletzten Abschnitt wird die Diagonalisierungs-Routine ausgewählt und Optionen gesetzt. Anschließend können zusätzliche globale Parameter definiert werden.

Eine Zusammenfassung der erlaubten Optionen und Parameter ist im nächsten Abschnitt zu finden.

<i>Abschnitt 1: Allgemeine Parameter</i>			
1	6	Anzahl der Freiheitsgrade	
<i>Abschnitt 2: Hamilton-Operator (HO)</i>			
2	4	Anzahl der Basis-HO's	
3	1	Typ HO #1	
4	15.1157	Parameter	
5	1	Typ HO #2	
6	15.1157	Parameter	
7	1	Typ HO #3	
8	15.1157	Parameter	
9	3	Typ HO #4	
10	1.7694	Parameter	
11	0.6145	Parameter	
12	1.1549	Parameter	
<i>Abschnitt 3: Basisfunktionen (BF)</i>			
13	4	Anzahl der BF's	
14	8	Typ BF #1	
15	10	Parameter	
16	-0.8	Parameter	
17	0.0	Parameter	
18	8	Typ BF #2	
19	10	Parameter	
20	-1.3	Parameter	
21	0.0	Parameter	
22	8	Typ BF #3	
23	10	Parameter	
24	-1.1	Parameter	
25	0.0	Parameter	
26	7	Typ BF #4	
27	8	Parameter	
28	9	Parameter	
29	0.0	Parameter	
30	8	Parameter	
31	17	Parameter	
32	0.0	Parameter	
33	8	Parameter	
34	17	Parameter	
35	0.0	Parameter	
<i>Abschnitt 4: Potenzialfunktionen (PF)</i>			
36	1	Anzahl der PF's	
37	4	Typ PF #1	
38	6	Parameter	
39	1,2,3,4,5,6	Parameter	
40	pw1-10.sfoo4	Parameter	
41	extEMP_AL-v1.par	Parameter	
42	3,6854, -2,1276, 0,0	Parameter	
43	0,0, 0,0, 0,0	Parameter	
44	3000.	Parameter	
<i>Abschnitt 5: Diagonalisierung</i>			
45	3	Typ der Routine	
46	1	Parameter	
47	0.0001	Parameter	
48	200	Parameter	
49	30000	Parameter	
50	0	Parameter	
51	10	Parameter	
52	0	Parameter	
53	10	Parameter	
54	1	Parameter	
55	10	Parameter	
56	-1	Parameter	
57	0,0, 200000.	Parameter	
58	1	Parameter	
59	880., 400.	Parameter	
60	0,05	Parameter	
61	0	Parameter	
<i>Abschnitt 6: Weitere Parameter</i>			
62	2	Parameter	

Abbildung B.1: Beispieldatei test6D.info für 6D-Schwingungseigenwerte über Filter-Diagonalisierung

## B.2 Übersicht über alle Parameter

Dieser Abschnitt fasst sämtliche Parameter zusammen, die in einer Eingabedatei `project.info` verwendet werden können. Eine Darstellung der genauen Bedeutung jedes Parameters sowie die Angabe von empfohlenen Werten würde den Rahmen dieses Kapitels sprengen, daher sei für weitere Details auf den Quelltext sowie die beiliegenden Beispiele verwiesen. Einige typische Zahlen für die Berechnungen am Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> sind in Anhang C zu finden. Die Gruppierung der Parameter entspricht dem Beispiel im vorangehenden Kapitel. In einigen Fällen handelt es sich auch um Test-Parameter, die bei der Entwicklung des Programms eingefügt wurden und für den regulären Betrieb nicht verwendet werden sollten. Entsprechende Kommentare sind ebenfalls dem Quelltext zu entnehmen.

Das Programm überprüft sämtliche Eingaben auf ihre Gültigkeit. Je nach Parameter führen unzulässige Daten zur Verwendung von Standard-Werten oder zu einem Programmabbruch. Obwohl das Programm intern in atomaren Einheiten rechnet, erfolgt die Kommunikation mit dem Benutzer über die üblichen Einheiten Ångström, Grad, amu, Energie in  $\text{cm}^{-1}$  etc.

### Abschnitt 1: Allgemeine Parameter

Vgl. Zeile 1 in `test6D.info`: Ein beliebiger Wert  $\geq 1$  legt die Zahl der Freiheitsgrade *dim* fest.

### Abschnitt 2: Hamilton-Operator

Vgl. Zeile 2 in `test6D.info`: Der erste Wert gibt die Zahl der Basis-Hamilton-Operatoren *hodim* an. Die Zahl der Freiheitsgrade muss dabei der Angabe in Zeile 1 entsprechen (*dim*). Ein 3D-Rotor-Hamilton-Operator liefert so z.B. drei Freiheitsgrade. Es folgen *hodim* Blöcke, welche die Basis-Hamilton-Operatoren festlegen. Dazu wird jeweils zunächst die Art des Operators festgelegt, gefolgt von einer davon abhängigen Gruppe von Parametern:

Typ	Bedeutung und Parameter
1	1D-Oszillator nächste Zeile: reduzierte Masse $\mu$ in amu
2	1D-Torsion nächste Zeile: Trägheitsmoment $I$ in $\text{amu}\cdot\text{Å}^2$
3	3D-Rotor nächste drei Zeilen: Trägheitsmomente $I_x, I_y, I_z$ in $\text{amu}\cdot\text{Å}^2$

### Abschnitt 3: Basisfunktionen

Vgl. Zeile 13 in `test6D.info`: Der erste Wert gibt die Zahl der Basisfunktionen  $bfdim$  an. Die Zahl der Freiheitsgrade muss dabei der Angabe  $dim$  entsprechen. Ein symmetrischer Kreisel liefert so z.B. drei Freiheitsgrade. Es folgen  $bfdim$  Blöcke, welche die Basisfunktionen festlegen. Die Auswahlmöglichkeit ist hier nicht beliebig, sondern richtet sich nach den Basis-Hamilton-Operatoren (die Zuordnung erfolgt der Reihe nach, unzulässige Kombinationen führen zum Abbruch).

