

sich zwischen 20000 und 200000 DM bewegen. Es ist daher immer noch angezeigt, die routinemäßige Röntgen-Strukturanalyse nur in Fällen anzuwenden, bei denen andere, weniger aufwendige Analysemethoden keine schlüssigen Aussagen zulassen.

Meinen Mitarbeitern Dr. B. L. Barnett, B. Boleslawsky, K. H. Claus, M. Eckhardt und Dr. Y.-H. Tsay danke ich für ihre begeisterte Unterstützung.

Eingegangen am 18. November 1971 [A 872]

- [1] W. Hoppe, *Angew. Chem.* 77, 484 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 508 (1965); W. R. Busing u. H. A. Levy, ORNL-4054 (1967); S. C. Abrahams, *Chem. Engng. News* 41, Nr. 22, S. 108 (1963); U. W. Arndt u. B. T. M. Willis: *Single Crystal Diffractometry*. Cambridge University Press, London 1966.
- [2] E. Ziegler, D. Henneberg u. G. Schomburg, *Angew. Chem.* 84, 371 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Nr. 5 (1972).
- [3] E. A. Mayer, *Z. Anal. Chem.* 205, 153 (1964).
- [4] C. Krüger u. A. Wilson, Fall Joint Computer Symposium, Las Vegas 1969.
- [5] G. H. Stout u. L. H. Jensen: *X-Ray Structure Determination*. Macmillan, London 1968; M. J. Buerger: *Crystal-Structure Analysis*. Wiley, New York 1960.
- [6] Genaue Beschreibung siehe W. Hoppe im AED Handbuch (Fa. Siemens, Berlin 1966, S. 10).
- [7] C. Krüger, Programm DIKAP, unveröffentlicht.
- [8] Eine Zusammenfassung der gegenwärtig benutzten empirischen wie auch analytischen Methoden zur Datenreduktion findet sich in F. R. Ahmed: *Crystallographic Computing*. Munksgaard, Copenhagen 1970.
- [9] W. Hoppe, *Angew. Chem.* 78, 289 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 267 (1966); R. Huber, *Acta Cryst.* 19, 353 (1965); D. van der Helm, *ibid.* A 25, S63 (1969).
- [10] D. Sayre, *Acta Cryst.* 5, 60 (1952); D. Harker u. I. S. Kasper, *ibid.* 1, 70 (1948); H. Hauptmann u. J. Karle: *Solution of the Phase Problem*.

Monograph No. 3, Polycrystal Book Service; *Acta Cryst.* 3, 181 (1950); J. Karle in R. Brill u. R. Mason: *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*. Wiley, New York 1964; J. Karle u. I. Karle, *Acta Cryst.* 21, 849 (1966); M. M. Woolfson: *Direct Methods in Crystallography*. Oxford University Press, London 1961; W. Hoppe, J. Gaßmann, K. Zechmeister u. a. in [8].

- [11] R. B. K. Dewar, Dissertation, University of Chicago 1968.
- [12] J. S. Rollet, *Acta Cryst.* A 21, A240 (1967); H. Koyama u. K. Okada, *ibid.* A 25, S129 (1969); H. Koyama u. K. Okada, *J. Chem. Soc. B* 1969, 940.
- [13] W. Hoppe u. J. Gaßmann, *Acta Cryst.* B 24, 97 (1968); Y.-H. Tsay, Dissertation, Georgetown University, Washington D. C. 1970.
- [14] a) M. J. Stewart et al., X-RAY-67 Program System for X-ray Crystallography. Computer Science Centre, University of Maryland, Maryland 20742 (USA), Tech. Report 67-58; b) F. R. Ahmed, S. R. Hall, M. E. Pippy u. C. P. Huber: NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 Systems. National Research Council of Canada, Ottawa 7, 1970.
- [15] C. K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (USA), ORNL-3794.
- [16] H. Dietrich u. M. Soltwisch, *Angew. Chem.* 81, 785 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 765 (1969); C. Krüger, unveröffentlicht; M. J. Bennett, F. A. Cotton u. J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 903 (1968).
- [17] P. W. Jolly u. K. Jonas, *Angew. Chem.* 80, 705 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 731 (1968); P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, *J. Organometal. Chem.* 33, 109 (1971).
- [18] K. Jonas u. G. Wilke, *Angew. Chem.* 82, 295 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 312 (1970); B. L. Barnett, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, unveröffentlicht.
- [19] C. Krüger, unveröffentlicht.
- [20] G. Wilke et al., unveröffentlicht; F. Heydenreich, Dissertation, Universität Bochum 1971; K. F. Zinkgräf, Dissertation, Universität Heidelberg 1968; B. L. Barnett u. C. Krüger, unveröffentlicht.
- [21] H. Bönnemann, H. Schenkluhn u. G. Wilke, unveröffentlicht.
- [22] J. C. J. Bart, *Angew. Chem.* 80, 697 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 730 (1968); *J. Chem. Soc. B* 1969, 350.
- [23] J. J. Daly in J. D. Dunitz u. J. A. Ibers: *Perspectives in Structural Chemistry*. Wiley, New York 1970, Bd. 3, S. 194.

