

## Richtlinien für die Präsentation der Methoden bei der Publikation von Rechenergebnissen – Teil A: Ab-initio-Berechnung der elektronischen Struktur von Molekülen\*\*

Die Übersetzung basiert auf den „Guidelines for Presentation of Methodological Choices in the Publication of Computational Results. A. Ab Initio Electronic Structure Calculations“ des Subcommittee on Theoretical Chemistry der Commission on Molecular Structure and Spectroscopy

der Physical Chemistry Division der International Union of Pure and Applied Chemistry, veröffentlicht in *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1015–1018. Das Original wurde von James E. Boggs (University of Texas at Austin, USA) für die Veröffentlichung vorbereitet.

In diese Richtlinien sind Vorschläge folgender Personen eingeflossen: John E. Bertie, Thom H. Dunning, Jr., Clifford E. Dykstra, George R. Famini, Geza Fogarasi, Michael B. Hall, Kenneth Hedberg, Josef Kowalewski, Werner Kutzelnigg, Vladimir S. Mastryukov, Ellak I. van Nagy-Felsobuki, Pekka Pyykkö, Leo Radom, Paul von Rague Schleyer, Isaiah Shavitt, John F. Stanton, Ernest H. Stephenson, Don Truhlar und Robert E. Wyatt. Besonderer Dank gebührt John E. Bertie für seine Empfehlungen und seine Ermutigung. Diese Richtlinien wurden auch vielen anderen Wissenschaftlern zur Begutachtung geschickt.

Die Commission on Molecular Structure and Spectroscopy umfasste während der Vorbereitung dieses Berichts (1995–1997) folgende Personen: J. E. Bertie (Vorsitzender), P. Klaeboe (Sekretär); Titularmitglieder: R. Janoschek, B. P. Winnewisser, S. Tsuchiya, A. M. Heyns, J. E. Boggs; assoziierte Mitglieder: S. M. Cabral de Menezes, C. Zhang, E. Hirota, A. Oskam; Ländervertreter: J. E. Collin (Belgien), S. Califano (Italien), J. J. C. Teixeira-Dias (Portugal), Y. S. Lee (Korea), D. Escobar (Spanien), J. Kowalewski (Schweden), S. Suzer (Türkei), R. K. Harris (Großbritannien).

Dem Subcommittee on Theoretical Chemistry gehörten während der Vorbereitung des Berichts folgende Personen an: J. E. Boggs (Vorsitzender), G. Famini, R. Janoschek, Z. B. Maksic, I. M. Mills, P. von R. Schleyer, J. J. P. Stewart.

**Obmann/Übersetzer:** Prof. Dr. Rudolf Janoschek\*

### Zusammenfassung

Hier werden Richtlinien für die Beschreibung der Ergebnisse von Ab-initio-Rechnungen in Manuskripten vorgestellt. Dabei geht es nicht darum, wie Ab-initio-Rechnungen durchgeführt werden sollen, sondern darum, dass der Leser versteht, was tatsächlich gemacht worden ist. Diese Richtlinien sind in einer Form verfasst, dass sie in Forschungsjournalen leicht nachgedruckt werden können. Sie sind aber auch als Informationsblätter gedacht, die an Autoren wie Gutachtern verteilt werden können.

### Grundprinzipien

Die wichtigsten Prinzipien sind analog, wie sie für alle wissenschaftlichen Publikationen gelten:

- 1) Informationen sollen so vollständig zur Verfügung gestellt werden, dass der Leser die Rechnungen reproduzieren kann, wenn er dies will. Das ist das zentrale Prinzip dieser Empfehlungen.
- 2) Jegliche Arbeit, die von anderen Autoren übernommen wurde, soll eindeutig als solche zu erkennen sein.

Die *Angewandte Chemie* veröffentlicht Übersetzungen von Recommendations und Technical Reports der IUPAC, um die chemische Fachsprache im Deutschen zu fördern. Sauber definierte Begriffe und klare Nomenklaturregeln bilden die Basis für eine Verständigung zwischen den Wissenschaftlern einer Disziplin und sind für den Austausch zwischen Wissenschafts- und Fachsprache sowie Allgemeinsprache essentiell. Alle Übersetzungen werden von einem ausgewiesenen Experten (dem „Obmann“) geprüft, korrigiert und autorisiert. Die erste Übersetzung (Glossar von Begriffen der Kombinatorischen Chemie) erschien in Heft 5/2002, die nächste (Nomenklatur der Organometallverbindungen der Übergangselemente) ist für Heft 11/2002 vorgesehen. Empfehlungen von Themen und Obleuten sind willkommen.

