

Computer-Chemie

Skript für das

Anorganisch-Chemische Fortgeschrittenen-Praktikum

an der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Matthias Hofmann

(Vers. 07.04.2003)

Einleitung

Die Computer-Chemie kann als angewandte Theoretische Chemie verstanden werden. Letztere beschäftigt sich in erster Linie damit, mathematische Konzepte zu entwickeln, mit deren Hilfe chemische Systeme (Atom, Molekül, Aggregation von Molekülen) beschrieben werden können. Um chemische Aussagen zu treffen, ist in der Regel ein Rechenaufwand nötig, der nur noch mit Computern zu bewältigenden ist.

Die Potential-Energie-Hyperfläche

Ausgangspunkt einer computer-chemischen Untersuchung ist ein mathematisches Modell, das die Energie des interessierenden Systems liefert. Für eine gegebene Summenformel ist die Energie eine Funktion der Geometrie, d.h. der relativen Anordnung der Atome zueinander. Die Geometrie kann in kartesischen Koordinaten (x-, y-, z-Koordinaten) oder internen Koordinaten (Abstände, Winkel, Diederwinkel) angegeben werden. Man kann sich diese Funktion als eine Fläche in einem (Hyper-) Raum mit n Dimensionen vorstellen (n = Zahl der Geometrieparameter), die den Energiewert für jede beliebige Geometrie angibt (Potenzialenergie-Hyperfläche, engl.: PES = potential energy hyper surface).

Mit einer definierten theoretischen Beschreibung (Kenntnis einer bestimmten Energiehyperfläche) ist es also möglich, zu beurteilen, welche von verschiedenen geometrischen Anordnungen der geringsten Energie entspricht, also am günstigsten ist. Um von einer beliebigen gewählten

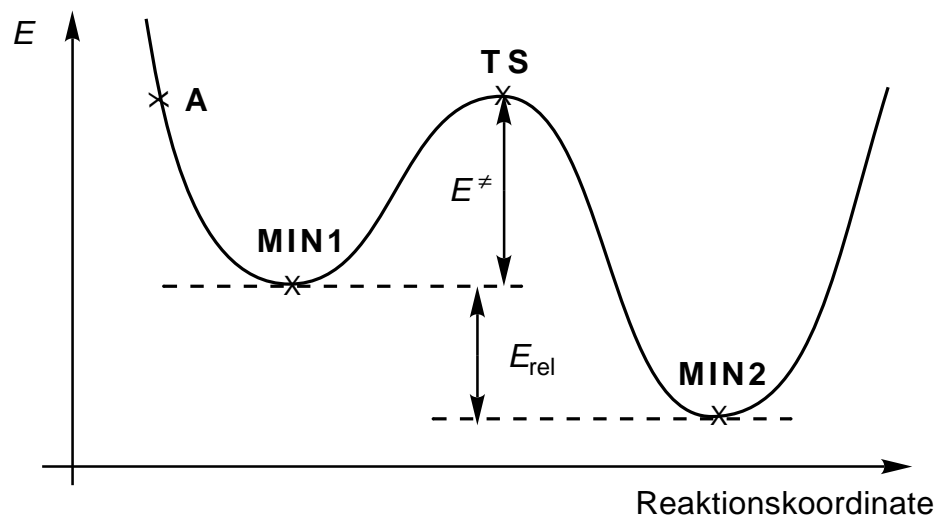


Abbildung 1: Ausgezeichnete Punkte auf einer Potenzialenergie-Hyperfläche: Die lokalen Minima $MIN1$ und $MIN2$ sowie der sie verbindende Übergangszustand TS sind stationäre Punkte.