Typ	Bedeutung und Parameter
1	Harmonischer Oszillator nächste Zeile: max. Index $N$ der Primitiven ( $0 \dots N$ ) nächste Zeile: Zahl der Integrationspunkte $\bar{N}$ nächste Zeile: falls $\geq 0$ : Parameter $\alpha_x$ in a.u. sonst wird $\alpha_x$ so gewählt, dass der maximal verwendete Quadraturpunkt beim Betrag des eingegebenen Wertes ( $\text{Å}$ ) liegt nächste Zeile: Parameter $x_0$ in $\text{Å}$
2	dto. nur gerade Funktionen
3	dto. nur ungerade Funktionen
4	cos/sin-Basis (freier Rotor) nächste Zeile: max. Index $N$ der Primitiven ( $0 \dots N$ ) nächste Zeile: Zahl der Integrationspunkte $\bar{N}$ nächste Zeile: Parameter $\alpha_0$ im Bogenmaß
7	Symmetrischer Kreisel nächste Zeile: $j_{max}$ nächste Zeile: Zahl der Quadraturpunkte $\bar{N}_\theta$ nächste Zeile: Parameter $\theta_0$ im Bogenmaß nächste Zeile: $m_{max}$ nächste Zeile: Zahl der Quadraturpunkte $\bar{N}_\phi$ nächste Zeile: Parameter $\phi_0$ im Bogenmaß nächste Zeile: $k_{max}$ nächste Zeile: Zahl der Quadraturpunkte $\bar{N}_\chi$ nächste Zeile: Parameter $\chi_0$ im Bogenmaß
8	Harmonischer Oszillator in DVR nächste Zeile: max. Index $N$ der Primitiven ( $0 \dots N$ ) (die Zahl der Integrationspunkte ist auf $\bar{N} = N + 1$ festgelegt) nächste Zeile: falls $\geq 0$ : Parameter $\alpha_x$ in a.u. sonst wird $\alpha_x$ so gewählt, dass der maximal verwendete Quadraturpunkt beim Betrag des eingegebenen Wertes ( $\text{Å}$ ) liegt nächste Zeile: Parameter $x_0$ in $\text{Å}$
9	dto. nur gerade Funktionen
10	dto. nur ungerade Funktionen

### Abschnitt 4: Potenzialfunktion

Vgl. Zeile 36 in `test6D.info`: Der erste Wert gibt die Zahl der Potenzialfunktionen  $pfdim$  an. Die Zahl der Freiheitsgrade muss dabei der Angabe  $dim$  entsprechen. (Die

Kombination von Potenzialfunktionen dient nur zur Generierung mehrdimensionaler Test-Potenziale und macht bei „echten“ Problemen keinen Sinn.) Potenzial- und Basisfunktionen müssen kompatibel sein.

Typ	Bedeutung und Parameter
1	Harmonisches Potenzial nächste Zeile: Kraftkonstante in $\text{cm}^{-1}/\text{\AA}^2$ nächste Zeile: Verschiebung $x_0$ in $\text{\AA}$ nächste Zeile: Energie-Shift in $\text{cm}^{-1}$
2	Morse-Potenzial nächste Zeile: Dissoziations-Energie $D_0$ in $\text{cm}^{-1}$ nächste Zeile: Anharmonizität $\beta$ in $1/\text{\AA}$ nächste Zeile: Verschiebung $x_0$ in $\text{\AA}$ nächste Zeile: Energie-Shift in $\text{cm}^{-1}$
3	konstantes Potenzial in 3D nächste Zeile: Energie-Shift in $\text{cm}^{-1}$
4	Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ ) <sub>1</sub> -Potenzial (vgl. Kap. 5.1) nächste Zeile: Zahl $n$ der Koordinaten (1-6) (es sind auch Schnitte durch das 6D-Potenzial möglich) nächste Zeile: $n$ Zahlen, welche die Koordinaten auswählen ( $1 = x, 2 = y, 3 = z, 4 = \theta, 5 = \phi, 6 = \chi$ ) nächste Zeile: Name der Datei mit der Referenzgeometrie nächste Zeile: Name der Datei mit den Potenzialparametern nächste Zeile: Verschiebung $x_0, y_0, z_0$ in $\text{\AA}$ nächste Zeile: Verschiebung $\theta_0, \phi_0, \chi_0$ in Grad nächste Zeile: Energie-Shift in $\text{cm}^{-1}$
5	konstantes Potenzial in 1D nächste Zeile: Energie-Shift in $\text{cm}^{-1}$
6	periodisches $V_n$ -Potenzial (vgl. [237]) nächste Zeile: maximaler Index $n$ nächste $n$ Zeilen: $V_n$ in $\text{cm}^{-1}$ nächste Zeile: Energie-Shift in $\text{cm}^{-1}$
8	Skaliertes Phenol( $\text{H}_2\text{O}$ ) <sub>1</sub> -Potenzial (vgl. Kap. 5.1) die ersten 7 Zeilen entsprechen dem unskalierten Potenzial nächste Zeile: Skalierungsfaktor $A_\sigma$ nächste Zeile: Skalierungsfaktor $\sigma_0$ nächste Zeile: Skalierungsfaktor $A_\phi$ nächste Zeile: Skalierungsfaktor $\phi_0$ nächste Zeile: Skalierungsfaktor $A_\chi$ nächste Zeile: Skalierungsfaktor $\chi_0$
9	1D-Spline durch <i>ab initio</i> -Punkte nächste Zeile: 1 nächste Zeile: Zahl $n$ der <i>ab initio</i> -Punkte nächste $n$ Zeilen: Abszissen und Energien (in $\text{cm}^{-1}$ ) der <i>ab initio</i> -Punkte nächste Zeile: Energie-Shift in $\text{cm}^{-1}$

## Abschnitt 5: Diagonalisierung

Vgl. Zeile 45 in `test6D.info`: Der erste Wert gibt den Typ der Routine an und ist gefolgt von den Optionen. Je nach Problemstellung sind nicht alle Routinen verfügbar.