Rechnereinsatz für MO-Theorie und chemische Kinetik

Von Günther von Büнау^[*]

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat die schnelle Entwicklung der elektronischen Rechenanlagen dazu geführt, daß die Methoden und Erkenntnisse der theoretischen Chemie in zunehmendem Maße auch auf die Probleme der praktisch arbeitenden Chemiker angewendet werden können. Immer wenn zu vermuten ist, daß sich die vom Chemiker beobachteten Phänomene auf Moleküleigenschaften zurückführen lassen, taucht die Frage nach der Möglichkeit einer Berechnung auf, die quantitative Aussagen über Struktur, Stabilität und Reaktivität des Moleküls liefern soll. Heute zweifelt wohl niemand mehr daran, daß eine solche Berechnung auf die quantenmechanische Molekültheorie,

d.h. letztlich auf die Lösung der Schrödinger-Gleichung, zurückgehen muß; den meisten ist jedoch nicht klar, wie verhältnismäßig einfach es ist, eigene quantenchemische Rechnungen mit vorhandenen Programmen und elektronischen Rechenmaschinen selbst durchzuführen. Die FORTRAN-Texte einiger Standard-Programme (z. B. Hückel-^[1] und CNDO-Programm^[2]) sind bereits in Büchern abgedruckt. Viele andere wichtige Programme der theoretischen Chemie können jederzeit vom Quantum Chemistry Program Exchange Project (QCPE) der University of Indiana (Chemistry Department, Bloomington, Indiana 47401, USA) angefordert und erhalten werden. (In Deutschland werden die QCPE-Programme vom Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt verteilt.) Darüber hinaus haben die meisten Rechenzentren eigene Programm-bibliotheken, die bereits QCPE- und andere Programme der theoretischen Chemie enthalten. Zu allen gut ausgetesteten Programmen existieren ausführliche Beschrei-

[*] Priv.-Doz. Dr. G. von Büнау
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abt. Strahlenchemie
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34-36

bungen und Anweisungen in bezug auf die einzugebenden Daten.

Zweck dieses Fortschrittsberichtes soll es daher sein, dem praktisch arbeitenden Chemiker ein Gefühl dafür zu vermitteln, welcher Art die Rechenprogramme sind, die ihm zur Lösung seiner Probleme zur Verfügung stehen, und welche Eingabedaten er zur Berechnung von Molekülen benötigt. Hier sind zunächst die Programme zur Berechnung der Atomkernkoordinaten im Molekül zu nennen, die als wichtigste Eingabedaten bei den meisten quantenchemischen Rechnungen gebraucht werden, aber auch in die Berechnung reaktionskinetischer Häufigkeitsfaktoren eingehen (Abschnitt 2). Zum Verständnis der Unterschiede zwischen den zahlreichen quantenchemischen Modellen ist es anschließend notwendig, die Schrödinger-Gleichung zu analysieren und Möglichkeiten zu ihrer angenäherten Lösung zu diskutieren (Abschnitt 3). Zur Illustration werden dann einige einfache, im Mülheimer Max-Planck-Institut für Kohlenforschung durchgerechnete Beispiele aus der MO-Theorie im einzelnen erläutert (Abschnitt 4). Anschließend werden einige speziellere Verfahren der chemischen Kinetik besprochen, die die Abschätzung von Aktivierungsenergien bei H-Atomübertragungen (BEBO-Methode, Abschnitt 5.1) und die Berechnung der Energieabhängigkeit von monomolekularen Zerfällen (Quasi-Gleichgewichtstheorie, Abschnitt 5.2) bezwecken. Zum Schluß wird die phänomenologische Behandlung komplizierter reaktionskinetischer Systeme mit Hilfe von Rechenmaschinen kurz erwähnt (Abschnitt 6).

