

Forschung, Wissenschaft

Chemie durch Computer – Chemie ohne Chemikalien*

Tae-Kyu Ha**

Laboratorium für Physikalische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Summary

The availability of high-speed computers has made feasible the approximate numerical solution of the Schrödinger equation for molecules of chemical interest.

The quantum-chemical calculation of molecular electronic structure provides useful informations comparable to the traditional experimental techniques.

This Review discusses some of the typical examples of the recent quantum-chemical studies, emphasising the predictive capabilities of molecular quantum mechanics.

1. Einleitung

Die Vielfalt der chemischen Forschung und die ständige und starke Wechselwirkung der verschiedenen Forschungsgebiete untereinander erlauben es nicht, einen modernen Chemiker einfach zu kategorisieren. Wenn man dennoch die Chemiker nach dem Schwerpunkt ihrer Arbeitsbereiche aufzuteilen versucht, hat man folgende Möglichkeit: die Kolben-Chemiker, die Spektroskopiker und die Computer-Chemiker.

Zahlreiche Beispiele sind bekannt für die Notwendigkeit des Computereinsatzes in der Forschung der Kolben-Chemiker und der Spektroskopiker, etwa eine Synthese zu optimieren oder Messungen nach physikalischen Gesetzmässigkeiten und mit mathematischen Hilfsmitteln zu interpretieren, zu analysieren und zu systematisieren.

In diesem Referat möchte ich einen Überblick vermitteln über die Anwendungsmöglichkeit der Quantenmechanik in der chemischen Forschung, d.h. der Quantenchemie, welche durch den Einsatz von modernsten und grössten Computern erst vor kurzem möglich geworden ist. Es soll also ein Überblick über den Arbeitsbereich des Computer-Chemikers in unserer symbolischen Aufteilung gegeben werden.

2. Theoretische Grundlagen

Die Grundlage der modernen Theorie der chemischen Phänomene ist die Quantenmechanik der Elektronensysteme – die Schrödinger-Gleichung. Da es in der Quantenmechanik nur sehr wenige Probleme gibt, die mathematisch exakt gelöst werden können, hängt die

praktische Anwendbarkeit der Quantenmechanik entscheidend davon ab, ob es gelingt, genügend genaue Verfahren zur näherungsweise Bestimmung von Wellenfunktionen und physikalisch-chemischen Eigenschaften von Molekülen zu ermitteln. Wir bleiben bei der nicht-relativistischen Quantenmechanik, da relativistische Effekte erst bei den inneren Elektronen der schweren Atome spürbar werden und für viele chemische Probleme innerhalb unserer Fehlergrenzen völlig unbedeutend sind. Da wir sehr häufig an der Chemie von Molekülen interessiert sind, deren Gesamtenergie nicht von der Zeit abhängt, beschäftigen wir uns in erster Linie mit der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung.

Als Näherungsverfahren sind zwei Methoden besonders wichtig: die Störungsrechnung und die Variationsmethode, auf denen zur Zeit die meisten quantenchemischen Rechnungen an Atomen und an Molekülen beruhen. Das Variationsverfahren erlaubt es, das Rechenergebnis systematisch zu verbessern, da in diesem Verfahren sehr häufig die Energie als ein Kriterium für die Güte einer Näherungslösung gehalten wird. Es ist nämlich diejenige Näherungslösung die beste, welche die niedrigste Energie liefert.

Für die Behandlung von Mehr-Elektronen-Systemen in Molekülen ist die bei weitem am häufigsten benutzte erste Approximation die Born-Oppenheimer-Näherung, bei der Elektronen- und Kernbewegung separat behandelt werden, da die Massen der Atomkerne sehr gross gegenüber der Elektronenmasse sind. Die Schrödinger-Gleichung für das Elektronenproblem bei allen möglichen Kernpositionen in Molekülen wird zuerst gelöst. Die resultierende elektronische Energie bildet dann die Potentialenergiefläche für die Kernbewegung. Unsere primäre Aufgabe in der Quantenchemie besteht darin, die approximative Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung zu finden. Die Kernbewegung, d.h. sowohl Molekülschwingungen und Rotationen als auch Stössvorgänge, insbesondere chemische Reaktionen, können anschliessend studiert werden.

In der Abb. 1 wird ein sehr stark vereinfachtes Arbeitsschema gezeigt, mit dem man elektronische Wellenfunktionen meistens bestimmt. Die Merkmale dieses Schemas sind kurz ausgedrückt die *Linearkombination* und das *Variationsverfahren*. Die elektronische Wellenfunktion wird dadurch approximiert, dass man eine

* Teilweise revidierte Fassung der Antrittsvorlesung, gehalten am 22. 1. 1976 an der ETH Zürich

** PD. Dr. Tae-Kyu Ha, Laboratorium für Physikalische Chemie der ETHZ, Universitätstr. 22, CH-8006 Zürich

lineare Entwicklung nach Determinanten, nämlich die Konfigurationen von Molekül-Spinorbitalen ansetzt und die Koeffizienten nach dem Variationsverfahren bestimmt. Diese Wellenfunktion nennen wir die CI-Wellenfunktion (CI für configuration interaction). Im Prinzip kann man dadurch beliebig exakte elektronische Wellenfunktionen berechnen. Dass man Determinanten für die Beschreibung von Elektronenkonfigurationen benützt, ist der mathematische Ausdruck der quantenmechanischen Postulate, dass die Wellenfunktion gegenüber der Vertauschung von zwei beliebigen Elektronen antisymmetrisch sein soll.

$$H\Psi = E\Psi$$

- $\Psi \sim$ Linearkombination von Determinanten oder Konfigurationen (CI)
- $H \Rightarrow$ Kinetische Energie + Kern-Elektron W. W. + Elektron-Elektron W. W. + Kern-Kern W. W.
- $E \rightarrow$ Minimum (Variationsverfahren)
- Ein-Determinante (optimal in bezug auf Energie) \Rightarrow Hartree-Fock-Wellenfunktion (SCF)
- Elemente der Determinante \Rightarrow Molekül-Spinorbitale = Molekül-Orbital (MO) \times Spin
- MO \Rightarrow Linearkombination von Atom-Orbitalen (AO)
- AO \Rightarrow Linearkombination von Basisfunktionen
- Basisfunktion \Rightarrow Exponential- oder Gauss-Funktionen

Abb. 1: Vereinfachtes Arbeitsschema in der numerischen Quantenchemie

Wenn man aber die elektronische Wellenfunktion mit Hilfe einer optimalen Ein-Determinante oder Konfiguration zu approximieren versucht, hat man es mit der Hartree-Fock-Wellenfunktion zu tun. In der Hartree-Fock-Wellenfunktion nimmt man an, dass sich jedes Elektron unabhängig von der momentanen Lage der übrigen Elektronen in einem zeitlich gemitteltem Potential der übrigen Elektronen und Kerne bewegt. Dieses Modell der unabhängigen Teilchen (independent particle model) liefert für viele Moleküleigenschaften oft brauchbare Ergebnisse.