Geometrie zielstrebig eine möglichst günstige (insbesondere lokale Minima) zu finden (d.h. die Geometrie zu "optimieren"), ist zusätzlich die Information nötig, wie sich die Energie in Abhängigkeit der einzelnen Geometrieparameter verändert. Diese Information enthält der Gradient, also die ersten Ableitungen der Energie nach den Geometrieparametern. Ein Punkt, an dem keine Kräfte wirken, der Gradient also Null ist, wird als stationärer Punkt bezeichnet (Abb. 1). Die Art des stationären Punktes wird durch die Krümmung der PES charakterisiert, also der zweiten Ableitung der Energie nach den Geometrieparametern, die auch als Hesse-Matrix (engl.: Hessian) bezeichnet wird: An einem lokalen Minimum erhöht jede Veränderung der Geometrie die Energie, d.h. alle Eigenwerte der Hesse-Matrix sind positiv (Krümmung der Fläche nach "oben"; vgl. **MIN1** und **MIN2** in Abb. 1), an einem Übergangszustand (engl.: TS = transition state) ist genau ein Eigenwert der Hessian-Matrix negativ, d.h. entlang einer (aber nicht mehr als einer) bestimmten Geometrieänderung wird die Energie erniedrigt (alle anderen erhöhen sie). Die Art dieser Bewegung wird durch den Eigenvektor zum negativen Eigenwert beschrieben und kann als Schwingung mit imaginärer Frequenz animiert werden. Sie führt zu den Geometrien der lokalen Minima, die durch den Übergangszustand verbunden werden. Der Übergangszustand stellt damit den Punkt höchster Energie auf einem Pfad niedrigster Energie von einem Minimum zu einem anderen dar. Stationäre Punkte höherer Ordnung (d.h. solche mit mehr als einem negativen Eigenwert der Hesse-Matrix) sind ohne chemische Bedeutung.

Einteilung der verschiedenen Methoden

Eine exakte Lösung zu mathematischen Beschreibungen von chemischen Systemen ist nur für Eielektronensysteme möglich. D.h. für quasi alle theoretischen Untersuchungen müssen Theorien herangezogen werden, die nur eine näherungsweise Lösung erlauben. Der einfachste Ansatz ist rein klassisch (Kraftfeldmethoden), quantenmechanische Verfahren versuchen dagegen die Schrödinger-Gleichung näherungsweise zu lösen (Abb. 2).

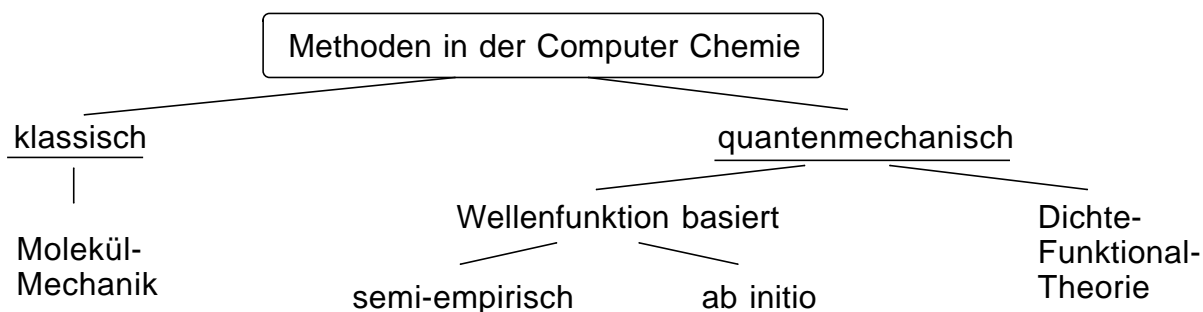


Abbildung 2: Klassifizierung der in der Computer-Chemie verwendeten Methoden.

Neben statischen Eigenschaften (Geometrie, Energie, spektroskopische Daten) können unabhängig von der Methode dynamische Eigenschaften modelliert werden. Bei diesen Simulationen kommt der Zeitfaktor hinzu; es wird also das Verhalten eines chemischen Systems über eine bestimmte Zeitspanne modelliert. Wegen des erhöhten Rechenaufwands kommen dafür aber fast ausschließlich klassische Methoden zum Einsatz.