2. Koordinatenberechnungen

Die Atomkoordinaten im Molekül lassen sich mit den üblichen Methoden der Vektorrechnung stets berechnen, da die Bindungs-Winkel und -Längen entweder bekannt sind oder bei der Rechnung variiert werden. Bei größeren Molekülen kann die Bewältigung dieser Aufgabe jedoch sehr mühsam werden und wird daher besser einer Rechenmaschine überlassen^[3,4]. Das in Mülheim verwendete KOORD-Programm – eine Variante von QCPE 136 –

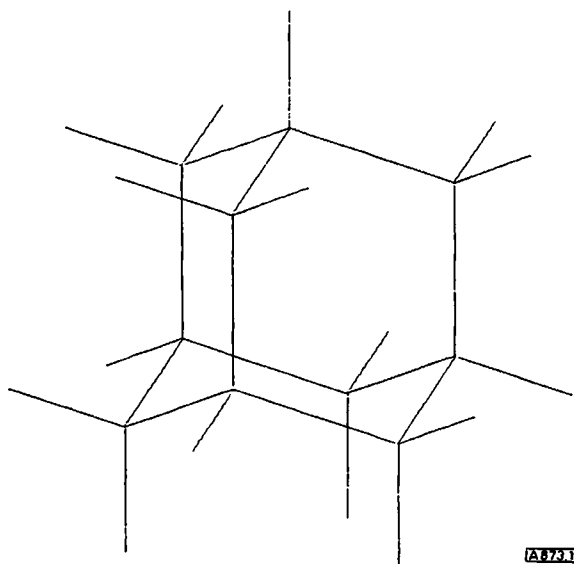


Abb. 1. Plotter-Zeichnung des Adamantanmoleküls (projiziertes Dreiding-Modell).

berechnet nicht nur die Koordinaten des Moleküls in beliebiger Orientierung, sondern auch davon abgeleitete Größen wie Schwerpunktskoordinaten, Hauptträgheitsmomente, Rotations-Zustandssummen und spektroskopische Rotationskonstanten; außerdem berechnet es die Translations-Zustandssumme aus der Molekülmasse und zeichnet projizierte Dreiding-Modelle von Molekülen (s. Abb. 1).

Das KOORD-Programm beansprucht etwa 12000 Plätze des Kernspeichers. Zur Ermittlung der 24 Atomkoordinaten des Äthanmoleküls benötigt die Mülheimer Rechenmaschine 0.38 s; für die 78 Koordinaten des Adamantanmoleküls werden aber auch nur 0.46 s gebraucht. Die zur Berechnung der Koordinaten nötige Rechenzeit ist demnach im allgemeinen klein gegenüber der Zeit, die für die Ausgabe der vom Computer ermittelten Zahlenwerte mit dem Schnelldrucker oder dem Plotter gebraucht wird.