Für die Bestimmung solcher Hartree-Fock-Wellenfunktionen wird das iterative Verfahren angewendet – wir nennen es das SCF-Verfahren (SCF für self-consistent-field). Die resultierende Hartree-Fock-Wellenfunktion wird daher oft als SCF-Wellenfunktion bezeichnet.

In der Praxis wird die SCF-Wellenfunktion sehr häufig wieder durch eine Reihe von Ansätzen von Linearkombinationen analytisch bestimmt [1]. Der räumliche Teil der Spin-Orbitale, nämlich das Molekül-Orbital (MO), wird nach Atom-Orbitalen entwickelt, die ihrerseits Linearkombinationen von Basisfunktionen sind. Als Basisfunktionen verwenden wir häufig Exponential- oder Gauss-Funktionen [2, 3].

Der Hamilton-Operator H enthält die gesamte elektrostatische Wechselwirkung im Molekül. Er setzt sich im allgemeinen aus Teilen zusammen, die jeweils nur die Koordinaten eines Elektrons enthalten, nämlich die kinetische Energie der Elektronen und die Kern-Elek-

tron-Wechselwirkung, und aus solchen, die von den Koordinaten von je zwei Elektronen abhängen, nämlich die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Die Kern-Kern-Wechselwirkung wird klassisch behandelt.

3. Computereinsatz

Der Computereinsatz für die Durchführung von numerischen Rechnungen in der Quantenchemie wird in der Abb. 2 schematisch dargestellt.

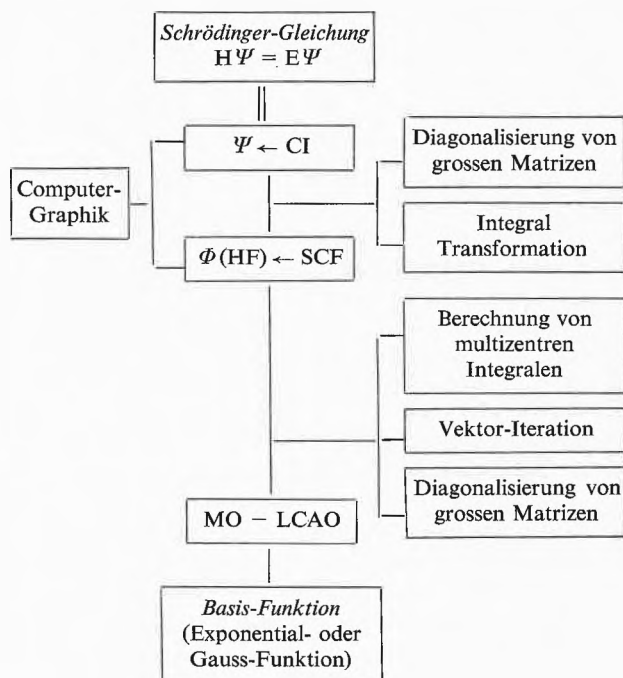


Abb. 2: Computereinsatz für die Durchführung von numerischen Rechnungen in der Quantenchemie

Der zeitraubendste Teil der Computerrechnung besteht aus der Berechnung von Multizentren-Molekülintegralen, den Integraltransformationen und der Diagonalisierung von Matrizen sehr grosser Dimension. Insbesondere die Berechnung von Multizentren-Molekülintegralen, die auf der Elektron-Elektron-Wechselwirkung des Hamilton-Operators beruhen, bleibt noch eines der Haupthindernisse in der Bestimmung von SCF-Wellenfunktionen für grosse Moleküle. Durch Verwendung von Gauss-Funktionen als Basisfunktionen ist es möglich geworden, solche Zwei-Elektronen-Molekülintegrale analytisch zu berechnen. Da die Zahl von derartigen Integralen aber von der Zahl der Basisfunktionen sehr stark abhängig ist – etwa n^4 , wenn n die Zahl der Basisfunktionen ist, ist es notwendig über 100 Millionen Integrale zu berechnen, wenn man mit 100 Basisfunktionen ein Molekülsystem beschreiben möchte [4]. Die Erfahrung zeigt, dass 100 mehr oder weniger optimierte Gauss-Funktionen einigermaßen zuverlässige Resultate liefern für die Beschreibung der Elektronenstruktur von Molekülen der Grössenordnung des Benzolmoleküls.

Für die Bestimmung der CI-Wellenfunktionen haben wir es mit Matrizen sehr grosser Dimension zu tun, da die CI-Entwicklung im allgemeinen sehr langsam konvergiert. Wir haben oft Matrizen mit einer Dimension grösser als 1000 zu diagonalisieren.

Die Computergraphik ist ohne Zweifel ein sehr nützliches Hilfsmittel, mit der man die Rechenresultate anschaulich darstellen kann. Einige Beispiele dafür möchte ich Ihnen später zeigen.

Wegen der rechentechnischen Probleme oder besser wegen der begrenzten Kapazität der heute verfügbaren grossen Computer ist es zweckmässig, die Moleküle folgendermassen zu klassifizieren [5]:

Kleine Moleküle sind solche, bei denen die Zahl der Kerne (N) weniger als 3, die Zahl der Elektronen (n) weniger als 20 oder $n \times N$ weniger als 50 beträgt. Für solche Systeme ist es heute ohne weiteres möglich, sehr genaue und vollständige Resultate zu erzielen.

Die mittelgrossen Moleküle sind solche, bei denen die Zahl der Kerne zwischen 3 und 10, die Zahl der Elektronen zwischen 20 und 50 oder $n \times N$ zwischen 50 und 100 liegt. Solche Systeme kann man innerhalb des SCF-Verfahrens sehr gut behandeln. Die CI-Wellenfunktion ist jedoch nur beschränkt zugänglich.

Als grosse Moleküle bezeichnen wir schliesslich diejenigen Moleküle, bei denen die Zahl der Kerne grösser als 10, die Zahl der Elektronen grösser als 50 oder $n \times N$ grösser als 500 ist. Für die Behandlung von solchen Molekülsystemen sind die SCF-Wellenfunktionen mit einer bescheidenen Anzahl von Basisfunktionen zugänglich. Die semi-empirische Methode, bei der im Gegensatz zu der *ab-initio*-Methode die Berechnung von Multizentren-Integralen durch Einführung von empirischen Parametern ersetzt wird, ist oft für solche Moleküle verwendet worden. In diesem Referat befassen wir uns ausschliesslich mit der *ab-initio*-Methode.

