

Richtlinien für die Präsentation der Methoden bei der Publikation von Rechenergebnissen – Teil B: Semiempirische Berechnung der elektronischen Struktur von Molekülen**

Die Übersetzung basiert auf den „Guidelines for Presentation of Methodological Choices in the Publication of Computational Results. B. Semiempirical Electronic Structure Calculations“ des Subcommittee on Theoretical Chemistry der Commission on Molecular Structure and Spec-

troscopy der Physical Chemistry Division der International Union of Pure and Applied Chemistry, veröffentlicht in *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1149–1452. Das Original wurde von James J. P. Stewart (Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, USA) für die Veröffentlichung vorbereitet.

In diese Richtlinien sind Vorschläge folgender Personen eingeflossen: T. Hirano, A. Holder, K. Jug, J. McKelvey, H. Rzepa, K. Seddon und W. Thiel.

Die Commission on Molecular Structure and Spectroscopy umfasste während der Vorbereitung dieses Berichts (1997–1999) folgende Personen: J. E. Bertie (Vorsitzender), P. Klaeboe (Sekretär); Titularmitglieder: J. E. Boggs, A. M. Heyns, N. Hirota, R. S. McDowell; assozierte Mitglieder: S. M. Cabral de Menezes, J. Kowalewski, A. Oskam, P. von R. Schleyer, S. Tsuchiya, Q. S. Zhu; Ländervertreter: R. K. Harris (Großbritannien), J. P. Hawranek (Polen), R. Janoschek (Österreich), P. T. Manoharan (Indien), J. J. C. Teixeira-Dias (Portugal), Y. S. Lee (Korea), B. van der Veken (Belgien).

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 semiempirischen Rechnungen in Manuskripten vorgestellt. Dabei geht es nicht darum, wie semiempirische 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.
- 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) Die verwendete semiempirische Methode ist eindeutig anzugeben. Haben die Autoren des Programms Änderun-

[*] 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, 2000. – Wir danken der IUPAC für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung dieser als Technical Report bezeichneten Richtlinien.

gen daran erlaubt, sei es in den verwendeten Näherungen oder bei den ursprünglichen Parametern, und wurde diese Möglichkeit genutzt, müssen die Änderungen angegeben werden.

- 3) Werden außer eingeschränkten (Restricted) Hartree-Fock-Rechnungen (RHF) für geschlossene Schalen noch andere Rechnungen durchgeführt, z.B. RHF für offene Schalen oder uneingeschränkte (Unrestricted) Hartree-Fock-Rechnungen (UHF), so ist dies anzugeben. Bei Verwendung einer Multikonfigurationen-Wellenfunktion sind die Größe des aktiven Raumes und die ausgewählten Konfigurationen anzugeben. Außer bei der Berechnung von Grundzuständen ist der berechnete elektronische Zustand zu spezifizieren.
- 4) Berechnete Ergebnisse sollen sich auf Systeme beziehen, die stationären Punkten auf der Energiehyperfläche entsprechen. Nur in Ausnahmefällen sollten Einzelpunktrechnungen beschrieben werden. Solche Ausnahmen sind:
 - a) Die Rechnergmöglichkeiten lassen eine Geometrieoptimierung nicht zu.
 - b) Thema der Arbeit ist eine spezielle Geometrie, etwa eine experimentelle (Röntgenbeugung) oder eine berechnete (ab initio). In solchen Fällen sollte auf jeden Fall die Herkunft der verwendeten Geometrie angegeben werden. Wird eine partielle Geometrieoptimierung durchgeführt, müssen die festen und die optimierten Teile der Geometrie gekennzeichnet werden.
- 5) Alle ungewöhnlichen rechnerischen Schwierigkeiten sind anzugeben, vor allem bei der Berechnung des selbstkonsistenten Feldes (self-consistent field, SCF). Außerdem ist die rechentechnische Prozedur zu beschreiben, die das Problem gelöst hat. Niemals sollten Rechenergebnisse veröffentlicht werden, bei denen kein selbstkonsistentes Feld erhalten wurde.

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. Wenn die Arbeit in der öffentlichen und referierten wissenschaftlichen Literatur erscheinen soll, sollten die Herausgeber und die Gutachter die vollständige Offenlegung des Programms fordern.
- 2) Ein Beleg für die Eignung einer neuen Methode, sinnvolle Ergebnisse zu liefern, ist, dass die berechneten Observablen rotationsinvariant sind.
- 3) Bei einer neuen Methode sollte die Variation der Atomparameter mit den Trends im Periodensystem der Elemente in Einklang sein. Wo das nicht zutrifft, ist eine Erklärung angebracht.
- 4) Die Qualität einer neuen Methode ist anhand der mittleren Abweichungen zwischen einigen berechneten und experimentellen Moleküleigenschaften abzuschätzen.

Diese Angaben müssen so ausführlich sein, dass ein potentieller Nutzer den Anwendungsbereich der Methode erkennen kann.

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.
- 3) Werden Kraftkonstanten präsentiert, sind deren Einheiten anzugeben und die entsprechenden Schwingungscoordinaten zu beschreiben. Dies gilt besonders bei Verwendung interner Koordinaten. Des Weiteren ist die Geometrie anzugeben, die als Bezugspunkt gewählt wurde. Werden kartesische Kraftkonstanten präsentiert, müssen auch die ihnen zugrunde liegenden kartesischen Atomlagen angegeben werden.
- 4) Bei Schwingungscoordinaten sollte angegeben werden, ob es massengewichtete oder kartesische sind.

Übergangsstrukturen chemischer Reaktionen

- 1) Es ist anzugeben, ob durch Berechnung der Schwingungsfrequenzen das Vorliegen einer und nur einer imaginären Frequenz sichergestellt wurde.
- 2) Es ist anzugeben, ob eine Rechnung zur Identifizierung der Minima, die durch die Übergangsstruktur verknüpft sind, durchgeführt wurde.

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. Beziehen sich die Daten auf die kondensierte Phase eines Systems, so ist das mitzuteilen.
- 2) Es sollte angegeben werden, mit welchem Verfahren die experimentellen Werte, mit denen der Vergleich durchgeführt wird, erhalten wurden. Beispielsweise ist die Angabe einer experimentellen Bindungslänge nicht akzeptabel, 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 irgend etwas zwischen einem Gleichgewichtsabstand (das wäre der einzige experimentelle Parameter, der unmittelbar mit einem rechnerisch optimierten Kernabstand ver-

IUPAC-EMPFEHLUNGEN

- glichen werden kann) und einem rein operativ definierten Substitutionsabstand produziert.
- 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.
-
- 4) Vage Aussagen wie „gute Übereinstimmung“ sollten vermieden werden. Aussagen wie „Übereinstimmung innerhalb der geschätzten experimentellen Unsicherheit“ oder „Übereinstimmung innerhalb der zweifachen experimentellen Unsicherheit“ dagegen sind klarer.