

# Theoretische Chemie 2000

**Quantenchemische Rechnungen werden immer mehr zum Routinewerkzeug der modernen**

**Chemie: Wenn ein Einkonfigurationsfall vorliegt, ist „chemische“ Genauigkeit fast schon**

**Standard, und auch die für große Moleküle mittlerweile erreichbare Genauigkeit ist**

**beachtlich. Relativistische quantenchemische Verfahren schließlich ermöglichen**

**Untersuchungen von Molekülen mit Atomen beliebiger Ordnungszahl.**

## Quantenchemie mit hoher Genauigkeit

Auch in jüngster Zeit sind wieder Fortschritte bei der Verbesserung der Genauigkeit quantenchemischer Rechnungen zu verzeichnen. In den Fällen, in denen eine einzelne Konfiguration die exakte Wellenfunktion dominiert, erreichen Coupled-cluster-Rechnungen (evtl. nach halbempirischer Korrektur der verbleibenden Fehler) eine beachtliche „chemische Genauigkeit“ von besser als  $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Bei Rechenmethoden mit Mehrkonfigurations-Referenzfunktionen läßt der Durchbruch noch weiterhin auf sich warten. Um theoretische und experimentelle Daten direkt vergleichen zu können, muß man in den theoretischen Rechnungen den Einfluß der molekularen Schwingungen berücksichtigen. Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen werden in an dieser Stelle nicht besprochen, weil hierzu im letzten Jahr in dieser Zeitschrift ein Trendbericht (von Arne Lüchow) erschien.

### Wie genau ist „genau“?

In der Quantenchemie hat es sich im Zusammenhang mit thermochemischen Daten wie Bindungsenergien eingebürgert, von „chemischer Genauigkeit“ zu reden, falls diese besser als  $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ist. Dies ist die Größenordnung der thermischen Energie ( $R\cdot T$ ) bei Raumtemperatur, und diese Genauigkeit wird für viele thermochemische Anwendungen als ausreichend empfunden. Von „spektroskopischer Genauigkeit“ spricht man bei Fehlern  $< 0,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ). Spektroskopische Genauigkeit erreicht man in quantenchemischen Rechnungen oft nur mit speziellen Methoden. Aber auch bei solchen Rechnungen profitiert die Quantenchemie von einer halbwegs systematischen Fehlerkompensation. Es ist nämlich überaus schwierig, die nichtrelativistische elektronische Schrödinger-Gleichung so genau zu lösen, daß der absolute Fehler der berechneten Energie kleiner als die angestrebte Genauigkeit (z. B.  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) ist. Dies ist nur für sehr kleine Moleküle möglich, und die Rechnungen in diesem Genauigkeitsbereich konzentrieren sich auf das  $\text{H}_3^+$ -Molekülion und das Heliumdimer  $\text{He}_2$ .

### Spektroskopische Genauigkeit mit speziellen Methoden

Ziel der Rechnungen am  $\text{H}_3^+$  ist es, Energien von Schwingungs-Rotations-Zuständen so genau zu berechnen, daß eine eindeutige Zuordnung experimentell gefundener Anregungsenergien möglich ist.<sup>1)</sup> Grundlage einer solchen Berechnung<sup>2)</sup> ist eine sehr genaue Potentialfläche. Für Molekülgeometrien in der Nähe der Gleichgewichtslage ist die Fläche von Cencek et. al.<sup>3)</sup> mit einem Fehler von  $< 0,02 \text{ cm}^{-1}$  das Maß aller Dinge, allerdings kann man sie nur zur Berechnung niedrig liegender vibronischer Zustände verwenden. Zustände mit Energien nahe am Dissoziationslimit erfordern eine globale Potentialfläche, die für alle Kerngeometrien eine hohe Genauigkeit aufweist. Die Arbeiten von Cencek sind daher erweitert worden.<sup>4)</sup> Zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung wird in diesen Rechnungen der interelektronische Abstand explizit als Koordinate verwendet („explizit korrelierte“ Wellenfunktionen). Dies ist notwendig, um die elektronische Wellenfunktion auch für den Fall richtig zu beschreiben, daß sich zwei Elektronen sehr nahe kommen. Mit konventionellen Methoden berechnete Wellenfunktionen können dies nicht, und eine so berechnete globale Potentialfläche des  $\text{H}_3^+$ -Ions<sup>5)</sup> ist daher weniger genau. Das  $\text{H}_3^+$ -Ion kann weitere Wasserstoffmoleküle binden, der nächste Schritt in dieser Reihe ist das  $\text{H}_5^+$ , welches von Müller und Kutzelnigg mit recht genauen explizit korrelierten Coupled-cluster-Rechnungen untersucht worden ist.<sup>6)</sup>