Die Zahl der Kerne (N) spielt in dieser Klassifizierung insofern eine Rolle, als für eine vollständige Beschreibung der Energiehyperfläche für ein nicht lineares Molekül $3N-6$ Freiheitsgrade von Bedeutung sind. Diese Klassifizierung ist keineswegs strikt.

Wenn man bedenkt, dass, abgesehen von einzelnen Ausnahmen, in der Literatur von 1965 keine systematische SCF-Wellenfunktion für mehratomige Moleküle und vor 1970 kaum eine systematische CI-Wellenfunktion für mehr als 4 Elektronen erwähnt wurde, können die heutigen Möglichkeiten der Computer-Chemiker als sehr weitreichend bezeichnet werden.

4. Beispiele

Die unmittelbaren Grössen, die man aus der Bestimmung der Energie und der Wellenfunktion direkt ableiten kann, sind die Molekülgeometrie, die Energie, die Reaktivität und die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Molekülen. In der folgenden Diskussion möchte ich Ihnen einige Beispiele aus der quanten-

chemischen Rechnung zeigen, in denen diese Grössen bestimmt wurden.

Die geometrische Struktur von Molekülen im elektronischen Grundzustand oder in elektronisch angeregten Zuständen ist ohne Zweifel von grossem Interesse für fast alle Gebiete der Chemie. Verschiedene strukturanalytische Methoden inklusive die diversen molekülspektroskopischen Studien ermöglichen die experimentelle Bestimmung von Molekülgeometrien. Wenn die quantenchemische Rechnung überhaupt einen brauchbaren Beitrag zur Chemie leisten will, sollen die berechneten Ergebnisse mit den experimentell ermittelten Ergebnissen annähernd gut übereinstimmen. Glücklicherweise ist das der Fall. Die Erfahrung zeigt in meisten Fällen, dass die quantenchemische Rechnung die Bindungslänge genauer als $0,05 \text{ \AA}$, den Bindungswinkel genauer als 5° und den dihedralen Winkel genauer als 10° verglichen mit den experimentellen Werten reproduzieren kann, und zwar schon auf SCF-Niveau. Einige Resultate deuten darauf hin, dass sich diese Fehlergrenze durch eine erweiterte CI-Rechnung verkleinern wird. Der Fehler beträgt in vielen Fällen weniger als $0,03 \text{ \AA}$ für die Bindungslänge und weniger als 2° für den Bindungswinkel.

Auf der Basis des qualitativen MO (Molekül-Orbital)-Bildes und aus den experimentellen Daten hat man eine modellmässige Untersuchung durchgeführt, um eine Gesetzmässigkeit zwischen der Zahl der Valenzelektronen und der Molekülgestalt (etwa linear oder gewinkelt, planar oder pyramidal usw.) zu finden. Die quantitative quantenchemische Rechnung ist jetzt imstande, auch solche halb-empirische Regeln (bekannt unter «Regel von Walsh») systematisch zu überprüfen [6].

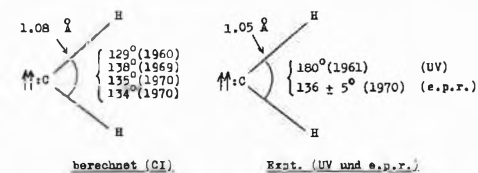
Die experimentelle Bestimmung der Molekülgeometrie ist in manchen Fällen auch nicht immer so eindeutig wie das nächste Beispiel zeigt.

Das Methylen-Radikal (CH_2) ist einer der wichtigsten Grundsteine in der organischen Chemie und es wird postuliert, dass dieses Radikal in verschiedenen organisch-chemischen Reaktionen sehr häufig als ein kurzlebiges Zwischenprodukt auftritt. Als solches hat es das Interesse sowohl der Molekülspektroskopiker als auch der Theoretiker geweckt. Die Abb. 3 zeigt den experimentellen Befund und die berechneten Ergebnisse für die Geometrie der zwei stabilsten Elektronenzustände des CH_2 -Radikals [7]. Die ultraviolett-spektroskopischen Untersuchungen haben klar gezeigt, dass der Grundzustand des CH_2 -Radikals ein Triplett-Zustand ist mit einer wahrscheinlich linearen Struktur (das war im Jahre 1961). Verschiedene quantenchemische Rechnungen haben inzwischen bestätigt, dass es sich in einem Triplett-Grundzustand befindet, dass die Struktur aber nicht linear, sondern gewinkelt ist. Somit bestand zwischen dem spektroskopischen Befund und den Rechenergebnissen eine Zeit lang eine klare Diskrepanz. Erst im Jahre 1970 hat man mit Hilfe der EPR-spektroskopischen Studien die Geometrie des

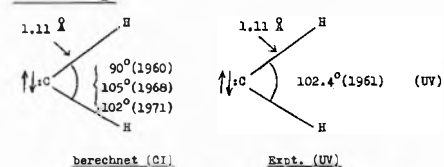
CH₂-Radikals im Grundzustand definitiv bestimmen können. Das Radikal ist gewinkelt mit einem Bindungswinkel von $136 \pm 5^\circ$.

GEOMETRIE VON CH₂

TRIPLETT (³H_g) (GRUNDZUSTAND)



SINGLETT (¹A₁)



TRIPLETT - SINGLETT

$$\Delta E = 9,2 \text{ kcal/Mol (CI, 1971)} \quad \Delta E = \begin{cases} 1,2 \text{ kcal/Mol (1970)} \\ 2,5 \text{ " " (1967)} \\ 8,0 \text{ " " (1972)} \end{cases}$$

Abb. 3: Das Methylene-Radikal

Zuerst wurde also die Geometrie des Methylene-Radikals durch quantenchemische Rechnungen bestimmt; erst später konnte diese Struktur experimentell bestätigt werden.

In bezug auf den Energieunterschied zwischen dem Triplett-Grundzustand und dem Singlett-Zustand existieren immer noch einige Diskrepanzen wie die Abb. 3 zeigt.

Wie der Fall des CH₂-Radikals zeigt, kann die quantenchemische Berechnung der Molekülgeometrie einen bedeutenden Beitrag leisten, besonders für solche Molekülsysteme, die experimentellen Untersuchungen schwer zugänglich sind, etwa für solche Systeme, die sehr kurzlebig sind, oder die sehr giftig oder sogar sehr explosiv sind.