[\*] Prof. Dr. Rudolf Janoschek  
Institut für Chemie  
Karl-Franzens-Universität  
Strassoldogasse 10, 8010 Graz (Österreich)  
E-mail: rudolf.janoschek@kfunigraz.ac.at

[\*\*] Copyright© der englischen Fassung: International Union of Pure and Applied Chemistry, 1998. – Wir danken der IUPAC für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung dieser Recommendation.

- 3) Sorgfalt und Höflichkeit sind angebracht, und die Literaturstellen sind vollständig anzugeben, wenn Vergleiche mit anderen Arbeiten, seien es rechnerische oder experimentelle, durchgeführt werden.
- 4) Abkürzungen sollen nur dann verwendet werden, wenn die Lesbarkeit des Textes davon wirklich profitiert. Bei allen, mit Ausnahme der häufigsten, sollte bei der ersten Verwendung im Text zusätzlich der vollständige Begriff genannt werden.
- 5) Die Wiedergabe einer großen Zahl von Dezimalstellen bei berechneten Größen sollte vermieden werden. Im Allgemeinen sollen nur so viele Stellen präsentiert werden, wie für den Vergleich mit der Realität sinnvoll scheinen. Werden Zahlen genauer angegeben als ihre Signifikanz erlaubt, um dadurch die Reproduktion der Rechnung zu erleichtern, sollte darauf hingewiesen werden.

## Verwendung von kommerziellen oder anderen weit verbreiteten Rechenprogrammen

- 1) Das Rechenprogramm ist eindeutig zu identifizieren, mit einer Literaturangabe und einer Versionsnummer, falls vorhanden.
  - 2) Wird beim Rechenverfahren ein Basissatz verwendet, muss dieser genau beschrieben werden, oder es muss eine Literaturstelle angegeben werden, in der der Basissatz beschrieben ist. Zur Beschreibung eines Basissatzes gehört die Angabe der Exponenten, der Kontraktionskoeffizienten und der Zahl der Funktionen je Unterschale (z.B. 5 oder 6 d-Funktionen, 7 oder 10 f-Funktionen).
    - a) Ein Schrägstrich trennt das Akronym der Methode vom Basissatz, z.B. RHF/3-21G oder MP2/6-31G\*\*. Ein Doppelschrägstrich ist dann zu verwenden, wenn die Methode für eine Einzelpunktrechnung eine andere ist als die für die vorausgegangene Geometrieoptimierung, z.B. MP2/6-31G\*\*//RHF/3-21G\*. Die Methode für die Einzelpunktrechnung steht dabei vor dem Doppelschrägstrich.
    - b) Die Quelle für den Basissatz muss angegeben werden, möglichst unter Nennung der Originalveröffentlichung. Sollten die Zahlenwerte der Parameter des Basissatzes dort nicht genannt sein, sollten sie im Anhang oder in einem stets zur Verfügung stehenden Archiv aufgeführt werden. Das Zitieren eines Basissatzes in der Form, in der er in einem speziellen Programm implementiert ist, wird nicht empfohlen, denn solche Quellen stehen möglicherweise künftigen Lesern nicht zur Verfügung. Ferner ist zu beachten, dass in manchen Programmen die Parameter eines gegebenen Basissatzes anders lauten als in der Originalveröffentlichung; so ist der 4-21G-Basissatz, wie er im Programm Gaussian 94 verwendet wird, ein anderer als der von den ursprünglichen Autoren vorgeschlagene und in anderen Programmen verwendete.
    - c) Die Angabe „Dunnings cc-pVDZ-Satz“ mit Literaturangabe reicht aus, wenn sich dort die vollständige Beschreibung des Basissatzes findet. Dabei ist zu beachten, dass das Akronym bei der erstmaligen Verwendung durch den vollständigen Begriff ergänzt werden soll.
- Als Alternative reicht eine Schreibweise wie „(15s9p2d1f/10s5p2d1f/5s2p1d) ist zu [5s4p2d1f/4s3p2d1f/3s2p1d] kontrahiert“ aus, wenn zusätzlich die Veröffentlichungen zitiert werden, in denen der kontrahierte und der nicht-kontrahierte Basissatz zu finden sind.
- 3) Wird im Anschluss an eine Hartree-Fock-Rechnung noch eine andere Methode verwendet, so ist diese eindeutig zu beschreiben.
    - a) Steht die verwendete Version in einem Programmpaket zur Verfügung, ist die Quelle für dieses Programmpaket anzugeben. Falls nicht, ist die Literaturstelle anzugeben, aus der die verwendete Version entwickelt wurde. In jedem Fall sollte man die ursprünglichen Autoren zitieren und bei der Anerkennung der Beiträge anderer großzügig sein.
    - b) Es sind alle gewählten Optionen anzugeben. Werden beispielsweise alle Elektronen korreliert behandelt oder nur die Valenzelektronen? Richtschnur sei, dass die gegebenen Informationen dem Leser die Reproduktion der Arbeit ermöglichen sollen und er die gleichen numerischen Ergebnisse erhalten soll.
    - c) Wird eine Multikonfigurationen-Wellenfunktion verwendet, sollte angegeben werden, welche Konfigurationen ausgewählt oder wie sie ausgewählt wurden.
  - 4) Alle Optionen, die zusätzlich gewählt wurden, müssen beschrieben werden.
    - a) In manchen Fällen gibt es gut etablierte Bezeichnungen zur Beschreibung von zusätzlichen Einschränkungen einer Methode. Beispielsweise bedeutet MP2(FC) einen starren Rumpf (Frozen Core) bei einer MP2-Rechnung. Falls eine solche Konvention nicht existiert, sollte zur Trennung von Methode und Einschränkung ein Unterstrich verwendet werden. Beispielsweise deutet MP2\_PP ein Pseudopotential und MP2\_ECP ein effektives Rumpfpotential (Effective Core Potential) bei einer MP2-Rechnung an. Für solche Abkürzungen sollte beim ersten Auftreten im Text der vollständige Ausdruck zusätzlich angegeben werden. Ferner sollten die Näherungen genau beschrieben oder entsprechende Literaturstellen angegeben werden.
    - b) Wurden für Schweratome relativistische Korrekturen verwendet, ist die Methode genau zu beschreiben, mit entsprechenden Literaturangaben.
    - c) Bei der Durchführung einer uneingeschränkten (unrestricted) Hartree-Fock-Rechnung sollte der Erwartungswert des Operators  $S^2$  vor und nach der Vernichtung höherer Spinanteile angegeben werden.
  - 5) Es sollte die Methode der Konvergenzbeschleunigung (Niveaushiftung, DIIS (=die Extrapolationsmethode Direct Inversion in the Iterative Subspace), konjugierte Gradienten etc.) genannt werden, wenn nicht die im Programm eingebaute Standardoption verwendet wurde oder wenn die Konvergenz mit Schwierigkeiten verbunden war.