Unter bestimmten Voraussetzungen lassen sich Koordinatenberechnungen auch zur Abschätzung der Häufigkeitsfaktoren von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ausnutzen. Beispielsweise kann man im Sinne der Eyring-schen Theorie die Geschwindigkeitskonstante k , einer bimolekularen Reaktion



darstellen durch

$$k_r = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_\ddagger}{Q_A \cdot Q_B} \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{RT}\right) \quad (2)$$

wobei k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und h die Plancksche Konstante ist. Q_A , Q_B und Q_\ddagger bezeichnen die Zustandssummen der Moleküle A, B und AB^\ddagger , die sich als Produkte der Zustandssummen von Translation, Rotation und Schwingung berechnen lassen. Bei hinreichend tiefen Temperaturen ist der Beitrag der Schwingungs-Zustandssumme nur gering, so daß sich die gesamte Zustandssumme aus der Koordinatenrechnung entnehmen läßt. Entsprechend kann man den Häufigkeitsfaktor

$$A = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_\ddagger}{Q_A \cdot Q_B} \quad (3)$$

einer bimolekularen Reaktion immer dann durch Koordinatenrechnungen abschätzen, wenn sich die Schwingungs-Zustandssummen vernachlässigen lassen oder sich im Verhältnis der Gesamt-Zustandssummen von Übergangs- und Ausgangs-Zustand im wesentlichen wieder herausheben.

3. Molekültheorie

In der quantenmechanischen Molekültheorie wird jedem Molekül eine Zustandsfunktion Ψ zugeordnet, die durch Lösung einer speziell für das Molekül formulierten Schrödinger-Gleichung zu berechnen ist. Die Zustandsfunktion ist notwendigerweise sehr komplex, da nach den Axiomen

der Quantenmechanik alle meßbaren Moleküleigenschaften aus Ψ extrahiert werden können, indem man Ψ einer für die Meßgröße charakteristischen Rechenoperation unterwirft.

Wesentliche Meßgröße ist die Energie des Moleküls. Insoweit wie sich die Gesamtenergie des Moleküls als Summe von Energien der Translations-, Rotations-, Schwingungs- und Elektronen-Bewegung darstellen läßt, kann man getrennte Schrödinger-Gleichungen für diese Bewegungszustände lösen. Für die Quantenchemie ist es besonders bedeutungsvoll, daß die getrennte Behandlung des elektronischen Molekülzustandes eine im allgemeinen sehr gute Näherung ist (Born-Oppenheimer-Approximation, Abschnitt 3.1). Das eigentliche Fundament der MO-Theorie ist jedoch die Orbital-Näherung (Abschnitt 3.2), die dem Chemiker aus dem Spezialfall der Elektronenkonfiguration der Atome geläufig ist (z.B. $1s^2 2s^2 2p^2$ für den Grundzustand des C-Atoms). Bei der praktischen Berechnung von elektronischen Ψ -Funktionen setzt man die komplizierten Molekülorbitale als Linearkombination von einfacheren „Basis-Orbitalen“ an (Abschnitt 3.3) oder berechnet unter Verwendung empirischer Parameter nur die Molekülorbitale der Valenzelektronen (Abschnitt 3.4).

3.1. Born-Oppenheimer-Näherung

Jede quantenchemische Beschreibung eines aus N Atomen und n Elektronen bestehenden Moleküls setzt die Berechnung der (Gesamt-)Wellenfunktion Ψ des Moleküls voraus, die als Funktion der Koordinaten der Atomkerne und Elektronen und der Zeit, t , aufgefaßt wird und deren Quadrat die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Moleküls in einer bestimmten Konfiguration angibt. Im Prinzip läßt sich Ψ durch Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$H\Psi = -\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (4)$$

ermitteln, wobei $i = \sqrt{-1}$ und der Operator H durch

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_k^2 - \sum_k \sum_v \frac{Z_v e^2}{r_{kv}} + \sum_{k < l} \frac{e^2}{r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_v \frac{1}{M_v} \nabla_v^2 + \sum_{\mu < \nu} \frac{Z_\mu Z_\nu e^2}{R_{\mu\nu}} \quad (5)$$

gegeben ist. Hierin ist

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (6)$$

der Laplace-Operator für das k . Elektron, $\hbar = h/2\pi$, h die Plancksche Konstante, m die Masse und e die Ladung des Elektrons, r_{kv} der Abstand des Elektrons k vom Atomkern v , r_{kl} der Abstand zwischen den Elektronen k und l , $R_{\mu\nu}$ der Abstand zwischen den Atomkernen μ und ν und $Z_\mu e$ bzw. $Z_\nu e$ die Ladung des Atomkerns μ bzw. ν .