Die chemische Bindungsenergie, die als Energieunterschied zwischen der molekularen Energie und der Summe der beteiligten Atomenergien definiert ist, kann auch mit der quantenchemischen Rechnung bestimmt werden. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass nur eine umfangreiche CI-Rechnung eine annähernd gute quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Bindungsenergien liefert. So kann z. B. eine SCF-Rechnung die Existenz von F₂ Molekülen nicht erkennen lassen oder die Stabilität der neuartigen Edelgasverbindungen wie die Xenon- oder Kryptonverbindungen nicht erklären. Wenn ein bislang unbekanntes Molekül auf dem SCF-Niveau stabil wäre, könnte man annehmen, dass das Molekül unter günstigeren experimentellen Bedingungen ohnehin existenzfähig ist. Definitive Voraussagen über die Stabilität können erst

durch eine umfangreiche CI-Rechnung quantitativ ermittelt werden.

Wie die Erfahrung zeigt, kann andererseits der Energieunterschied innerhalb eines Moleküls, der durch eine interne Bewegung des Moleküls zustande kommt, mit Hilfe der SCF-Rechnung quantitativ sehr gut berechnet werden. Die Energiebarriere, welche durch die behinderte interne Rotation oder Inversion oder durch die molekülinterne Protonenbewegung zustande kommt, ist eines der Beispiele.

Tabelle 1: Barriere für interne Rotation (kcal/Mol)

Moleküle	SCF	Expt.
CH ₃ -CH ₃	3,07 [8]	2,93
CH ₃ -CH ₂ F	2,60 [9]	3,33
CH ₃ -CH ₂ CH ₃	3,48 [10]	3,57
CH ₂ =CH ₂	63,7 [11]	65,0
CH ₃ -OH	1,08 [12]	1,07
CH ₃ -PH ₂	1,83 [13]	1,96
CH ₃ -NH ₂	2,02 [14]	1,98
CH ₂ =CH-NO ₂	6,02 [15]	4,83
CH ₃ -NO	1,05 [16]	1,10
CH ₃ -CHO	1,09 [17]	1,16
HO-OH	8,3 [18]	7,0 (trans)
	1,1 [18]	1,1 (cis)

In der Tabelle I sind einige Beispiele aus der SCF-Rechnung mit der experimentell meist aus der Mikrowellen-Spektroskopie ermittelten Rotationsbarriere verglichen worden. Die gute Übereinstimmung zwischen den beiden Werten ist unverkennbar sowohl für eine niedrige Barriere wie bei Methanol als auch für eine sehr hohe Barriere wie beim Äthylen-Molekül. Nicht nur die Energiebarriere, sondern auch die Änderung der gesamten potentiellen Energie durch die interne Bewegung kann quantenchemisch studiert werden. Die durch eine Rotation um die C-C-Achse entstandene Potentialkurve für das Glyoxal Molekül ist eines der Beispiele [19] (Abb. 4).

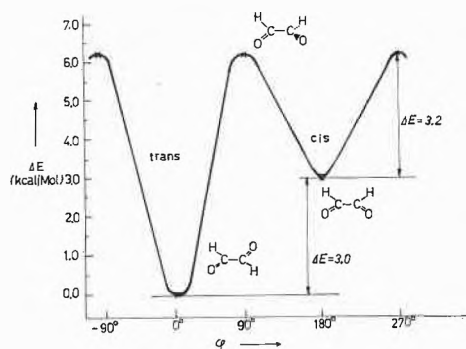


Abb. 4: Potentialkurve für das Glyoxal Molekül; Rotation um die C-C-Achse (φ)

In den folgenden Abbildungen sehen Sie die Flächen der potentiellen Energie, die durch eine simultane Bewegung der beiden OH-Gruppen entstanden sind und zwar bei Methandiol (CH₂[OH]₂) (Abb. 5) und bei

Äthylen-Glykol ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$) (Abb. 6) und schliesslich die Potentialfläche für eine simultane Rotation der CH_3 -Gruppe und die Inversion der NH_2 -Gruppe im Methylamin (CH_3NH_2) Molekül (Abb. 7).

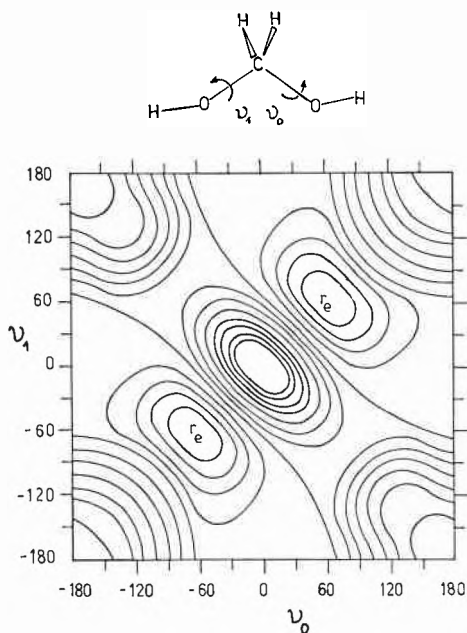


Abb. 5: Potentialfläche für das Methandiol-Molekül; Rotation um die beiden C—O-Achsen (ν_0 und ν_1)

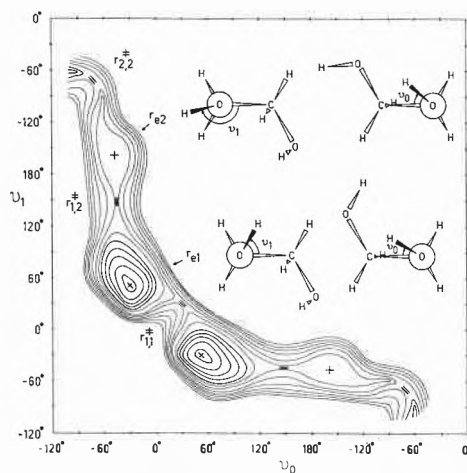


Abb. 6: Potentialfläche für das Glykol-Molekül; Rotation um die beiden C—O-Achsen (ν_0 und ν_1)

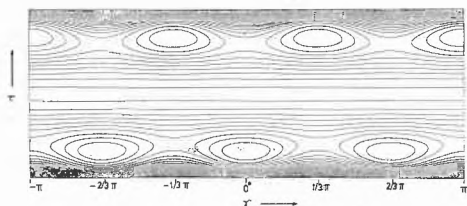


Abb. 7: Potentialfläche für das Methylamin-Molekül (CH_3-NH_2); Rotation um die C—N-Achse (γ) und Inversion der NH_2 -Gruppe um τ

Die Abb. 5 betrifft das Methandiol Molekül [20]. Die mit r_e bezeichneten Punkte entsprechen der Gleichgewichtsgeometrie, also der r_e -Struktur dieses Moleküls. Das Methandiol-Molekül ist experimentell noch nicht im Gaszustand identifiziert. Versuche sind im Gange, etwa aus der Reaktion von Formaldehyd mit Wasser in der Gasphase dieses Molekül herzustellen.