Das Helium-Dimer  $\text{He}_2$  ist ein (allein durch Dispersionswechselwirkung) äußerst schwach gebundenes Molekül. Es hat sich in der letzten Dekade zu einer Art Meßlatte entwickelt, an der quantenchemische Rechenverfahren ihre Genauigkeit demonstrieren. Aus theoretischer Sicht besteht – in Übereinstimmung mit dem Experiment – Einigkeit über den

Gleichgewichtsabstand ( $R_e$ ) und die Tiefe des Potentialtopfes  $D_e$ .<sup>7-10</sup> Es gibt nur einen einzigen (gebundenen) vibronischen Zustand, wobei  $D_0$  sehr klein (etwa  $10^{-4} D_e$ ) ist. Die Schwingungswellenfunktion weist daher eine enorme Ausdehnung auf, und ihre Erwartungswerte wie  $D_0$  oder  $\langle R \rangle$  reagieren sehr empfindlich auf kleinste Störungen der Potentialfläche, auch solche, die teilweise unterhalb der numerischen Stabilität quantenchemischer Rechnungen liegen.<sup>7</sup> Daher kann es passieren, daß auch recht gute Potentialkurven keinen gebundenen (Schwingungs-) Zustand mehr aufweisen. Auch elektrische Eigenschaften des Heliumdimers wie die Dipol-Polarisierbarkeit<sup>11</sup> und das Quadrupolmoment<sup>12</sup> sind ebenfalls mit hoher Genauigkeit berechnet worden. Aus der Vielzahl weiterer genauer Rechnungen an kleinen Systemen seien noch die Arbeit von Kinghorn und Adamowicz<sup>13</sup> erwähnt, in der das Wasserstoffmolekül sowie seine Isotopomere ohne den sonst üblichen Rückgriff auf die Born-Oppenheimer-Näherung behandelt werden. Eher im Bereich der Atomphysik als in der Quantenchemie anzusiedeln sind hochgenaue Atomrechnungen, z. B. am Heliumatom (und  $H_2^+$ -Molekülion)<sup>14</sup> und am Lithiumatom.<sup>15</sup> Im letzten Fall kann man durch den Vergleich zwischen genauen Rechnungen und dem Experiment Informationen über den Radius des Atomkerns gewinnen.

## Chemische Genauigkeit mit Coupled-cluster-Rechnungen

Kann man Dissoziationsenergien typischer chemischer Bindungen in Molekülen mit wesentlich mehr als zehn Elektronen halbwegs zuverlässig in „chemischer Genauigkeit“ berechnen? Man kann, und T. H. Dunning hat die Entwicklung auf diesem Gebiet in einer lesenswerten und auch für Nichtspezialisten verständlichen Übersicht<sup>16</sup> skizziert. Notwendig sind Coupled-cluster-Rechnungen mit Dreifachanregungen, deren Beitrag aber störungstheoretisch abgeschätzt werden kann (CCSD(T)-Methode). Man muß mehrere Rechnungen mit einer systematischen Sequenz immer besserer Basissätze durchführen und schließlich zum Basissatz-Limit extrapolieren. Mit explizit korrelierten Varianten dieser Rechnungen kann man das Basissatzlimit praktisch erreichen;<sup>17</sup> solche Ergebnisse leisten dann gute Dienste bei der Untersuchung derartiger Extrapolationen.<sup>18</sup>