Typ	Bedeutung und Parameter
1	<p><i>Thick Restart Lanczos</i>                      (die meisten Optionen werden direkt an den Algorithmus übergeben, siehe also Handbuch [199])                      nächste Zeile: Typ des <i>restart</i> Schemas (0-5)                      nächste Zeile: Toleranz (in a.u.)                      nächste Zeile: Größe der Lanczos-Basis                      nächste Zeile: max. Zahl der Iterationen                      nächste Zeile: Zahl der Start-Vektoren                      (üblicherweise = 0)                      nächste Zeile: Zahl der gewünschten Eigenwerte                      nächste Zeile: Zahl der berechneten Eigenwerte                      (wird vom Programm geschrieben, Start: 0)                      nächste Zeile: Zahl der zu speichernden Eigenwerte                      nächste Zeile: legt die Details der Ausgabe fest                      nächste Zeile: Zahl der <i>checkpoints</i>                      nächste Zeile: Art des <i>initial guess</i></p>
2	<p><i>Implicitly Restarted Arnoldi</i>                      (die meisten Optionen werden direkt an den Algorithmus übergeben, siehe also Handbuch [168])                      nächste Zeile: 1=ohne oder 2=mit <i>shift-and-invert</i>                      nächste Zeile: Toleranz (in a.u.)                      nächste Zeile: Größe der Lanczos-Basis                      nächste Zeile: max. Zahl der Iterationen                      nächste Zeile: Zahl der Start-Vektoren                      (üblicherweise = 0)                      nächste Zeile: Zahl der gewünschten Eigenwerte                      nächste Zeile: Zahl der berechneten Eigenwerte                      (wird vom Programm geschrieben, Start: 0)                      nächste Zeile: Zahl der zu speichernden Eigenwerte                      nächste Zeile: legt die Details der Ausgabe fest                      nächste Zeile: Zahl der <i>checkpoints</i>                      nächste Zeile: Art des <i>initial guess</i>                      Falls <i>shift-and-invert</i> verwendet wird, folgt eine Definition des QMR-Algorithmus:                      nächste Zeile: Eigenwert-Shift <math>\mu</math> in <math>\text{cm}^{-1}</math>                      nächste Zeile: 2                      nächste Zeile: max. Zahl der QMR-Iterationen                      nächste Zeile: Toleranz (in a.u.)                      nächste Zeile: 0                      nächste Zeile: legt die Details der Ausgabe fest</p>

3	<p>Filter-Diagonalisierung</p> <p>nächste Zeile: 1=ohne oder 2=mit Berechnung der Eigenvektoren</p> <p>nächste Zeile: Toleranz (in a.u.)</p> <p>nächste Zeile: Größe der <i>window basis</i></p> <p>nächste Zeile: Zahl der Chebychev-Propagationen</p> <p>nächste Zeile: 0</p> <p>nächste Zeile: Zahl der gewünschten Eigenwerte</p> <p>nächste Zeile: Zahl der berechneten Eigenwerte (wird vom Programm geschrieben, Start: 0)</p> <p>nächste Zeile: noch mal Zahl der gewünschten Eigenwerte</p> <p>nächste Zeile: legt die Details der Ausgabe fest</p> <p>nächste Zeile: Zahl der <i>checkpoints</i></p> <p>nächste Zeile: Art des <i>initial guess</i>:</p> <p>-1 = Neustart mit Zufallsvektor</p> <p>2 = Fortsetzung CHEBCEXE aus <i>checkpoint</i></p> <p>3 = Fortsetzung FIVECEXE aus <i>checkpoint</i></p> <p>nächste Zeile: <math>H_{min}, H_{max}</math> in <math>\text{cm}^{-1}</math></p> <p>nächste Zeile: Anzahl der Energie-Fenster</p> <p>nächste Zeile: <math>E_{min}, E_{size}</math> in <math>\text{cm}^{-1}</math> (unteres Ende des ersten Fensters, Breite der Fenster)</p> <p>nächste Zeile: Eigenwert-Toleranz in <math>\text{cm}^{-1}</math></p> <p>nächste Zeile: 0</p>
4	<p>Direkte Diagonalisierung</p> <p>nächste Zeile: Zahl der berechneten Eigenwerte (wird vom Programm geschrieben, Start: 0)</p>

### Abschnitt 6: Weitere Parameter

Vgl. Zeile 62 in `test6D.info`. Zur Zeit ist nur ein weiterer Parameter erforderlich:

Typ	Bedeutung
1	wenig Ausgabe-Details
2	Standard-Ausgabe-Details
3	viele Ausgabe-Details

## B.3 Durchführung einer Beispiel-Rechnung

Die Durchführung einer Berechnung von sechsdimensionalen Eigenwerten unter Verwendung der Programm-Variante 2 sei nun anhand obigen Beispiels erläutert: Nachdem `test6D.info` erzeugt wurde, werden nacheinander die Befehle

```
> getx test6D
> getR test6D
> getT test6D
> getV test6D
```

ausgeführt, wodurch die Dateien `test6D.x`, `test6D.R`, `test6D.T` und `test6D.V` generiert werden. Informationen über den Ablauf der Berechnungen sind in der Ausgabe-Datei `test6D.log` zu finden. Da die Filter-Diagonalisierung benutzt werden soll, muss nun zunächst eine Berechnung der Chebychev-Koeffizienten erfolgen, d.h. das Programm `test6D.CHEBCexe` muss kompiliert werden. Dazu wird zunächst über

```
> makehead test6D
```

die Datei `test6D.h_CHEBC_XYZJMK` erzeugt, welche eine Liste von Präprozessor-Anweisungen enthält. Eine Kompilierung des Programms kann dann mit Hilfe eines beiliegenden Skriptes erfolgen. Durch den Aufruf

```
> test6D.CHEBCexe
```

wird die Berechnung der Chebychev-Koeffizienten durchgeführt und diese in der Datei `test6D.FICHCK1` gespeichert. Nach einem Aufruf von

```
> upinfo test6D
```

kann das Modul `CALCFIEWS` zur Berechnung von Eigenwerten herangezogen werden. Dazu wird im Abschnitt „Diagonalisierung“ der Datei `test6D.info` ein geeignetes Energiefenster definiert und

```
> calcFIews test6D
```

ausgeführt. Die Eigenwerte sind nun in der Ausgabedatei `test6D.log` zu finden. Für den Fall, dass das Energiefenster falsch gewählt wurde oder eine andere Zahl an Eigenwerten gewünscht ist, so sind die entsprechenden Optionen in `test6D.info` zu ändern und das Modul `CALCFIEWS` erneut aufzurufen.

Wenn auch die Eigenvektoren berechnet werden sollen, muss die zugehörige Option gesetzt werden. Ein erneuter Aufruf von

```
> calcFIews test6D
```

erzeugt nun die Datei `test6D.FICHCK2`, die zur Berechnung der Vektoren erforderlich ist. Es sei nochmals betont, dass die Berechnung der Eigenvektoren eine erneute Chebychev-Propagation erfordert, die nun – im Gegensatz zur ersten Propagation – von der Wahl des Energiefensters abhängig ist. Die Ausführung von

```
> makehead test6D
```

erzeugt nun die Datei `test6D.h_FIVEC_XYZJMK`, die zur Kompilierung von `test6D.FIVECexe` benötigt wird. Nach dem Aufruf von

```
> test6D.FIVECexe
```

```
> upinfo test6D
```

```
> resortEv test6D
```

stehen die Eigenvektoren in der Datei `test6D.ev` zur Verfügung und können z.B. mit dem Modul `PLOTWAVF` ausgewertet werden.