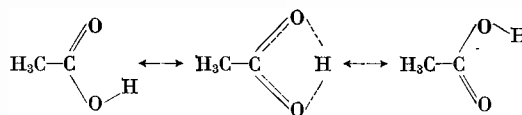
Die Abb. 6 betrifft das Äthylen-Glykol-Molekül [21]. Die zwei Gleichgewichtsgeometrien von verschiedener Energie, die mit r_{e1} und r_{e2} bezeichnet sind, werden durch die mit r_{11} , r_{22} und r_{12} bezeichneten Energiepässe getrennt. Die mit r_{e1} bezeichnete Geometrie entspricht der stabileren Form. Die entsprechenden Molekülgeometrien sind mit Hilfe eines Molekülmodells anschaulich dargestellt. Die beiden Moleküle, Methandiol und Äthylen-Glykol, sind als strukturelle Bestandteile in verschiedenen biologischen Molekülen, insbesondere für die Zuckerchemie von Bedeutung.

Die Fläche der potentiellen Energie für eine simultane Rotation der CH_3 -Gruppe und der Inversion der NH_2 -Gruppe in Methylamin ist in Abb. 7 dargestellt [22]. Diese simultane molekülinterne Bewegung ist insbesondere bei mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen von Interesse. Sowohl bei Methylamin als auch bei Methandiol und Glykol, stellen wir aus den Energiefläche-Diagrammen fest, dass die zwei internen Bewegungen nicht voneinander unabhängig, sondern miteinander gekoppelt sind.

Als ein weiteres Beispiel von Interesse möchte ich noch die intramolekulare Protonenbewegung erwähnen.

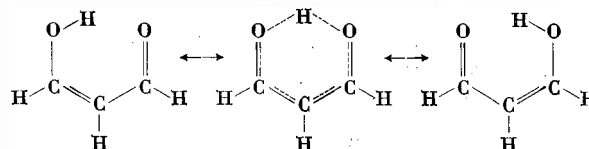
Die Moleküle Essigsäure und Malondialdehyd sind zwei solche Fälle. Die SCF-Rechnung zeigt, dass das Proton-Tunnelling in Essigsäure viel schwieriger ist als in Malondialdehyd, da die berechnete Energiebarriere in Essigsäure erheblich höher liegt. Die Energiebarriere beträgt ca. 96,7 kcal/Mol in Essigsäure [23], aber nur ca. 11,5 kcal/Mol in Malondialdehyd [24] (Abb. 8). Die quantenchemische Rechnung kann somit zur Klärung der umstrittenen Proton-Tunnelling-Hypothese für die Deutung der Infrarotspektren von Essigsäure etwas beitragen.

Essigsäure



Doppelminimum Potential $\Delta E = 96,7 \text{ kcal/Mol}$ (nach [23])

Malondialdehyd



Doppelminimum Potential $\Delta E = 11,5 \text{ kcal/Mol}$ (nach [24])

Abb. 8: Proton-Tunnelling im Essigsäure und Malondialdehyd

Die Elektronenladungsverteilung ist ein brauchbares Hilfsmittel und kann am besten auch mit Hilfe der Computergraphik studiert werden. Die Abb. 9 zeigt die

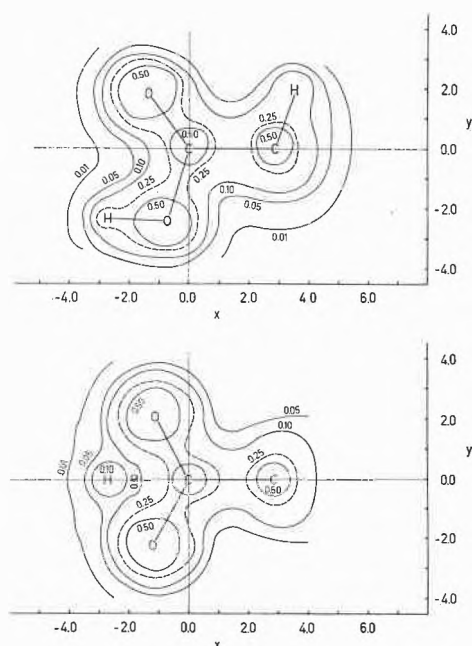


Abb. 9: Ladungsdichte von Essigsäure; das obere Bild entspricht der Gleichgewichtsgeometrie und das untere entspricht dem Übergangszustand

Elektronen-Dichte-Diagramme für Essigsäure [23]. Das obere Bild entspricht der Gleichgewichtsgeometrie, während das untere den Übergangszustand zeigt, also die Geometrie auf dem Gipfel der Potentialkurve. Es ist zu bemerken, dass das Proton im Übergangszustand von einem Dichteminimum umgeben ist. Dies ist verantwortlich für eine sehr hohe Tunnelling-Barriere. Die Änderung in der Ladungsdichteverteilung durch die interne Rotation kann ähnlich studiert werden [25]. Bis jetzt haben wir nur den elektronischen Grundzustand diskutiert. Die quantenchemische Rechnung kann aber genau so einen bedeutenden Beitrag zum Studium der elektronischen Struktur in den elektronisch angeregten Zuständen leisten; beispielsweise zur Bestimmung der Molekülgeometrie und der physikalischen und chemischen Eigenschaften der angeregten Zustände, welche häufig experimentell schwer zugänglich sind. In diesem Zusammenhang möchte ich zwei Beispiele zeigen, nämlich die Berechnung der elektronischen Anregungsenergie und des Ionisierungspotentials.

In der Tabelle 2 sind die Rechenergebnisse für die erste sichtbare- oder ultraviolette Bande in diversen Molekülen zusammengestellt, die jeweils aus einer umfangreichen CI-Rechnung bestimmt worden sind. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten kann als sehr befriedigend bezeichnet werden. Die Bestimmung der Anregungsenergie ist von Bedeutung, da die relative Energielage der verschiedenen angeregten Zu-

stände für die Interpretation diverser photochemischer Mechanismen wie Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Lumineszenz, strahlungslose Übergänge usw. eine grosse Rolle spielt. Die rein experimentelle Deutung ist oft sehr schwierig und nicht immer eindeutig.

Tabelle 2: Die erste ($n \rightarrow \pi^*$)¹ Bande (eV)

Moleküle	CI	Expt.
HCHO	3,98 [26]	3,8
CH ₃ CHO	4,27 [26]	4,28
NH ₂ CHO	5,52 [26]	5,66
HOCHO	5,46 [26]	5,64
FCHO	5,58 [26]	5,68
CH ₃ NO	2,17 [27]	1,75–2,05
CH ₂ =CHNO ₂	4,42 [28]	4,20
(NH ₂) ₂ CO (Harnstoff)	7,42 [29]	7,20
C ₄ N ₂ H ₄ (Pyrazin)	4,22 [30]	3,8–4,3
C ₂ N ₄ H ₄ (s-Tetrazin)	2,80 [31]	2,2–2,7

Ähnlich wird das experimentelle Ionisierungspotential, das man aus der Photoelektronen-Spektroskopie gewinnen kann, mit Hilfe der quantenchemischen Rechnung gedeutet, wie es die Tabelle 3 für das Wassermolekül zeigt. Es zeigt sich, dass man mit Hilfe einer erweiterten Rechnung wie CI, eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielen kann [32].