Kraftfeld-Methoden

Kraftfeld-Methoden (engl.: force fields, FF) gehen von einer rein klassischen Beschreibung aus (= Molekül-Mechanik, MM; engl.: molecular mechanics). Atome werden als "Kugeln" behandelt, die durch "Federn" zusammengehalten werden, (engl. "balls and springs model"). Elektronen und Kerne werden nicht explizit behandelt. Für eine Bindung zwischen zwei Atome muss zumindest ein "typischer" Abstand festgelegt werden, und wie stark die Energie bei Abweichungen von diesem Wert ansteigt (d.h. eine Kraftkonstante). Analoges gilt für Bindungs- und Diederwinkel. Hinzu kommen in der Regel weitere Energiebeiträge aus Wechselwirkungen nicht gebundener (d.h. weiter als drei Bindungen entfernter) Atome wie van-der-Waals- und elektrostatische Wechselwirkungen. Für jede dieser Beiträge muss eine mathematische Formel aufgestellt werden (Potenzial), die die Energie in Abhängigkeit von Variablen (Abstand, Winkel etc.) und Konstanten (= Parameter) angibt. Die Gesamtenergie ergibt sich als die Summe aller relevanten Beiträge und entspricht der "Spannungsenergie" relativ zu einer idealen Struktur. Sie darf also direkt nur für Konformere verglichen werden. Um verschiedene Isomere beurteilen zu können, kann man die Energieskala mit Bindungs- und Gruppen-Inkrementen auf Bildungsenthalpien umrechnen.

Die Parameter sind abhängig von den beteiligten Atomen (z.B. ist eine C-C und eine C=O Bindung unterschiedlich lang und unterschiedlich "steif"). Um ein Kraftfeld zu definieren werden sehr viele Parameter benötigt. Die Zahl wird noch dadurch erheblich gesteigert, dass nicht nur die verschiedenen Elemente, sondern "Atomtypen", wie z.B. sp^3 -, sp^2 -, sp -hybridisiertes oder aromatisches C-Atom etc. unterschieden werden. Daher werden üblicherweise weitere Vereinfachungen eingeführt (z.B. Torsionspotenziale für X-A-B-Y nur nach der zentralen Bindung unterscheiden, Reste in Aminosäuren fixieren, etc.), um die Anzahl der zu bestimmenden Parameter zu reduzieren. Die Parameter müssen anhand einer Auswahl von gut bekannten Molekülen angepasst ("gefittet") werden, bevor man eine Kraftfeldmethode anwenden kann. Damit wird klar, dass Kraftfeldmethoden sehr gut experimentelle Ergebnisse reproduzieren und auch vorhersagen können, wenn eine gute mathematische Beschreibung der wichtigen Energiebeiträge zu grunde liegt und vor allem die dazu nötigen Parameter sorgfältig an hinreichend ähnlichen Molekülen bestimmt wurden. Entsprechend ihren beabsichtigten Anwendungsgebieten (Biochemie, Organische Chemie, Anorganische Chemie, ...) werden für die verschiedenen Kraftfeldmethoden unterschiedliche Potenziale und Parametrisierungen verwendet. Folglich haben verschiedene Kraftfelder (vgl. Tabelle) unterschiedliche Stärken und Schwächen.

Ein genereller Nachteil von Kraftfeldmethoden ist die Notwendigkeit, viele Parameter fitten zu müssen, und dass keine Bindungsbrüche untersucht werden können. Klarer Vorteil ist dagegen der mit quanten-mechanischen Methoden verglichen viel geringere Rechenaufwand, der Anwendungen auf Systeme mit 10.000en von Atomen erlaubt.

Tabelle: Einige weit verbreitete Kraftfeldmethoden.

Akronym	Name	Zweck
MM2, MM3, ..	Molecular Mechanics	Organische Moleküle
AMBER	Assited Molecule Builder with Energy Refinement	Bio-Makromoleküle
CHARMM	Chemistry at Harvard Molecular Mechanics	Bio-Makromoleküle
UFF	Universal Force Field	gesamtes Periodensystem

Quantenmechanische Methoden

Durch verschiedene Näherungen (Born-Oppenheimer-Näherung etc.) zur Lösung der Schrödinger-Gleichung (1) gelangt man zu den sogenannten Hartree-Fock-Gleichungen (2). Während der Hamilton Operator \mathbf{H} in (1) die kinetische und potentielle Energie des durch eine Wellenfunktion Ψ beschriebenen (Gesamt-)Systems enthält, beschreibt der Fock-Operator \mathbf{F} die kinetische Energie, die Kern-Anziehung und die Elektronen-Abstoßung eines Elektrons im gemittelten Feld der übrigen Elektronen, und liefert als Lösungen Orbitalenergien ε_i und Ein-Elektronen-Wellenfunktionen ϕ_i . Letztere werden auch kanonische Molekülorbitale (MO's) genannt. Da sie das mittlere elektrostatische Potenzial der Elektronen bestimmen, das in den Fock-Operator einfließt, muss man auf eine iterative Lösung zurückgreifen. D.h. ausgehend von einem ersten Fock-Operator mit beliebigen elektrostatischem Potenzial, bestimmt man MO's, und daraus einen neuen Fock-Operator, der neue MO's liefert usw. bis sich ein selbst-konsistentes Feld (SCF = self consistent field) ergibt; \mathbf{F} sowie ε_i und ϕ_i sich also nicht mehr ändern.