# Anhang C

## Parameter der Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-Rechnung

### C.1 Problemspezifische Daten

Zur Berechnung von Schwingungseigenwerten sind gemäß Glg. 3.31 die reduzierte Masse des Dimers sowie die Trägheitsmomente der Monomere erforderlich. Basierend auf den verwendeten Geometrien ergeben sich folgende Werte:

Tabelle C.1: Reduzierte Masse  $\mu$  von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> sowie Trägheitsmomente  $I_{i,A}$  von Phenol und  $I_{i,B}$  von Wasser

Parameter	PhOH(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	PhOD(D <sub>2</sub> O) <sub>1</sub>	PhOD(HOD) <sub>1</sub>
$\mu$ in amu	15.1157	16.5390	15.8464
$I_{a,A}$ in amu·Å <sup>2</sup>	89.1810	89.8335	89.8335
$I_{b,A}$ in amu·Å <sup>2</sup>	192.4681	199.3965	199.3965
$I_{c,A}$ in amu·Å <sup>2</sup>	281.6491	289.2300	289.2300
$I_{a,B}$ in amu·Å <sup>2</sup>	0.6145	1.1045	0.7277
$I_{b,B}$ in amu·Å <sup>2</sup>	1.1549	2.3081	1.8457
$I_{c,B}$ in amu·Å <sup>2</sup>	1.7694	3.4126	2.5734

## C.2 Basisfunktionen

Die gemäß Kap. 3.3.2 erforderlichen Parameter der Basisfunktionen sind in Tab. C.2 zusammengefasst. Im Rahmen von Konvergenztests wurde die Größe der Basis variiert; es ergibt sich eine „kleine“, eine „mittlere“ und eine „große“ Basis.

Tabelle C.2: Zusammenfassung der Basissatz-Parameter. Zur Erklärung der Symbole vgl. Kap. 3.3.2 und Anhang B.

Parameter	kleine Basis	mittlere Basis	große Basis
$N_x^a$	12	20	20
$x_{max}^b$	0.8 Å		
$x_0$	0.0 Å		
$N_y^a$	12	20	20
$y_{max}^b$	1.3 Å		
$y_0$	0.0 Å		
$N_z^a$	12	20	20
$z_{max}^b$	1.1 Å		
$z_0$	0.0 Å		
$j_{max}$	8	10	12
$k_{max}$	8	10	12
$m_{max}$	8	10	12
$\bar{N}_\theta$	9	11	24
$\bar{N}_\phi$	17	21	36
$\bar{N}_\chi$	17	21	36
$\theta_0$	0°		
$\phi_0$	0°		
$\chi_0$	0°		

<sup>a</sup>Die Zahl der Basisfunktionen ergibt sich wegen der Zählung  $0 \dots N$  zu  $N + 1$ .

<sup>b</sup>Der Parameter  $\alpha_{x,y,z}$  wird so gewählt, dass der maximale Quadraturpunkt bei  $\{x, y, z\}_{max}$  liegt.

## C.3 Diagonalisierung

In Tab. C.3 sind typische Parameter für die Filter-Diagonalisierung zusammengestellt. Aufgrund unterschiedlicher Start-Vektoren und einer Abhängigkeit der Parameter von der Zustandsdichte können nur Richtwerte angegeben werden. Die Konvergenz der Eigenwerte ist bei jeder Rechnung explizit zu überprüfen.

Tabelle C.3: Typische Parameter für die Filter-Diagonalisierung

Parameter	Bedeutung	typischer Wert
$N_{Cheb}$	Zahl der Chebychev-Rekursionen	20000-40000
$N_{win}$	Zahl der <i>window basis functions</i>	100-300
$N_{ev}^{4D}$	Maximalzahl <sup>a</sup> gleichzeitig berechneter Eigenvektoren (4D-Analyse, große Basis)	> 50
$N_{ev}^{5D}$	Maximalzahl <sup>a</sup> gleichzeitig berechneter Eigenvektoren (5D-Analyse, mittlere Basis)	20
$N_{ev}^{6D}$	Maximalzahl <sup>a</sup> gleichzeitig berechneter Eigenvektoren (6D-Analyse, kleine Basis)	10

<sup>a</sup>Eine Limitierung der Maximalzahl ist nicht durch das Programm, sondern die Rechenzeit und den Speicherbedarf gegeben. Die angegebenen Werte begrenzen des Speicherbedarf auf ca. 700MB.



# Literaturverzeichnis

- [1] H. Abe, N. Mikami, M. Ito und Y. Udagawa, *Chem. Phys. Lett.* **93**, 217 (1982).
- [2] H. Abe, N. Mikami, M. Ito und Y. Udagawa, *J. Phys. Chem.* **86**, 2567 (1982).
- [3] R. J. Lipert und S. D. Colson, *J. Phys. Chem.* **93**, 3894 (1989).
- [4] M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler und T. Fischer, *J. Chem. Phys.* **98**, 3763 (1993).
- [5] D. Feller und M. W. Feyereisen, *J. Comput. Chem.* **14**, 1027 (1993).
- [6] P. Hobza, R. Burcl, V. Špirko, O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs und E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **101**, 990 (1994).
- [7] O. Dopfer, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag und S. D. Colson, *J. Chem. Phys.* **101**, 974 (1994).
- [8] M. Gerhards und K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.* **103**, 7392 (1995).
- [9] M. Gerhards. *Struktur und Schwingungen von Hydroxyaromaten und deren wasserstoffbrückengebundenen Clustern*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 1995.
- [10] M. Gerhards, M. Schmitt, K. Kleinermanns und W. Stahl, *J. Chem. Phys.* **104**, 967 (1996).
- [11] G. Berden, W. L. Meerts, S. Schmitt und K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.* **104**, 972 (1996).
- [12] K. Kleinermanns, M. Gerhards und M. Schmitt, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**, 1785 (1997), und Referenzen darin.
- [13] S. Re und Y. Osamura, *J. Phys. Chem. A* **102**, 3798 (1998).
- [14] C. Jacoby. *Doppelresonanz- und Protonentransferspektroskopie and wasserstoffbrückengebundenen Phenol- und Benzotriazolclustern*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 1997.
- [15] M. Schmitt, C. Jacoby und K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.* **108**, 4486 (1998).
- [16] R. M. Helm, H.-P. Vogel und H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **108**, 4496 (1998).