Tabelle 3: Theoretische und experimentelle Ionisierungspotentiale (eV) (nach [32])

H ₂ O	(1 a ₁) ² (2 a ₁) ² (1 b ₂) ² (3 a ₁) ² (1 b ₁) ² (elektronische Konfiguration)	¹ A ₁ (Zustand)		
ion.	Zustand	SCF	CI	Expt.
Orbital	H ₂ O ⁺	(-ε _i)	(direkt)	(P.E.)
1 a ₁	² A ₁	559,5	539,6	539,7
2 a ₁	² A ₁	36,77	32,25	32,19
1 b ₂	² B ₂	19,50	18,73	18,55
3 a ₁	² A ₁	15,50	14,54	14,73
1 b ₁	² B ₁	13,86	12,34	12,61

Eines der wichtigsten Probleme in der Chemie ist die Interpretation der chemischen Reaktivität mit Hilfe der Molekülstruktur. Das Problem ist deshalb auch in der Quantenchemie von primärem Interesse.

Die Berechnung der Energie von Atom- oder Molekül-aggrenaten als Funktion der Lage im dreidimensionalen Raum soll die hier gegebenen Möglichkeiten aufzeigen. Durch die Rechnung kann man nicht nur den optimalen Reaktionsweg einer chemischen Reaktion voraussagen, sondern auch jegliche Änderung der Geometrie des beteiligten Moleküls während des Reaktionsvorganges genau verfolgen. Diese Information ist nicht ohne weiteres aus dem Experiment erhältlich. Da jeder Punkt entlang des Reaktionsweges durch Energieminimierung bezüglich der Molekülgeometrie gefunden werden soll, ist diese Art von Rechnung im allgemeinen sehr aufwendig. Deswegen sind solche Rechnungen heute erst für Moleküle der Klasse 1 oder von einem Teil der Klasse 2 in unserer Klassifizierung, d. h.

für kleine Moleküle oder für einen Teil der mittelgrossen Moleküle zugänglich.

Hingegen sind die Reaktionswärmen relativ einfach, d.h. mit geringen Rechenkosten berechnet worden, da nur die Energiedifferenzen zwischen den Edukten und den Produkten von Bedeutung sind. Sogar die SCF-Rechnung führt für gewisse Gasphasenreaktionen zu einer guten Übereinstimmung mit den thermochemisch ermittelten Reaktionswärmen [33–35].

In den nächsten Abbildungen zeige ich zwei Beispiele. Das Methylenperoxid (CH_2O_2) ist von Bedeutung im Zusammenhang mit der chemischen Reaktion zwischen Äthylen ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) und Ozon (O_3), die unter anderem für das Studium der Entstehung extremer Luftverschmutzung (nämlich photosmog) eine sehr wichtige Rolle spielt. Mit Hilfe neuer spektroskopischer Techniken wird diese Reaktion in grossem Umfang studiert, als ein Beitrag zur Umweltschutzforschung. Als eines der Zwischenprodukte dieser Reaktion wurde das Methylenperoxid oft postuliert, und zwar in einer offenen Form als Zwitterion (Abb. 10, oben links).

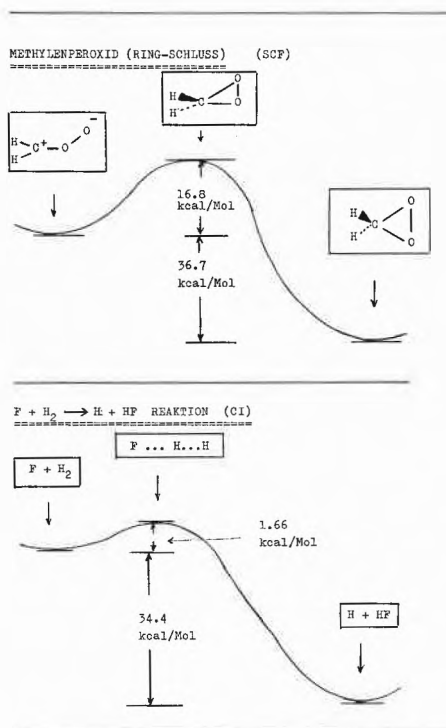


Abb. 10: Ringschlussreaktion in Methylenperoxid (oben) (nach [36]) und die Reaktion $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HF}$ (unten) (nach [37])

Mittels quantenchemischer Rechnung konnte man den Weg einer Ringschlussreaktion dieses intermediären Moleküls vorschreiben [36]. Es zeigt sich, dass die geschlossene Form energetisch stabiler ist als das offene Zwitterion, und zwar um 36,7 kcal/Mol auf dem SCF-Niveau der Rechnung. Ein Übergangszustand (Abb. 10, oben Mitte) kann postuliert werden, und die Aktivierungsenergie, d.h. der Energieunterschied zwischen dem Zwitterion und dem Übergangszustand in

dieser Ringschlussreaktion kann berechnet werden. Er beträgt in unserer Rechnung um 16,8 kcal/Mol.

Ein weiteres Beispiel ist die Reaktion $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HF}$, die für die chemische Laserspektroskopie von Bedeutung ist. Die quantenchemische Rechnung [37] stellte fest, dass diese Reaktion linear verläuft und dass die Reaktion exotherm ist mit einer Reaktionswärme von 34,4 kcal/Mol. Die Geometrie des Übergangszustandes, $\text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{H}$, wie auch die Aktivierungsenergie von 1,66 kcal/Mol können berechnet werden (Abb. 10, unten).

Die aus der Energieminimierung bestimmte Molekülwellenfunktion (SCF- oder CI-Wellenfunktion) kann für die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften und spektroskopischen Konstanten von Molekülen, wie Dipolmoment, Quadrupolmoment, Kern-Quadrupol-Kopplungskonstante und Schwingungs- oder Rotationskonstante usw. benützt werden. Die physikalischen Eigenschaften sind im allgemeinen als Erwartungswert der entsprechenden Operatoren aus der Wellenfunktion unmittelbar erhältlich. Der Vergleich zwischen den berechneten und den experimentellen Werten dient somit als ein weiteres Kriterium für die Güte der aus der Energieminimierung gewonnenen Wellenfunktion.