Physikalisch bedeuten die einzelnen Terme auf der rechten Seite von Gl. (5) nacheinander:

1. die kinetische Energie der Elektronen,

2. die potentielle Energie der Elektronen im Feld der Atomkerne,

3. die elektrostatische Abstoßung der Elektronen untereinander,

4. die kinetische Energie der Atomkerne und

5. die elektrostatische Abstoßung der Atomkerne untereinander.

Zusätzlich zu diesen Termen muß der vollständige Hamilton-Operator H noch weitere Terme enthalten, die die Wechselwirkung der Elektronen mit äußeren Feldern (z.B. bei der Elektronenspinresonanz), mit dem Spin der Atomkerne (z.B. bei der Kernresonanz) und relativistische Effekte (z.B. bei Molekularstrahlen hoher Energie) berücksichtigen (bezüglich der expliziten Form dieser Terme s.⁽⁵⁾). Die Berechnung solcher schwacher Wechselwirkungen wie auch der Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion, die ausschließlich mit Hilfe der quantenmechanischen Störungstheorie erfolgt, setzt die Kenntnis der Wellenfunktion des ungestörten Systems voraus, die aus der Schrödinger-Gleichung für die stationären – meist allein interessierenden – Molekülzustände

$$H^{(0)}\Psi = E\Psi \quad (7)$$

zu entnehmen ist. Hierin ist E die Gesamtenergie des betrachteten Molekülzustands. Abgesehen von den erwähnten Spezialfällen basieren alle quantenchemischen Rechenverfahren letztlich auf der Gleichung (7), die nicht exakt zu lösen ist und daher in den chemisch interessierenden Fällen noch weiter vereinfacht werden muß, bevor eine angenäherte Lösung erhalten werden kann. Den zahlreichen in den letzten Jahrzehnten erarbeiteten Näherungsverfahren liegen verschiedene physikalische Modellvorstellungen zugrunde, deren wichtigste die Born-Oppenheimer-Näherung ist⁽⁶⁾.

Die Born-Oppenheimer-Näherung geht davon aus, daß sich die Elektronen wegen ihrer mehrere tausendmal geringeren Masse viel schneller als die Atomkerne bewegen. Die Elektronen passen sich daher jeder veränderten Lage der (z.B. um ihre Ruhelage schwingenden) Atomkerne so schnell an, daß Relaxationseffekte vernachlässigt werden können. Rechnerisch entspricht dieser Näherung die Möglichkeit, die beiden letzten Terme in Gl. (5) abzuspalten und getrennte Schrödinger-Gleichungen für die Kern- und die Elektronen-Bewegung zu lösen.

3.2. Orbital-Näherung

In der Orbital-Näherung wird die elektronische Gesamt-Wellenfunktion des Moleküls als Produkt von Orbitalfunktionen, ψ_i , der einzelnen Elektronen (1, 2, ..., n) angesetzt:

$$\Psi_{el} = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \cdots \psi_n(n) \quad (8)$$

Wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen muß der Ansatz für Ψ_{el} – bis auf das Vorzeichen – invariant gegenüber Vertauschung der Elektronen sein (Pauli-Prinzip). Ansatz (8) genügt dieser Bedingung zwar nicht, doch lassen

sich geeignete Linearkombinationen solcher Produkte bilden, die die Invarianzforderung erfüllen. Hierzu schreibt man üblicherweise den einzelnen Elektronen eine Spinquantenzahl zu und kombiniert nur Produkte mit gleicher Gesamt-Spinquantenzahl.