## Verwendung eigener Programme für die Basisrechnung oder für die Analyse der Rechenergebnisse

- 1) Die Theorie, die einem eigenen Programm zugrunde liegt, soll so detailliert beschrieben werden, dass der Leser

zumindest im Prinzip ein Programm erstellen kann, welches die gleichen Resultate liefert. Sollte die Methode in der öffentlich zugänglichen Literatur bereits vollständig beschrieben sein, genügt die Angabe dieser Literaturstelle. Es sei darauf hingewiesen, dass die Hoffnung auf eine künftige Kommerzialisierung kein triftiger Grund ist, Details des Vorgehens zurückzuhalten. Der Urheber eines Programms kann nicht beides haben – wenn seine Arbeit in der öffentlichen und referierten wissenschaftlichen Literatur erscheinen soll, sollten die Herausgeber und die Gutachter die vollständige Offenlegung des Programms fordern.

- 2) Ist das neue Programm vom Autor erhältlich, sollten die Bedingungen dafür bekannt gemacht werden. Es ist zu beachten, dass manche Zeitschriften die Zugänglichkeit des Programms zur Bedingung für seine Präsentation in einer Veröffentlichung machen.

### Geometrieoptimierung und Berechnung von Schwingungen

- 1) Alle verwendeten Geometrie-Einschränkungen müssen erwähnt werden. Die Symmetrie der Startgeometrie ist bekannt zu geben.
- 2) Das Konvergenzkriterium für die Geometrieoptimierung ist dann zu erwähnen, wenn es vom Standardkriterium des Programms abweicht. Wurde das globale Energieminimum lokalisiert und identifiziert, sind die dazu verwendeten Strategien zu beschreiben.
- 3) Werden Kraftkonstanten präsentiert, sind deren Einheiten anzugeben und die entsprechenden Schwingungskordinaten zu beschreiben. Bei der Verwendung von internen Koordinaten ist deren genaue Definition erforderlich, denn interne Koordinaten sind nicht eindeutig, auch wenn sie symmetrisiert sind. Das Kraftfeld und die Intensitäten in kartesischen Koordinaten sollten als Hintergrundinformation verfügbar gemacht werden, wenn sie nicht Teil der Veröffentlichung sind. Es ist die Geometrie anzugeben, für die die Kraftkonstanten ermittelt wurden. Werden kartesische Kraftkonstanten präsentiert, müssen auch die zugehörigen kartesischen Atomlagen angegeben werden.