$$\text{Schrödinger-Gleichung: } \mathbf{H} \Psi = E \Psi \quad (1) \quad \text{Hartree-Fock-Gleichungen: } \mathbf{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2)$$

Semi-empirische Methoden

Trotz weitreichender Näherungen (keine explizite Elektron-Elektron-Wechselwirkung) ist zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen ein erheblicher Rechenaufwand nötig. Deswegen wurden in den semi-empirischen Methoden weitere Vereinfachungen eingeführt: Zwei-Elektronen-Integrale werden zum Teil ganz vernachlässigt und zum Teil parametrisiert. Außerdem werden nur Valenz-Elektronen explizit behandelt und die restlichen Elektronenschalen zusammen mit dem Kern als "effektiver Rumpf" ("effective core") behandelt. Die verschiedenen semi-empirischen Methoden unterscheiden sich darin, welche Integrale vernachlässigt werden (Bsp.: CNDO = Complete Neglect of Differential Overlap, INDO = Intermediate NDO, NDDO = Neglect of Diatomic DO, MNDO = Modified NDO), und an welche empirisch ermittelten Größen die verbliebenen gefittet werden (Geometrien, Bildungsenthalpien, Ionisierungspotentiale). Entsprechend haben auch semi-empirische Methoden unterschiedliche Stärken und Schwächen, je nachdem wie die Parametrisierung erfolgte. Die Parameter sind Element-spezifisch und ihre Zahl daher verglichen mit Kraftfeldern gering. Der Rechenaufwand und die zugängliche Systemgröße liegen naturgemäß zwischen denen von Kraftfeld- und denen von *ab initio*-Methoden.

Moderne semi-empirische Methoden basieren auf der MNDO Näherung, z.B. AM1 (Austin Model 1) ebenso wie PM3 (Parametric Method 3). Während diese nur für Elemente mit s-Valenzbereich verfügbar sind, wurden in neuerer Zeit MNDO(d) bzw. PM3(TM) entwickelt, mit denen auch Übergangsmetalle zugänglich werden.

Traditionelle *ab initio*-Methoden

In *ab initio* (lat.: "von Anfang an") Methoden finden lediglich Naturkonstanten aber keine experimentellen Daten Eingang. Die zentrale *ab initio* Theorie ist die Hartree-Fock (HF) Methode (ein SCF Verfahren). Ausgehend davon kann man weitere Vereinfachungen einführen (wie in den semi-empirischen Methoden) um mit möglichst wenig Rechenaufwand gute Ergebnisse zu erhalten. Alternativ kann man versuchen, die Unzulänglichkeiten der Hartree-Fock-Methode zu überwinden, was aber mit zusätzlichem Rechenaufwand verbunden ist. Da die Elektronen nach dem Hartree-Fock-Ansatz nur das gemittelte elektrostatische Potenzial "spüren", sind ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeiten völlig unabhängig voneinander. Tatsächlich ist die Bewegung der Elektronen aber korreliert, d.h. sie "gehen sich aus dem Weg". Der damit zusammenhängende Fehler der Hartree-Fock Methode wird definitionsgemäß Korrelationsenergie genannt. Sie wird näherungsweise in sogenannten post-HF Methoden berechnet.

Eine Möglichkeit besteht darin die Korrelationsenergie durch einen störungstheoretischen Ansatz zu behandeln. Damit ergibt sich eine Reihenentwicklung von Korrekturbeiträgen zur HF-Energie, die nach einer bestimmten Ordnung abgebrochen wird. Diese

Verfahren werden MPn (Møller-Plesset) oder MBPTn (many body perturbation theory) bezeichnet, wobei n die Ordnung der Korrektur angibt. Das gebräuchlichste Verfahren ist MP2, Rechnungen jenseits MP4 sind ungewöhnlich. Typischerweise fällt die Korrektur (z.B. für relative Energien oder Geometrieparameter) durch MP2 zu hoch aus, und MP3 bzw. MP4 korrigieren wieder in die Gegenrichtung. In günstigen Fällen, in denen die Korrelation nur relativ gering ist und HF schon eine gute Näherung darstellt, konvergiert also die MPn Reihe zur "korrekten" Lösung.