- [17] W. Roth. *Laserspektroskopie der Schwingungen der niedrigsten elektronischen Zustände von Phenol, Phenol/Wasser-Clustern und Benzotriazol*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 1998.
- [18] K. Kleineremanns, C. Janzen, D. Spangenberg und M. Gerhards, *J. Phys. Chem. A* **103**, 5232 (1999).
- [19] Andreas Jansen. *Ab initio Rechnungen zum intermolekularen Potential von Phenol(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>*. Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1999.
- [20] D. M. Benoit und D. C. Clary, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5590 (2000).
- [21] W.-H. Fang, *J. Chem. Phys.* **112**, 1204 (2000).
- [22] A. Lüchow, D. Spangenberg, C. Janzen, A. Jansen, M. Gerhards und K. Kleineremanns, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 2771 (2001).
- [23] A. L. Sobolewski und W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9275 (2001).
- [24] S. Melandri, A. Maris, P. G. Favero und W. Caminati, *Chem. Phys.* **283**, 185 (2002).
- [25] M. J. Bramley und T. Carrington, Jr., *J. Chem. Phys.* **99**, 8519 (1993).
- [26] W. C. Necochea und D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.* **224**, 297 (1994).
- [27] J. Antikainen, R. Friesner und C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **102**, 1270 (1995).
- [28] S. Carter, N. Pinnavaia und N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 400 (1995).
- [29] D. H. Zhang, Q. Wu, J. Z. H. Zhang, M. von Dirke und Z. Bačić, *J. Chem. Phys.* **102**, 2315 (1995).
- [30] Q. Wu, D. H. Zhang und J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **103**, 2548 (1995).
- [31] Y. Qiu und Z. Bačić, *J. Chem. Phys.* **106**, 2158 (1997).
- [32] Y. Qiu, J. Z. H. Zhang und Z. Bačić, *J. Chem. Phys.* **108**, 4804 (1998).
- [33] G. M. Chaban, J. O. Jung und R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **111**, 1823 (1999).
- [34] F. Gatti, C. Iung, C. Leforestier und X. Chapuisat, *J. Chem. Phys.* **111**, 7236 (1999).
- [35] M. Mladenović, *J. Chem. Phys.* **112**, 1070 (2000).
- [36] K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao und M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **113**, 1005 (2000).
- [37] A. Viel und C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **112**, 1212 (2000).
- [38] Z. Bačić, *Comp. Phys. Commun.* **128**, 46 (2000).
- [39] D. Luckhaus, *J. Chem. Phys.* **113**, 1329 (2000).
- [40] R. Chen, G. Ma und H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 567 (2000).
- [41] S. Carter und N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **113**, 987 (2000).

- [42] C. Leforestier, A. Viel, F. Gatti, C. Muñoz und C. Iung, *J. Chem. Phys.* **114**, 2099 (2001).
- [43] R. Chen, G. Ma und H. Guo, *J. Chem. Phys.* **114**, 4763 (2001).
- [44] F. Ribeiro, C. Iung und C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **362**, 199 (2002).
- [45] D. Xu, G. Li, D. Xie und H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **365**, 480 (2002).
- [46] M. Mladenović, *Spectrochimica Acta A* **58**, 809 (2002).
- [47] E. H. T. Olthof, A. van der Avoird und P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* **101**, 8430 (1994).
- [48] C. Leforestier, L. B. Braly, K. Liu, M. J. Elrod und R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **106**, 8527 (1997).
- [49] R. S. Fellers, L. B. Braly, R. J. Saykally und C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **110**, 6306 (1999).
- [50] H. Chen, S. Liu und J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **110**, 168 (1999).
- [51] W. Kim, D. Neuhauser, M. R. Wall und P. M. Felker, *J. Chem. Phys.* **110**, 8461 (1999).
- [52] R. H. Page, Y. R. Shen und Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **88**, 4621 (1988).
- [53] C. Riehn, C. Lahmann, B. Wassermann und B. Brutschy, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 3197 (1992).
- [54] S. Tanabe, T. Ebata, M. Fujii und N. Mikami, *Chem. Phys. Lett.* **215**, 347 (1993).
- [55] T. S. Zwier, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **47**, 205 (1996), und Referenzen darin.
- [56] M. Gerhards, C. Unterberg und K. Kleinermanns, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 5538 (2000).
- [57] A. Perczel, J. G. Ángyán, M. Kajtár, W. Viviani, J. L. Rivail, J. F. Marcoccia und I. G. Csizmadia, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6256 (1991).
- [58] A. Perczel, Ö. Farkas, A. G. Császár und I. G. Csizmadia, *Can. J. Chem.* **75**, 1120 (1997).
- [59] A. Jákli, A. Perczel, Ö. Farkas, M. Hollósi und I. G. Csizmadia, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **455**, 303 (1998).
- [60] A. G. Császár und A. Perczel, *Progress in Biophys. & Molbio.* **71**, 243 (1999).
- [61] H. A. Baldoni, G. N. Zamarbide, R. D. Enriz, E. A. Jauregui, Ö. Farkas, A. Perczel, S. J. Salpietro und I. G. Csizmadia, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **500**, 97 (2000).
- [62] G. A. Chasse, A. M. Rodrigues, M. L. Mak, E. Deretey, A. Perczel, C. P. Sosa, R. D. Enriz und I. G. Csizmadia, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **537**, 319 (2001).
- [63] P. Hudáky, I. Jákli, A. G. Császár und A. Perczel, *J. Comput. Chem.* **22**, 732 (2001).

- [64] M. Gerhards und C. Unterberg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1760 (2002).
- [65] M. Gerhards, C. Unterberg und A. Gerlach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 5563 (2002).
- [66] W. Kutzelnigg. *Eine Einführung in die Theoretische Chemie*, Band 1. Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- [67] A. Szabo und N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. McGraw-Hill, New York, 1982.
- [68] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice-Hall, Inc., 4. Auflage, 1991.
- [69] B. O. Roos und P.-O. Widmark (Hrsg.). *European Summerschool in Quantum Chemistry*. Lund University, 1999.
- [70] T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*. Wiley, New York, 2000.
- [71] H. Gier. *Spektroskopische Untersuchungen und ab initio Rechnungen an Pyrogallol und seinen Wasserclustern*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 1998.
- [72] S. Schumm. *Ab initio Rechnungen und spektroskopische Untersuchungen an Hydroxyaromaten im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand sowie im Grundzustand des Kations*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 1998.
- [73] P. Imhof. *Franck-Condon-Analyse der vibronischen Spektren einfacher Aromaten zur Untersuchung der Geometrieänderung nach elektronischer Anregung*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 2001.
- [74] R. W. Kunz. *Molecular Modelling für Anfänger*. Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, 1997.
- [75] A. R. Leach. *Molecular Modelling*. Longman, Singapore, 1996.
- [76] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle und J. A. Pople. Gaussian 98 (Revision A.11). Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
- [77] K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, D. L. Cooper, M. P. Fülscher, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å Malmqvist, T. Nakajima, P. Neogrady, J. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov und P.-O. Widmark. MOLCAS Version 5.4. Lund University, Sweden, 2002.