Für hohe Genauigkeiten muß man ebenfalls die Korrelation der Rumpfelektronen berücksichtigen, was spezielle Basissätze mit steilen Polarisationsfunktionen erfordert. Ein standardisiertes Verfahren („Weizmann-2-Theorie“) ist vorgeschlagen worden,<sup>19</sup> allerdings ist die explizite Berücksichtigung der Rumpfkorrelation so aufwendig, daß auch semiempirische Abschätzungen dieses Beitrags (anhand von leicht zu berechnenden Größen wie Bindungsordnungen)<sup>20</sup> diskutiert wurden. Der Einfluß der Rumpfkorrelation auf Bindungsenergien und Enthalpien ausgewählter chemischer Reaktionen wurde von Bak et. al.<sup>21</sup> in sorgfältigen Rechnungen untersucht. Die Rumpfkorrelation erhöht im allgemeinen die Atomisierungsenergien. Ihr Beitrag zur Atomisierungsenergie eines einfachen Moleküls wie Methan beträgt mehr als 5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und ist damit größer als die gewünschte („chemische“) Genauigkeit.

Coupled-cluster-Rechnungen jenseits von Dreifachanregungen sowie Full-CI-Rechnungen (CI = configuration interaction) wurden im Jahr 2000 zwar vorgestellt, die Qualität der dabei verwendeten Basissätze reicht aber noch nicht aus, um von Rechnungen hoher Genauigkeit zu sprechen. Solche Rechnungen dienen daher eher zur numerisch-experimentellen Untersuchung der quantenchemischen Methoden selbst.

## Extrapolationsmethoden

Leider sind für viele Anwendungen CCSD(T)-Rechnungen mit großen Basissätzen (wie beispielsweise cc-V5Z) immer noch viel zu aufwendig, und daher wurden Rezepte vorgeschlagen, um anhand von mehreren, aber weniger aufwendigen Rechnungen zum gewünschten Ergebnis extrapolieren zu können. Die Einsparungen werden dadurch erreicht, daß die Rechnungen mit der „besten“ Methode (CCSD(T) oder QCISD(T)) nur mit moderaten Basissätzen durchgeführt werden und die Basissatz-Abhängigkeit an weniger aufwendigen Korrelationsrechnungen untersucht wird.<sup>18,22,23</sup> Gegebenenfalls kommt noch eine empirische Korrektur dazu, die an experimentelle Daten angepaßt wird. Es hat im übrigen erstaunliche Mühe bereitet, einen halbwegs vielseitigen Satz genauer experimenteller thermochemischer Daten zusammenzustellen. Dieser „G2-Datensatz“, der für die Validierung quantenchemischer Rechenmethoden sehr wichtig geworden ist, ist in diesem Jahr noch einmal erheblich erweitert worden.<sup>24</sup> Kleine organische Moleküle sind in diesem Datensatz viel zu stark vertreten, und es findet sich dort beispielsweise keine einzige Übergangsmetallverbindung. Hier wird von seiten der Theorie seit langem das Fehlen genauer experimenteller thermochemischer Daten beklagt.

## Multireferenz-Verfahren

Coupled-cluster-Methoden können nur dann eine so hohe Genauigkeit erreichen, wenn die exakte Wellenfunktion von einer einzigen Konfiguration dominiert wird (Ein-Referenz-Fall). Dies ist zwar bei Atomen fast immer und bei Molekülen an ihren Gleichgewichtsgeometrien oft der Fall, bei  $C_2$  oder CN beispielsweise gibt es aber einen signifikanten Beitrag weiterer Elektronenkonfigurationen, und das führt dazu, daß sich die Genauigkeit von Coupled-cluster • -• Rechnungen

reduziert.<sup>25)</sup> Streckt man kovalente chemische Bindungen bis zur Dissoziation, so bricht die Einkonfigurations-Näherung zusammen. Zur Berechnung von Potentialflächen, die in der theoretischen Behandlung reaktiver Streuprozesse Anwendung finden sollen, sind Ein-Referenz-coupled-cluster-Methoden daher völlig ungeeignet. An der Entwicklung von Multireferenz-coupled-cluster-Methoden wird zwar gearbeitet,<sup>26)</sup> es ist bis jetzt aber nicht überzeugend demonstriert worden, daß diese Methoden wirklich funktionieren. Globale Potentialflächen werden daher heute vor allem mit Multireferenz-CI-Methoden berechnet. So ist eine Fläche für das System  $H_2+Cl$  von Bian und Werner berechnet worden<sup>27)</sup> und hat ihre Genauigkeit in quantendynamischen Rechnungen<sup>28)</sup> für die Kernbewegung auf eben dieser Potentialfläche unter Beweis gestellt.

Intermolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen sind viel schwächer als „normale“ chemische Bindungen, und daher müssen Rechnungen hier einen Fehler von deutlich unter  $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  aufweisen, um als „genau“ zu gelten. Die dazu notwendigen Rechenmethoden sind aber genau die zuvor beschriebenen. Klopper et. al.<sup>29)</sup> haben dies an einem Prototypen eines Wasserstoffbrücken-gebundenen Systems, dem (protonierten) Wasser-Dimer, demonstriert.

## Berücksichtigung molekularer Schwingungen

Führt man quantenchemische Rechnungen mit hoher Genauigkeit durch, so muß man sich auch einmal grundlegend Gedanken machen um die Vergleichbarkeit von experimentellen Ergebnissen und theoretischen Daten. Eigenschaften von Molekülen, die an einer festen Molekülgeometrie berechnet wurden, berücksichtigen den Effekt der Molekülschwingungen nicht und sind daher experimentell gar nicht direkt zugänglich. Einen unmittelbaren Vergleich zwischen Theorie und Experiment kann man nur ziehen, wenn man diesen Umstand auf seiten der Theorie berücksichtigt. Im einfachsten Fall hat man eine Mittelung einer (geometrieabhängigen) Eigenschaft mit der Grundzustands-Schwingungswellenfunktion durchzuführen. Dies ist beispielsweise für NMR-Daten des Ethins von Wigglesworth et al. durchgeführt worden.<sup>30)</sup> Ein solches Verfahren wäre für größere Moleküle jenseits der harmonischen Näherung nicht praktikabel, hier muß man störungstheoretisch vorgehen.<sup>31)</sup> Die Mittelung über die Nullpunktsschwingung reicht aber insbesondere zur Berechnung elektrischer Hyperpolarisierbarkeiten nicht aus. Hyperpolarisierbarkeiten sind höhere Ableitungen der Energie nach der Stärke eines äußeren elektrischen Feldes. Die Potentialfläche selbst, und damit auch die Schwingungs-Wellenfunktionen, hängen nun von der Feldstärke ab. Dies führt folglich bei den Energieableitungen zu Termen, die über die Nullpunktmittelung hinausgehen.<sup>32,33)</sup> Es zeigt sich, daß diese Terme bei Hyperpolarisierbarkeiten die Schwingungskorrekturen dominieren.

Ein schönes Beispiel für die Wichtigkeit, diejenigen Größen zu berechnen, die im Experiment auch tatsächlich gemessen werden, haben Gauss et al. in einer Arbeit zur Gleichgewichtsgeometrie ( $r_e$ -Struktur) des Cyclopropane geliefert.<sup>34)</sup> Bei diesem Molekül gab es eine signifikante Diskrepanz zwischen verschiedenen experimentell bestimmten Gleichgewichtsgeometrien. Während die aus Elektronenbeugungs-Experimenten ermittelte  $r_e$ -Struktur gut mit sorgfältigen quantenchemischen Rechnungen übereinstimmt, weicht die aus Mikrowellen-Spektren (Rotationskonstanten) abgeleitete Gleichgewichtsgeometrie deutlich ab. Ursache ist in diesem Fall nicht ein Meßfehler, sondern die empirischen Schwingungskorrekturen, die man benötigt, um aus gemessenen Rotationskonstanten eine „experimentelle“  $r_e$ -Struktur abzuleiten. Es zeigt sich nämlich, daß die theoretisch berechneten Rotationskonstanten für den Schwingungsgrundzustand gut mit dem Mikrowellenspektrum übereinstimmen. So konnte anhand genauer quantenchemischer Rechnungen nicht nur die Frage nach der „richtigen“ Gleichgewichtsstruktur entschieden werden, sondern es wurde zudem gezeigt, wo die Schwachstellen bei der Analyse der experimentellen Daten liegen. Die wahrscheinlich genaueste  $r_e$ -Struktur des Cyclopropane ist diejenige, die durch Analyse gemessener Rotationskonstanten mit berechneten Schwingungs-Rotations-Kopplungskonstanten ermittelt wurde: Während erstere recht genau zu messen sind, kann man letztere nur durch quantenchemische Rechnungen in hoher Genauigkeit erhalten.