Die zweite Möglichkeit versucht die Korrelationsenergie durch mehrere Konfigurationen zu berechnen. D. h. die Wellenfunktion wird nicht nur wie bei HF durch eine einzige Konfiguration, in denen die Elektronen die günstigsten MO's besetzen, beschrieben, sondern durch mehrere auch angeregte Konfigurationen. Entsprechend dem Anregungsgrad unterscheidet man S (single), D (double), T (triple), Q (quadruple) Anregungen (Abb. 3). Im CI-Verfahren (CI = configuration interaction) werden diese Konfigurationen linear kombiniert und deren individuellen Beiträge variationell bestimmt, d.h. so verändert, dass die Energie möglichst klein wird. Bei CC-Rechnungen (CC = coupled cluster) geht man dagegen von einem exponentiellen Ansatz aus. Nur in trivialen Fällen ist es möglich, alle Konfigurationen zu berücksichtigen; übliche Anwendungen beschränken sich auf SD oder SDT. Im Prinzip ist es aber möglich, sich durch Vergrößerung des Basissatzes (s. unten) und eine vollständigere Beschreibung der Korrelation der korrekten Lösung beliebig zu nähern. In der Praxis beschränkt die zur Verfügung stehende Rechenkapazität freilich solche Bestrebungen.

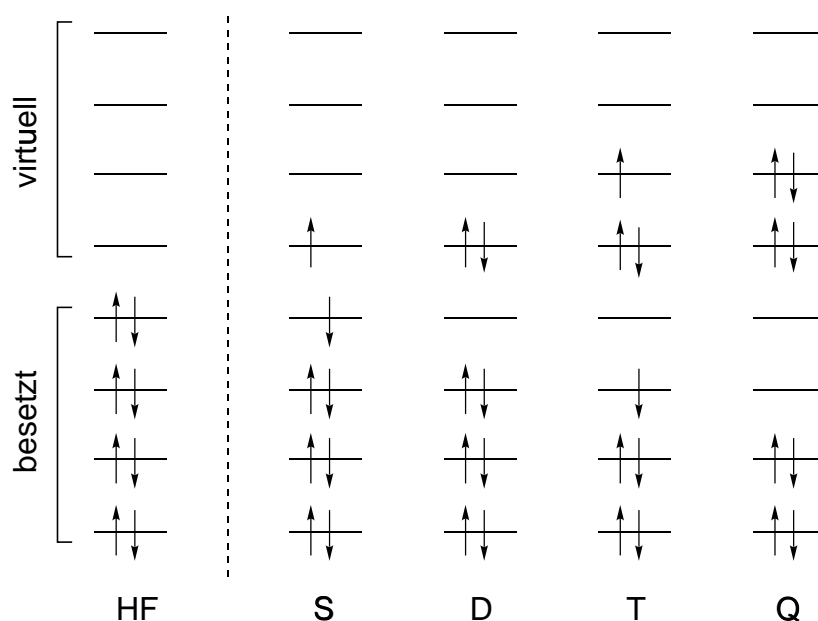


Abbildung 3: MO-Besetzung in HF- und beispielhaft in einfach (S), doppelt (D), dreifach (T) und vierfach (Q) angeregten Konfigurationen.

Dichtefunktional-Methoden

Die zentrale Größe für traditionelle quanten-mechanische Verfahren ist die Wellenfunktion, aus der alle beobachtbaren Eigenschaften berechnet werden können; bei der Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Methoden tritt an deren Stelle die Elektronendichte (ED). Diese gibt an, wie wahrscheinlich es ist, an einem bestimmten Punkt im Raum ein Elektron anzutreffen. Sie hängt also nur von den drei Raumrichtungen ab und ist damit eine wesentlich einfacher zu behandelnde Größe als eine Wellenfunktion, die von allen Kern- und Elektronen-Koordinaten (Ort und Spin) abhängt.