- [78] L. Serrano-Andrés und B. O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 185 (1996).
- [79] S. Schumm, M. Gerhards, W. Roth, H. Gier und K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.* **263**, 126 (1996).
- [80] C. Unterberg, A. Jansen und M. Gerhards, *J. Chem. Phys.* **113**, 7945 (2000).
- [81] J. Lorentzon, P.-Å Malmqvist, M. Fülcher und B. O. Roos, *Theoretica Chimica Acta* **91**, 91 (1995).
- [82] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülcher, P.-Å Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot und M. Merchán. Multiconfigurational perturbation theory: applications in electronic spectroscopy. In I. Prignogine und S. A. Rice (Hrsg.), *Advances in Chemical Physics*, Band 93, Seite 219. John Wiley, New York, 1996.
- [83] M. Gerhards, S. Schumm, C. Unterberg und K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 65 (1998).
- [84] S. E. Walden und R. A. Wheeler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, 2653 (1996).
- [85] J. R. Carney und T. S. Zwier, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9943 (1999).
- [86] C. J. Gruenloh, F. C. Hagemeister, J. R. Carney und T. S. Zwier, *J. Phys. Chem. A* **103**, 503 (1999).
- [87] T. Nakanaga und F. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **348**, 270 (2001).
- [88] A. L. Sobolewski und W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **106**, 4158 (2002).
- [89] A. Halkier, W. Klopper, T. Helgaker, P. Jørgensen und P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **111**, 9157 (1999).
- [90] J. R. Maple, M.-J. Hwang, T. P. Stockfish, U. Dinur, M. Waldman, C. S. Ewig und A. T. Hagler, *J. Comput. Chem.* **15**, 162 (1994).
- [91] M. J. Hwang, T. P. Stockfish und A. T. Hagler, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2515 (1994).
- [92] J. R. Maple, M.-J. Hwang, K. J. Jalkanen, T. P. Stockfish und A. T. Hagler, *J. Comput. Chem.* **19**, 430 (1998).
- [93] CFF Consistent Force Field und DISCOVER Molecular Simulation Program, Version 2000. Molecular Simulations Inc., San Diego 2000.
- [94] J. R. Maple, M.-J. Hwang, T. P. Stockfish und A. T. Hagler, *Israel J. Chem.* **34**, 195 (1994).
- [95] Z. Peng, C. S. Ewig, M.-J. Hwang, M. Waldman und A. T. Hagler, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7243 (1997).
- [96] M.-J. Hwang, X. Ni, M. Waldman, C. S. Ewig und A. T. Hagler, *Biopolymers* **45**, 435 (1998).
- [97] C. S. Ewig, T. S. Thacher und A. T. Hagler, *J. Phys. Chem. B* **103**, 6998 (1999).

- [98] C. S. Ewig, R. Berry, U. Dinur, J.-R. Hill, M.-J. Hwang, H. Li, C. Liang, J. Maple, Z. Peng, T. P. Stockfisch, T. S. Thacher, L. Yan, X. Ni und A. T. Hagler, *J. Comput. Chem.* **22**, 1782 (2001).
- [99] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [100] R. W. Hockney, *Methods in Comput. Phys.* **9**, 136 (1970).
- [101] W. C. Swope, H. C. Anderson, P. H. Berens und K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **76**, 637 (1982).
- [102] F. H. Stillinger und T. A. Weber, *Phys. Rev. A* **25**, 978 (1982).
- [103] F. H. Stillinger und T. A. Weber, *J. Phys. Chem.* **87**, 2833 (1983).
- [104] J. Vacek und P. Hobza, *J. Phys. Chem.* **99**, 17088 (1995).
- [105] M. Kratochvíl, J. Šponer und P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3495 (2000).
- [106] A. Nauts und X. Chapuisat, *Mol. Phys.* **55**, 1287 (1985).
- [107] M. M. Law, I. A. Atkinson und J. M. Hutson. Rovibrational Bound States in Polyatomic Molecules. Collaborative Computational Project on Heavy Particle Dynamics (CCP6), Daresbury, UK, 1999.
- [108] F. Gatti, C. Iung, M. Menou, Y. Justum, A. Nauts und X. Chapuisat, *J. Chem. Phys.* **108**, 8804 (1998).
- [109] F. Gatti, C. Iung, M. Menou und X. Chapuisat, *J. Chem. Phys.* **108**, 8821 (1998).
- [110] J. H. Frederick und C. Woywood, *J. Chem. Phys.* **111**, 7255 (1999).
- [111] J. Pesonen, *J. Chem. Phys.* **112**, 3121 (2000).
- [112] M. Mladenović, *J. Chem. Phys.* **112**, 1082 (2000).
- [113] M. Mladenović, *J. Chem. Phys.* **113**, 10524 (2000).
- [114] M. Mladenović, *Spectrochimica Acta A* **58**, 895 (2002).
- [115] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968).
- [116] M. Gerhards, A. Jansen, C. Unterberg und K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.* **344**, 113 (2001).
- [117] A. Jansen und M. Gerhards, *J. Chem. Phys.* **115**, 5445 (2001).
- [118] S. Gasiorowicz. *Quantenphysik*. Oldenbourg Verlag, München, 8. Auflage, 2002.
- [119] C. S. Johnson, Jr. und L. G. Pederson. *Problems and Solutions in Quantum Chemistry and Physics*. Addison-Wesley, Reading, 1976.
- [120] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Flannery. *Numerical Recipes in FORTRAN, The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2. Auflage, 1992.