Tabelle 4: Theoretische und experimentelle Dipolmomente (Debye)

Moleküle	SCF	Expt.
BH_3CO	1,850 [38]	1,785
HCOOH	1,638 [26]	1,41
CH_3COOH	1,633 [23]	1,595
$\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$	4,429 [15]	3,70
NH_2CN	4,625 [39]	4,30
CH_3CN	4,410 [40]	3,97
CH_3NC	4,178 [40]	3,83
$\text{CHO}=\text{O}=\text{CHO}$ (Ameisensäure Anhydrid)	2,274 [41]	1,70
$\text{CH}_2\text{O}_3\text{CH}_2$ (Sekundäre Ozonid)	1,286 [42]	1,09
$\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ (Pyrazol)	2,78 [43]	2,214
$\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ (Imidazol)	4,50 [43]	3,8

Tabelle 5: Theoretische und experimentelle Kern-Quadrupol-Kopplungskonstante (eQq) für ^{14}N (MHz)

Moleküle	SCF	Expt.
$\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$	-1,11 [15]	-1,25
$\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ (Pyrazol)	-3,600 [44]	-3,02
	-4,405 [44]	-4,48
$\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ (Imidazol)	-3,020 [44]	-2,573
	-4,252 [44]	-4,03
C_5NH_5 (Pyridin)	-7,13 [45]	-5,44
$\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ (Pyrazin)	-7,34 [45]	-5,79

Als Beispiel werden die elektrischen Dipolmomente (Tabelle 4) und die Kern-Quadrupol-Kopplungskonstanten (Tabelle 5) für einige Moleküle aus SCF-Rechnungen mit einheitlicher Grösse des Basisfunktionensatzes mit den experimentellen Werten vergli-

chen. Die behandelten Moleküle stammen hauptsächlich aus der Klasse 2 in unserer Klassifizierung; es sind also mittelgrosse Moleküle.

Wie die Erfahrung zeigt, kann eine SCF-Rechnung sogar mit einer bescheidenen Grösse des Basisfunktionensatzes einige Moleküleigenschaften wie das elektrische Dipolmoment und die Kern-Quadrupol-Kopplungskonstante mit einer Fehlergrenze kleiner als 20% berechnen. Bessere Resultate erhält man durch die Vergrößerung des Basisfunktionensatzes und durch die Einführung der Konfigurationswechselwirkung [26, 46, 47].

Einige quantenchemische Rechnungen sind auch für die fundamentalen biologischen Moleküle, also meist für Moleküle der Klasse 3 in unserer Klassifizierung, durchgeführt worden, so z.B. für Purine, Pyrimidine, Aminosäuren und Peptide, energiereiche Phosphate, metallorganische Verbindungen usw. [48]. Diese Rechnungen sind heute ausschliesslich auf das SCF-Niveau beschränkt. Die Rechnungen über die biologischen Moleküle dienen nicht nur als ein brauchbares Hilfsmittel für das Studium von Konformationen, der elektronischen Ladungsverteilungen, der chemischen Reaktivitäten etwa mit Hilfe der isopotentiellen Diagramme [49], sondern auch für das Verständnis von Struktur und Eigenschaften von grossen Polymeren, Coenzymen, Steroiden, Vitaminen, der Wirkung der Drogen usw.

In diesem Zusammenhang wurde die intermolekulare Wechselwirkung insbesondere für solche Systeme mit einfachen oder mehrfachen Wasserstoffbrücken, wie auch die Wechselwirkung zwischen Metallionen und Wasserpolymeren ausführlich studiert [50].

5. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend kann man als bedeutende Anwendungsbereiche der quantenchemischen Rechnungen folgende aufzählen:

- Chemische Bindungsenergie
- Geometrie, Struktur von Molekülen
- Barriere für interne Rotation und Inversion
- Energie-Hyperfläche
- Ladungsverteilung in Molekülen
- Physikalisch-chemische Eigenschaften und spektroskopische Konstanten
- Stossvorgänge zwischen Atomen und Molekülen; chemische Reaktion in der Gas-Phase
- Intermolekulare Wechselwirkung
- Elektronenanregung, Ionisierung

In diesem Referat habe ich nur einige Beispiele aus diesen Anwendungsbereichen andeutungsweise diskutieren können. Die quantenchemische Rechnung kann ferner einen bedeutenden Beitrag leisten etwa zur

- Astrophysik
- Quantenbiologie und Quantenpharmakologie und
- Festkörperphysik.

Eines der wichtigsten Verdienste der Quantenchemie besteht auch darin, dass sie den Kolben-Chemikern, den Spektroskopikern und den Theoretikern eine gemeinsame Sprache geliefert hat. Etwa die MO (Molekül-Orbital)-Sprache ermöglicht es ihnen, ihre Probleme auf einen gemeinsamen Nenner zu bringen, so dass die Kommunikation unter ihnen wesentlich erleichtert wird. Die traditionelle chemische Sprache wird mit der physikalisch besser fundierten MO-Sprache reinterpretiert, welche durch die numerische Rechnung quantitative Bedeutung gewinnt. Beispielsweise dient das lokalisierte Molekül-Orbital [51] als eine solche Brücke zwischen der chemischen Intuition und der molekularen Quantenmechanik.

Dieser chemikalienfreie Forschungsbereich liefert ohne Zweifel als vielversprechende Hilfsmittel für unser Verständnis der Molekülstruktur, Moleküleigenschaften, Wechselwirkungen, Reaktionen usw., kurz, er vertieft unser Verständnis der vielfältigen chemischen Phänomene.

Resultate aus quantenchemischen Rechnungen sollen wenigstens zum Vergleich mit den vorhandenen experimentellen Werten oder, besser noch, zur Voraussage des Experimentes, dienen; erweiterte Experimente können auch zur Bestätigung von Rechnungen herangezogen werden.

Weitere Fortschritte der Rechenmethoden und der Computertechnik lassen hoffen, dass sich diese theoretische Forschungsrichtung zu einer Alternative zur experimentellen chemischen Forschung entwickelt. Bis dahin bleibt die Computerchemie ein unentbehrliches Hilfsmittel für die moderne chemische Forschung.

Ich danke den Herren Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Dr. J. Sunkel, H. Frey, W. Gans und P. Felder für die Durchsicht des Manuskriptes und viele wertvolle Diskussionen.