Gemäß den Hohenberg-Kohn Theoremen sind nämlich auch (zumindest im Prinzip) aus einer gegebenen Elektronendichte alle beobachtbaren Eigenschaften berechenbar. Insbesondere kann man den Energie-Wert aus der Elektronendichte-Funktion berechnen; eine Rechenvorschrift, die eine Funktion auf einen Wert abbildet, wird Funktional genannt. Wie dieses Funktional auszusehen hat, bleibt aber offen. Der Kohn-Sham (KS) Ansatz versucht einen möglichst großen Teil der Energie exakt zu berechnen, damit die nur näherungsweise bestimmbare nötige Korrektur und damit auch der verbleibende Fehler möglichst klein gehalten wird. Es werden daher die bekannten Funktionale für folgende exakten Beiträge eingesetzt: die kinetische Energie von nicht-wechselwirkenden Elektronen, die Kern-Elektron-Anziehung und die elektrostatische Elektron-Elektron-Abstoßung. Die für eine exakte Lösung nötigen Korrekturen werden als Austausch-Korrelations-Energie (E_{XC}) zusammengefasst. Ein Funktional aufzustellen, das diesen Beitrag möglichst genau aus der Elektronendichte liefert, ist daher das zentrale Ziel bei der Entwicklung moderner DFT-Methoden. Die Umsetzung der KS-DFT in Computer-Programme erfolgt analog zu HF-Implementationen und konnte sich nicht zuletzt dadurch sehr schnell als neue Methode etablieren.

Gute Erfolge in der Chemie haben dabei sogenannte GGA ("generalized gradient approximation") Funktionale erzielt, die nicht nur die Elektronendichte selbst, sondern auch deren Gradienten zur Berechnung von E_{XC} verwenden. Populäre Funktionale für den Austausch-Anteil sind PW86 (nach den Autoren Perdew und Wang und dem Entwicklungsjahr 1986) und B (von Becke). Sogenannte "Hybridfunktionale" berechnen die Austauschenergie als gewichtete Anteile aus der Elektronendichte einerseits und aus einer Wellenfunktion andererseits; B3 (Becke's 3-Parameter Funktional) ist ein Beispiel dafür. Beliebte Korrelationsfunktionale sind LYP (Lee, Yang, Parr) und P86 (Perdew, 1986). Eine DFT-Methode ergibt sich durch Kombination eines Austausch- mit einem Korrelations-Funktional.

Ein entscheidender Vorteil von modernen DFT-Methoden ist, dass Rechnungen mit der Qualität von hochkorrelierten ab initio Methoden mit einem der HF-Methode vergleichbaren Rechenaufwand möglich sind. Dadurch haben sie vor allem in der Anorganischen Chemie raschen Einzug gehalten, da besonders für Übergangsmetallverbindungen bis dato adäquate Methoden fehlten.

Basissätze

In traditionellen ab initio Methoden wird eine Wellenfunktion gesucht, und in DFT-Verfahren nach dem KS-Formalismus wird die Elektronendichte aus einer Wellenfunktion berechnet. Die Gesamtwellenfunktion wird als Kombination von Eielektronen-Funktionen (MO's) angenommen, deren Gestalt während der Rechnung bestimmt werden muss. Dazu gibt man vordefinierte Atomzentrierte Funktionen (die quasi Atom-Orbitale repräsentieren) vor. Aus denen sind die MO's durch Linearkombination (LCAO = linear combination of atomic orbitals) in verschiedenen Gewichtungen (Orbitalkoeffizienten) aufgebaut. Da diese Funktionen die Basis für die MO's bilden, wird die Gesamtheit dieser Funktionen als Basissatz bezeichnet.

Um möglichst gute Ergebnisse mit möglichst wenig Aufwand erhalten zu können, ist es wichtig den Basissatz geschickt zu wählen. Die mathematische Form der Basisfunktionen kann den Lösungen für das Wasserstoffatom entsprechen [Slater-Funktionen, mit $\exp(-r)$ Abhängigkeit], oder einer Kombination von einfacher zu behandelnden Gauss-Funktionen [$\exp(-r^2)$ Abhängigkeit], die eine Slater-Funktionen nachbildet.