- 
- [121] G. H. Golub und C. F. Van Loan. *Matrix Computations*. The Johns Hopkins University Press, 3. Auflage, 1996.
- [122] Johannes Grotendorst (Hrsg.). *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Band 1, 2000.
- [123] J. C. Light, I. P. Hamilton und J. V. Lill, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400 (1985).
- [124] P. R. Bunker. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. Academic Press, San Diego, 1979.
- [125] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius und P. C. Cross. *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. McGraw-Hill, New York, 1955.
- [126] R. N. Zare. *Angular Momentum. Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, 1988.
- [127] G. W. King, R. M. Hainer und P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* **11**, 27 (1943).
- [128] W. Gordy und R. L. Cook. *Microwave Molecular Spectra*. Techniques of Chemistry, 18. Wiley, New York, 3. Auflage, 1984.
- [129] J. Tennyson und B. T. Sutcliffe, *J. Chem. Phys.* **77**, 4061 (1982).
- [130] A. F. Nikiforov, S. K. Suslov und V. B. Uvarov. *Classical Orthogonal Polynomials of a Discrete Variable*. Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [131] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev und V. K. Khersonskii. *Quantum Theory of Angular Momentum*. World Scientific, Singapore, 1988.
- [132] J. Spanier und K. Oldham. *An Atlas Of Functions*. Springer, 1987.
- [133] M. Mandziuk und Z. Bačić, *J. Chem. Phys.* **98**, 7165 (1993).
- [134] R. M. Whitnell und J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **89**, 3674 (1988).
- [135] I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew. *Taschenbuch der Mathematik*. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1991.
- [136] A. H. Stroud. *Numerical Quadrature and Solution of Ordinary Differential Equations*. Springer, New York, 1974.
- [137] S. Elhay und J. Kautsky, *ACM Transactions on Mathematical Software* **13**, 399 (1987).
- [138] D. O. Harris, G. G. Engerholm und W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **43**, 1515 (1965).
- [139] C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **101**, 7357 (1994).
- [140] M. H. Kalos und P. A. Whitlock. *Monte Carlo Methods*, Band 1. Wiley, New York, 1986.
- [141] P. F. Endres, *J. Chem. Phys.* **47**, 798 (1967).
- [142] A. S. Dickinson und P. R. Certain, *J. Chem. Phys.* **49**, 4209 (1968).

- [143] J. V. Lill, G. A. Parker und J. C. Light, *Chem. Phys. Lett.* **89**, 483 (1982).
- [144] Z. Bačić, R. M. Whitnell, D. Brown und J. C. Light, *Comp. Phys. Commun.* **51**, 35 (1988).
- [145] R. M. Whitnell und J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **90**, 1774 (1989).
- [146] S. E. Choi und J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **92**, 2129 (1990).
- [147] J. C. Light, R. M. Whitnell, T. J. Park und S. E. Choi. Quantum Dynamics of small systems using Discrete Variable Representations. In A. Laganà (Hrsg.), *Supercomputer Algorithms for Reactivity, Dynamics and Kinetics of Small Molecules*, Seite 187. Kluwer Academic Publishers, 1989.
- [148] J. C. Light und Z. Bačić, *J. Chem. Phys.* **87**, 4008 (1987).
- [149] Z. Bačić und J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **85**, 4594 (1986).
- [150] Z. Bačić und J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **86**, 3065 (1987).
- [151] Z. Bačić und J. C. Light, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 469 (1989).
- [152] J. Echave und D. C. Clary, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 225 (1992).
- [153] M. Mandziuk, Z. Bačić, T. Droz und S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **100**, 52 (1994).
- [154] T. Droz, S. Leutwyler, M. Mandziuk und Z. Bačić, *J. Chem. Phys.* **101**, 6412 (1994).
- [155] M. Mandziuk und Z. Bačić, *J. Chem. Phys.* **101**, 2126 (1994).
- [156] C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **94**, 6388 (1991).
- [157] E. O. Brigham. *Schnelle Fourier-Transformation*. Oldenbourg, München, 1982.
- [158] C. Lanczos, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **45**, 255 (1950).
- [159] J. K. Cullum und R. A. Willoughby. *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations*. Birkhäuser, Boston, 1985.
- [160] Gaussian Inc., Pittsburgh, PA. *Gaussian 98 User's Reference*, 1998.
- [161] R. W. Freund und N. M. Nachtigal, *Numerische Mathematik* **60**, 315 (1991).
- [162] R. W. Freund und N. M. Nachtigal. Implementation Details of the Coupled QMR Algorithm. In L. Reichel, A. Ruttan und R. S. Varga (Hrsg.), *Numerical Linear Algebra*, Seite 123. W. de Gruyter, Berlin, 1993.
- [163] R. W. Freund und N. M. Nachtigal, *SIAM J. Sci. Comput.* **15**, 313 (1994).
- [164] R. W. Freund und N. M. Nachtigal. QMRPACK software. <http://www.netlib.org/linalg/>.
- [165] H. O. Karlsson, *J. Chem. Phys.* **103**, 4914 (1995).
- [166] S.-W. Huang und T. Carrington, Jr., *J. Chem. Phys.* **112**, 8765 (2000).

- [167] B. Poirier und T. Carrington, Jr., *J. Chem. Phys.* **114**, 9254 (2001).
- [168] R. B. Lehoucq, D. C. Sorensen und C. Yang. *ARPACK user's guide*. SIAM, Philadelphia, 1998.
- [169] R. Lehoucq, D. Sorensen und C. Yang. ARPACK software. <http://www.caam.rice.edu/software/ARPACK>.
- [170] P. L. DeVries. *Computerphysik*. Spektrum, Akad. Verlag, Heidelberg, 1995.
- [171] J. J. Tanner, *J. Chem. Educ.* **67**, 917 (1990).
- [172] M. D. Feit, J. A. Fleck, Jr. und A. Steiger, *J. Comput. Phys.* **47**, 412 (1982).
- [173] M. D. Feit und J. A. Fleck, Jr., *J. Chem. Phys.* **78**, 301 (1983).
- [174] R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* **92**, 2087 (1988).
- [175] D. Neuhauser und M. Baer, *J. Chem. Phys.* **90**, 4351 (1989).
- [176] D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **93**, 2611 (1990).
- [177] G. C. Corey und D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **97**, 4115 (1992).
- [178] R. A. Friesner, J. A. Bentley, M. Menou und C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **99**, 324 (1993).
- [179] R. Kosloff und D. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **79**, 1823 (1993).
- [180] S. Brandt und H. D. Dahmen. *Quantum Mechanics on the Personal Computer*. Springer-Verlag, Berlin, 3. Auflage, 1994.
- [181] R. Chen und H. Guo, *J. Chem. Phys.* **108**, 6068 (1998).
- [182] D. Xie, R. Chen und H. Guo, *J. Chem. Phys.* **112**, 5263 (2000).
- [183] D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **100**, 5076 (1994).
- [184] R. M. Wall und D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **102**, 8011 (1995).
- [185] V. A. Mandelshtam und H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **103**, 2903 (1995).
- [186] V. A. Mandelshtam und H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **107**, 6756 (1997).
- [187] V. A. Mandelshtam und H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **106**, 5085 (1997).
- [188] M. R. Wall, T. Dieckmann, J. Feigon und D. Neuhauser, *Chem. Phys. Lett.* **291**, 465 (1998).
- [189] H.-G. Yu und S. C. Smith, *Chem. Phys. Lett.* **283**, 69 (1998).
- [190] M. Alacis, C. Leforestier und N. Moiseyev, *Chem. Phys. Lett.* **305**, 258 (1999).
- [191] R. Chen und H. Guo, *J. Chem. Phys.* **112**, 464 (1999).
- [192] D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **95**, 4927 (1991).