Literatur

- 1 C. C. J. Roothaan: Rev. Mod. Phys. 23 (1951) 69; 32 (1960), 179;
- R. K. Nesbet: Proc. Roy. Soc. Ser. A 230 (1955) 312.
- 2 E. Clementi, C. C. J. Roothaan und M. Yoshimine: Phys. Rev. 127 (1962) 1618;
- E. Clementi und D. L. Raimondi: J. Chem. Phys. 38 (1963) 2686;
- E. Clementi: *ibid.*, 40 (1964) 1944.
- 3 H. Preuss: Z. Naturforsch. 11 (1956) 823;
- S. Huzinaga: J. Chem. Phys. 42 (1965) 1293;
- J. L. Whitten, *ibid.*, 44 (1966) 359.
- 4 Die Zahl der Ein-Elektron-Integrale beträgt genau $3p = 3n(n+1)/2$ und die Zahl der Zwei-Elektronen-Integrale $q = p(p+1)/2$, wenn n die Zahl der Basisfunktionen ist.
- 5 Eine ähnliche Klassifizierung gibt J. Hinze: Ann. Rev. Chem. Phys. 213 (1974);
- siehe ferner, E. R. Davidson: Energy, Structure and Reactivity, Proc. of the 1972 Boulder Summer Research Conf. on Theoret. Chem., D. W. Smith und W. B. McRae, John Wiley & Sons, 179 (1973).
- 6 R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff: Chem. Rev. 74 (1974) 127.
- 7 J. F. Harrison: Accounts of Chem. Res. 7 (1974) 378.
- 8 A. Veillard: Theoret. chim. Acta 18 (1970) 21.
- 9 D. T. Clark und D. M. J. Lilley: Chem. Commun. (1970) 603.

- 10 *J. R. Hoyland*: J. Chem. Phys. 49 (1968) 1908;
L. Radom und *J. Pople*: J. Amer. Chem. Soc. 92 (1970) 4786.
- 11 *R. J. Buenker*, *S. Peyerimhoff* und *H. L. Hsu*: Chem. Phys. Letters 11 (1971) 65.
- 12 *E. Taillandier*, *T. B. Lakdar* und *D.-J. David*: Mol. Phys. 30 (1975) 1427.
- 13 *I. Absar* und *J. R. Van Walzer*: Chem. Commun. (1971) 611.
- 14 *L. Pedersen* und *K. Morokuma*: J. Chem. Phys. 46 (1967) 3941.
- 15 *T.-K. Ha*: J. Mol. Struct. 21 (1974) 311.
- 16 *P. A. Kollman* und *L. C. Allen*: Chem. Phys. Letters 5 (1970) 75.
- 17 *R. B. Davidson* und *L. C. Allen*: J. Chem. Phys. 54 (1971) 2828.
- 18 *T. H. Dunning* und *N. W. Winter*: Chem. Phys. Letters 11 (1971) 194.
- 19 *T.-K. Ha*: J. Mol. Struct. 12 (1972) 171.
- 20 *T.-K. Ha*, *P. Felder* und *Hs. H. Günthard*: Publikation in Vorbereitung (1976);
siehe ferner, *G. A. Jeffrey*, *J. Pople* und *L. Radom*: Carbohyd. Res. 25 (1972) 117.
- 21 *T.-K. Ha*, *H. Frei*, *R. Meyer* und *Hs. H. Günthard*: Theoret. chim. Acta 34 (1974) 277.
- 22 *T.-K. Ha*, *E. Mathier* und *Hs. H. Günthard*: Publikation in Vorbereitung (1976).
- 23 *R. Meyer*, *T.-K. Ha*, *H. Frei* und *Hs. H. Günthard*: Chem. Phys. 9 (1975) 393.
- 24 *G. Karlström*, *H. Wennerström*, *B. Jönsson*, *S. Forsen*, *J. Almlöf* und *B. Roos*: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 4188.
- 25 Siehe z. B. *J. R. Van Walzer* und *I. Absar*: Electron Densities in Molecules and Molecular Orbitals, Academic Press (1975).
- 26 *T.-K. Ha* und *L. Keller*: J. Mol. Struct. 27 (1975) 225;
L. Keller: Diplomarbeit, ETH Zürich (1974).
- 27 *T.-K. Ha* und *U. Wild*: Chem. Phys. 4 (1974) 300.
- 28 *T.-K. Ha*: Mol. Phys. 27 (1974) 753.
- 29 *S. T. Elbert* und *E. R. Davidson*: Int. J. Quantum Chem. 8 (1974) 857.
- 30 *M. Hackmeyer* und *J. L. Whitten*: J. Chem. Phys. 54 (1971) 3739.
- 31 *T.-K. Ha*: Mol. Phys. 29 (1975) 1829;
T.-K. Ha: Habilitationsschrift, ETH Zürich (1974).
- 32 *W. Meyer*: Int. J. Quantum Chem. 5S (1971) 341.
- 33 *L. C. Snyder*: J. Chem. Phys. 46 (1967) 3602.
- 34 *L. C. Snyder*: J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 2189.
- 35 *H. Kühne*, *S. Vaccani*, *T.-K. Ha*, *A. Bauder* und *Hs. H. Günthard*: Chem. Phys. Letters, 38 (1976) 449.
- 36 *T. K. Ha*, *H. Kühne*, *S. Vaccani* und *Hs. H. Günthard*: Chem. Phys. Letters 24 (1974) 172;
siehe ferner, *W. R. Wadt* und *W. A. Goddard III*: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 3004.
- 37 *C. F. Bender*, *S. V. O'Neal*, *P. K. Pearson* und *H. F. Schaefer III*: Science 176 (1972) 1412.
- 38 *T.-K. Ha*: J. Mol. Struct. 30 (1976) 103.
- 39 *A. Attanasio*, *Hs. H. Günthard* und *T.-K. Ha*: Mol. Phys. 24 (1972) 215.
- 40 *T.-K. Ha*: J. Mol. Struct. 11 (1972) 185.
- 41 *T.-K. Ha*, *S. Vaccani*, *H. Kühne*, *A. Bauder* und *Hs. H. Günthard*: Publikation in Vorbereitung (1976).
- 42 *T.-K. Ha*: Publikation in Vorbereitung (1976).
- 43 *T.-K. Ha*: Publikation in Vorbereitung (1976).
- 44 *T.-K. Ha*: Chem. Phys. Letters 37 (1976) 315.
- 45 *T.-K. Ha* und *C. T. O'Konski*: Int. J. Quantum Chem. 7 (1973) 609.
- 46 *F. Grimaldi*, *A. Lecourt* und *C. Moser*: Int. J. Quantum Chem. 1S (1967) 153.
- 47 *R. E. Kari* und *I. G. Csizmadia*: Theoret. chim. Acta 22 (1971) 1.
- 48 *A. Pullman*: Fortschritte d. Chem. Forsch. 31 (1972) 45.
- 49 *R. Bonaccorsi*, *E. Scrocco* und *J. Tomasi*: J. Chem. Phys. 52 (1970) 5270.
- 50 *H. Kistenmacher*, *G. C. Lie*, *H. Popkie* und *E. Clementi*: J. Chem. Phys. 61 (1974) 546.
- 51 *W. England*, *L. S. Salman* und *K. Ruedenberg*: Fortschritte d. Chem. Forsch. 23 (1971) 31.