*Christoph van Wüllen, Technische Universität Berlin, E-Mail Christoph.vanWullen@TU-Berlin.DE*

- 1) J. K. G. Watson, Philos. Trans. R. Soc. London A 2000, 358, 2371–2384.
- 2) O. L. Polyanski, J. Tennyson, J. Chem. Phys. 1999, 110, 5056–5064.
- 3) W. Cencek, J. Rychlewski, R. Jaquet, W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys. 1998, 108, 2831–2836.
- 4) O. L. Polyanski, R. Prosimi, W. Klopper, J. Tennyson, Mol. Phys. 2000, 98, 261–273.
- 5) A. Aguado, O. Roncero, C. Tablero, C. Sanz, M. Paniagua, J. Chem. Phys. 2000, 112, 1240–1254.
- 6) H. Müller, W. Kutzelnigg, Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 2, 2061–2066.
- 7) R. J. Gdanitz, J. Chem. Phys. 2000, 113, 5145–5153.
- 8) J. S. Lee, S. Y. Park, J. Chem. Phys. 2000, 112, 10746–10753.
- 9) J. Komasa, J. Chem. Phys. 1999, 110, 7909–7916.
- 10) T. van Mourik, T. H. Dunning, J. Chem. Phys. 1999, 111, 9248–9258.
- 11) M. Jaszunski, W. Klopper, J. Noga, J. Chem. Phys. 2000, 113, 71–72.
- 12) J. Komasa, J. Chem. Phys. 2000, 112, 7075–7079.

- 13) D. B. Kinghorn, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4203–4205.
- 14) V. I. Korobov, *Phys. Rev. A* **2000**, *61*, 4503.
- 15) Z. C. Yan und G. W. F. Drake, *Phys. Rev. A* **2000**, *61*, 2504.
- 16) T. H. Dunning, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9062–9080.
- 17) W. Klopper, K. L. Bak, J. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, *J. Phys. B* **1999**, *32*, R103–R130.
- 18) G. A. Petersson, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2183–2190.
- 19) J. M. L. Martin, G. de Oliveira, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1843–1856.
- 20) J. M. L. Martin, A. Sundermann, P. L. Fast, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 1348–1358.
- 21) K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9229–9242.
- 22) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1125–1132.
- 23) T. H. Dunning, K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7799–7808.
- 24) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7374–7383.
- 25) D. Feller, J. A. Sordo, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 485–493.
- 26) V. V. Ivanov, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9258–9268; L. Adamowicz, J. P. Malrieu, V. V. Ivanov, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 10075–10084.
- 27) W. Bian, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 220–229.
- 28) U. Manthe, W. S. Bian, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 647–654; B. H. Yang, H. T. Gao, K. L. Han, J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 1434–1440.
- 29) W. Klopper, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, F. B. van Duijneveldt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2227–2234; A. A. Auer, T. Helgaker, W. Klopper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2235–2238.
- 30) R. D. Wigglesworth, W. T. Raynes, S. Kirkpekar, J. Oddershede, S. P. A. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 736–746, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3735–3746.
- 31) P.-O. Åstrand, K. Ruud, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2655–2667; K. Ruud, P.-O. Åstrand, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2668–2683.
- 32) V. E. Ingamells, M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, *Chem. Phys.* **2000**, *260*, 1–10; *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1645–1654.
- 33) K. Ruud, D. Jonsson, P. R. Taylor, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2161–2171.
- 34) J. Gauss, D. Cremer, J. F. Stanton, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1319–1324.