- [193] Ğ. Barinovs und G. Nyman, *Chem. Phys.* **281**, 23 (2002).
- [194] S. Skokov, J. Qi, J. M. Bowman, C.-Y. Yang, S. K. Gray, K. A. Peterson und V. A. Mandelshtam, *J. Chem. Phys.* **109**, 10273 (1998).
- [195] S.-W. Huang und T. Carrington, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **312**, 311 (1999).
- [196] J. J. Dongarra, J. Du Croz, I. S. Duff und S. Hammarling, *ACM Trans. Math. Soft.* **16**, 1 (1990), <http://www.netlib.org/blas/>.
- [197] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney und D. Sorensen. *LAPACK Users' Guide*. SIAM, Philadelphia, 3. Auflage, 1999. <http://www.netlib.org/lapack/>.
- [198] A. Miller. TOMS algorithms in Fortran90. <http://users.bigpond.net.au/amiller/toms.html>.
- [199] K. Wu und H. Simon. *TRLAN User Guide*. NERSC, Berkeley, 1. Auflage, 1999. <http://www.nersc.gov/research/SIMON/trlan.html>.
- [200] R. B. Lehoucq, S. K. Gray, D.-H. Zhang und J. C. Light, *Comp. Phys. Commun.* **109**, 15 (1998).
- [201] T. Williams und C. Kelley. GNUPLOT. An Interactive Plotting Program. <http://www.ucc.ie/gnuplot>.
- [202] V. Buch, P. Sandler und J. Sadlej, *J. Phys. Chem. B* **102**, 8641 (1998).
- [203] S. F. Boys und F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [204] U. Boesl, H. J. Neusser und E. W. Schlag, *Z. Naturforsch. A* **33**, 1546 (1978).
- [205] V. S. Letokhov. *Laser Photoionization Spectroscopy*. Academic Press, New York, 1987.
- [206] T. Ebata, N. Mizuochi, T. Watanabe und N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **100**, 546 (1996).
- [207] M. Gerhards, M. Schiwiek, C. Unterberg und K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 515 (1998).
- [208] M. Schütz, T. Bürgi und S. Leutwyler, *J. Mol. Struct.* **276**, 117 (1992).
- [209] M. Gerhards, K. Beckmann und K. Kleinermanns, *Z. Phys. D* **29**, 223 (1994).
- [210] M. Sodupe, A. Oliva und J. Betrán, *J. Phys. Chem. A* **101**, 9142 (1997).
- [211] Y. Dimitrova, *Spectrochimica Acta A* **55**, 999 (1999).
- [212] N. W. Larsen, *J. Mol. Struct.* **51**, 175 (1979).
- [213] J. R. Carney, F. C. Hagemeister und T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **108**, 3379 (1998).
- [214] W.-H. Fang, *J. Chem. Phys.* **111**, 5361 (1999).
- [215] M. Mons, I. Dimicoli, B. Tardivel, F. Piuze, V. Brenner und P. Millié, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9958 (1999).

- [216] A. L. Sobolewski und W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **103**, 4494 (1999).
- [217] A. L. Sobolewski und W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 533 (1999).
- [218] A. L. Sobolewski und W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **310**, 548 (1999).
- [219] M. Gerhards. *IR/UV-Doppelresonanz Spektroskopie an aromatischen Ionen und deren Aggregaten mit Wasser*. Habilitationsschrift, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 2001.
- [220] C. Unterberg. *IR/UV-Doppelresonanzspektroskopie an aromatischen Molekülen und deren wasserstoffbrückengebundenen Clustern*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 2002.
- [221] M. Gerhards, C. Unterberg, A. Jansen und A. Gerlach. In Vorbereitung für *J. Chem. Phys.*
- [222] A. Gerlach, C. Unterberg, A. Jansen und M. Gerhards. In Vorbereitung für *Chem. Phys. Lett.*
- [223] M. Gerhards und C. Unterberg, *Appl. Phys. A* **71**, 1 (2001).
- [224] U. Spoerel und W. Stahl, *J. Mol. Spect.* **190**, 278 (1998).
- [225] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel und M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.* **17**, 49 (1996).
- [226] D. Feller, *J. Phys. Chem. A* **103**, 7558 (1999).
- [227] L. C. Snoek, E. G. Robertson, R. T. Kroemer und J. P. Simons, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 49 (2000).
- [228] B. C. Dian, A. Longarte und T. S. Zwier, *Science* **296**, 2369 (2002).
- [229] C. Unterberg, A. Gerlach, T. Schrader und M. Gerhards, *Eur. Phys. J. D* **20**, 543 (2002).
- [230] IUPAC-IUB Commission, *Pure Appl. Chem.* **40**, 293 (1974).
- [231] G. N. Ramachandran, V. Sasisekharan und C. Ramakrishnan, *Biochim. Biophys. Acta* **112**, 168 (1996).
- [232] S. Arnott, S. D. Dover und A. Elliott, *J. Mol. Biol.* **30**, 201 (1967).
- [233] M. Gerhards, C. Unterberg, A. Jansen und A. Gerlach. In Vorbereitung.
- [234] C. Unterberg, A. Gerlach, T. Schrader und M. Gerhards, *J. Chem. Phys.* (2003), im Druck.
- [235] H. Fricke und M. Gerhards. HF/3-21G(d)-Rechnungen (private Mitteilung).
- [236] M. Gerhards, C. Unterberg und A. Gerlach. Private Mitteilung.
- [237] J. D. Lewis, T. B. Malloy, Jr., T. H. Chao und J. Laane, *J. Mol. Struct.* **12**, 427 (1972).