### Übergangsstrukturen chemischer Reaktionen

- 1) Es ist anzugeben, ob durch Berechnung der Schwingungsfrequenzen das Vorliegen einer und nur einer imaginären Frequenz sichergestellt wurde. Ferner ist deren Größe sowie die der niedrigsten reellen Frequenz anzugeben.
- 2) Es ist anzugeben, ob eine Rechnung zur Identifizierung der stationären Punkte, die durch die Übergangsstruktur verknüpft sind, durchgeführt wurde.

### Moleküleigenschaften

- 1) Wurden physikalische Größen wie Dipolmoment, Polarisierbarkeiten, Abschirmungstensoren etc. berechnet, sind die verwendete Rechenmethode und die zugehörige Literaturstelle anzugeben.

- 2) Für ursprungsabhängige Moleküleigenschaften ist der Ursprung des entsprechenden Generators anzugeben.
- 3) Bei der Angabe von Hauptwerten von Tensorgrößen sollten auch die Hauptachsen aufgeführt werden, eventuell als Hintergrundinformation.

### Verwendung der Dichtefunktionaltheorie

- 1) Sowohl das verwendete Austauschfunktional als auch das Korrelationsfunktional sind mit den zugehörigen Literaturstellen anzugeben.
- 2) Der Basissatz ist wie im zweiten Punkt (kommerzielle und gängige Programme) beschrieben anzugeben.
- 3) Bei der Anwendung einer kombinierten Methode ist diese zu beschreiben und mit einer Literaturangabe zu versehen.

### Vergleich von Rechenergebnissen mit experimentellen Werten

- 1) Die Originalquellen des Zahlenmaterials sind anzugeben. Bei der Verwendung von Nachschlagewerken sollten auch diese genannt werden. Die Daten in ihnen sollten allerdings mit denen der Originalquellen verglichen werden: Sind die Zahlen richtig wiedergegeben? Gibt es wichtige Kommentare im Text, z.B. über die erwarteten Fehlergrenzen oder über Annahmen zu einzelnen Parametern?
- 2) Es sollte angegeben werden, mit welchem Verfahren die experimentellen Werte, mit denen der Vergleich durchgeführt wird, erhalten wurden. Beispielsweise ist eine experimentelle Bindungslänge bedeutungslos, wenn nicht die Art der Messung und der Analyse der Messdaten mit angegeben wird. Röntgenbeugungsexperimente liefern den Abstand zwischen Zentroiden der Elektronendichte, Elektronen- oder Neutronenbeugungsexperimente dagegen den zwischen Atomkernen. Elektronenbeugung kann einen schwingungsgemittelten Abstand liefern, während die Mikrowellenspektroskopie irgendetwas zwischen einem Gleichgewichtsabstand (das wäre der einzige experimentelle Parameter, der unmittelbar mit einem rechnerisch optimierten Kernabstand verglichen werden kann) und einem rein operativ definierten Substitutionsabstand produziert. Symbole der Art  $r_g$ ,  $r_s$ ,  $r_e$  sind zu empfehlen, verbunden mit einer Angabe, wo diese Größen definiert sind. Bei Schwingungen soll zwischen gemessenen und harmonischen (= berechneten) Wellenzahlen unterschieden werden.
- 3) Wird in einer Veröffentlichung eine bestimmte Unsicherheit der Messgröße wie 154.2(7) nm genannt, so ist diese Unsicherheit als Teil des experimentellen Wertes anzugeben. Es ist selbstverständlich zulässig, ein auf Wissen beruhendes Urteil über die Güte dieser Unsicherheit abzugeben.
- 4) Vage Aussagen wie „gute Übereinstimmung“ sind zu vermeiden. Aussagen wie „Übereinstimmung innerhalb der geschätzten experimentellen Unsicherheit“ oder „Übereinstimmung innerhalb der zweifachen experimentellen Unsicherheit“ dagegen sind klarer.
- 5) Zwischen Wellenzahl und Frequenz ist sauber zu unterscheiden.