Eine minimale Basis stellt für jedes Atom-Orbital von (voll oder teilweise) besetzten Schalen genau eine Funktion zur Verfügung. Mehr Flexibilität bieten jedoch "Mehrfach-Zeta" Basissätze (der Exponent ζ = zeta bestimmt die Ausdehnung einer Funktion): in einem "double-zeta" Basissatz kann sich die Ausdehnung eines Atomorbitals je nach Bindungssituation (z.B. π - vs. σ -Bindung) durch unterschiedliche Gewichtung zweier Funktionen anpassen (Abb. 4a). Die Beimischung von Funktionen mit höherer Nebenquantenzahl (z.B. d zu p oder p zu s) erlaubt eine Polarisation also gezielte Ausrichtung von Orbitalen, und damit eine bessere Überlappung (Abb. 4b). Um Moleküle mit sehr diffuser Elektronendichte (die also weiter in den Raum reicht als gewöhnlich) gut zu beschreiben (z.B. Anionen, angeregte Zustände bzw. Moleküle mit vielen einsamen Elektronenpaaren) kann der Basissatz durch zusätzliche diffuse (sp-)Funktionen ergänzt werden.

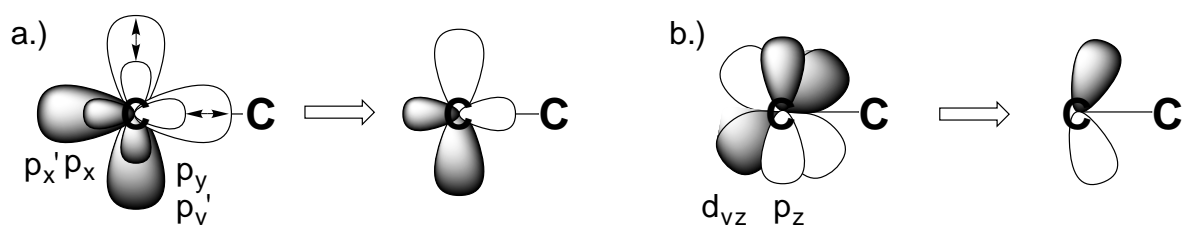


Abbildung 4: Flexibilität des Basissatzes: a) Größenanpassung durch mehrfache Beschreibung des Valenzbereichs. b) Polarisation durch zusätzliche Funktionen mit höherer Nebenquantenzahl.

In der Notation von Pople bezeichnet eine Zahl die Anzahl von Gauss-Funktionen, die zusammengefasst eine Slater-Funktion approximieren, vor dem Minus für innere Schalen, nach dem Minus für den Valenzbereich. Zusätzliche d-Polarisationsfunktionen werden durch ein "d" in Klammern (oder ein "*"), p-Polarisationsfunktionen auf H-Atome durch ein "p" in Klammern (oder ein zweites "*") gekennzeichnet. 6-31G* stellt also für ein C-Atom eine Kontraktion von sechs Gauss-Funktionen als Funktion für das innere 1s-Orbital, je zwei Funktionen (aus insgesamt 4 Gauss-Funktionen, von denen die ersten drei zusammengefasst werden) für die 2s- und 2p-Orbitale. Dazu kommen Polarisationsfunktionen mit d-Charakter.

Ausblick

Durch Anwendung von in Computerprogrammen implementierten theoretischen Methoden ist die Berechnung von Eigenschaften wie Struktur, spektroskopische Daten etc. möglich. Die Wahl der Methode richtet sich nach der beabsichtigten Genauigkeit und Rechenmöglichkeiten. Damit können experimentelle Untersuchungen sinnvoll ergänzt oder gezielt geplant werden.

Weiterführende Literatur

F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, UK (1999).

D. Young, *Computational Chemistry - A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. Wiley Interscience, New York (2001).

C. Cramer, *Essentials in Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, (2002).

A. R. Leach, *Molecular Modelling Principles and Applications*. Longman, Essex, England (1996).

W. Koch, M. C. Holthausen; *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl. (2001).

P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer, P. R. Schreiner, (Hrsg.) . *Encyclopedia of Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, UK (1998).

K. B. Lipkowitz, D. B., Boyd, (Hrsg.) *Reviews in Computational Chemistry*. Vol. 1-, VCH Publishers, Inc., New York (1990-).