Rechnerisch impliziert die Orbital-Näherung im Fall abgeschlossener Schalen (d.h. wenn jedes besetzte Orbital von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt ist), daß der Ansatz für Ψ_e eine Lösung der Hartree-Fock-Gleichung ist:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_i \frac{Z_i e^2}{r_{i1}} + \sum_i (2J_i - K_i) \right] \psi_k = E_k \psi_k \quad (9)$$

wobei

$$J_i(1) = \int \frac{e^2 \psi_i^2(2)}{r_{12}} d\tau_2; \quad K_i(1) \psi_k(1) = \left[\int \frac{e^2 \psi_k(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] \cdot \psi_i(1)$$

Der Elektronenabstoßungsterm der Schrödinger-Gleichung wird also in der Hartree-Fock-Gleichung durch einen Ausdruck approximiert, der die Elektronenabstoßung nur summarisch berücksichtigt, d.h. in der Weise, daß die Abstoßung eines Elektrons nur als gemittelte Wechselwirkung dieses Elektrons mit der Gesamtverteilung aller übrigen Elektronen in die Rechnung eingeht. Da die Gesamtverteilung der Elektronen wiederum nur aus der zunächst unbekannten ψ -Funktion oder ihrem Quadrat ermittelt werden kann, setzt der Ausdruck in eckigen Klammern – d.h. der Operator der Hartree-Fock-Gleichung – die Lösung der Gleichung schon voraus. Rechnerisch kann man daher nur iterativ vorgehen, indem man von einer angenommenen Elektronenverteilung ausgeht, die Hartree-Fock-Gleichung löst, eine neue Elektronenverteilung aus der Lösung ermittelt, und so fort, bis sich die Elektronenverteilung nicht mehr ändert, d.h. selbstkonsistent wird.

Die Orbital-Näherung liegt fast allen quantenchemischen Rechnungen zugrunde.

In der üblichen, hier angedeuteten Darstellung bewirkt die Einführung einer Spinquantenzahl lediglich, daß der Linearkombinationsansatz für Ψ_e eine bestimmte algebraische Form erhält. Die Hartree-Fock-Gleichung enthält den Spin jedoch nicht mehr. Die Zuordnung einer Spinquantenzahl mag daher in diesem Zusammenhang praktisch sein; vom Standpunkt der Theorie ist sie jedoch bedenklich und ersetzbar^[7].

Da nicht die Ψ -Funktion, sondern nur ihr Quadrat eine beobachtbare Größe ist, sei hier der Vollständigkeit wegen noch die statistische (Thomas-Fermi-)Methode erwähnt, die von der kontinuierlichen Dichte-Verteilung eines Elektronengases und nicht von der Schrödinger-Gleichung ausgeht. Die statistische Theorie hat jedoch nur für Atome Bedeutung. Ihre Anwendung auf Moleküle ist problematisch und schwierig^[8-10].

3.3. Linearkombinationsmethoden

Für eine praktische Anwendung der Hartree-Fock-Gleichung auf molekulare Systeme ist eine genauere Spezifi-

zierung der Molekülorbitale ψ_k notwendig. Rechnerisch am einfachsten zu handhaben sind Linearkombinationsansätze:

$$\psi_k = \sum_i c_{ki} \varphi_i \quad (10)$$

Es liegt nahe, die „Basisfunktionen“ φ_i so zu wählen, daß sie die Form des Molekülorbitals in der Nähe der einzelnen Zentren möglichst gut approximieren. Unter Zugrundelegung verschiedener physikalischer Modelle kann diese Approximation jedoch in sehr verschiedener Weise durchgeführt werden. So kann man z.B. den φ_i die analytische Form der Wasserstoff-Atomorbitale zuschreiben:

$$\varphi_1 \sim P_k(r) \exp\left(-\frac{\alpha r}{k}\right) \quad (11)$$

wobei $P_k(r)$ ein Polynom in r bezeichnet, in dem r^{k-1} die höchste vorkommende Potenz ist. Eine einfachere Form als die Wasserstoff-Orbitale haben die Slater-Orbitale

$$\varphi_1 \sim r^{k-1} \exp\left(-\frac{\alpha r}{k}\right) \quad (12)$$

die nur eine Potenz in r enthalten. Sowohl die Wasserstoff- als auch die Slater-Funktionen bereiten jedoch Schwierigkeiten bei der Berechnung der auftretenden Integrale vom Typ

$$\int \varphi_k^*(1) \varphi_l^*(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_m(2) \varphi_n(2) d\tau \quad (13)$$

Diese Schwierigkeit wird durch Verwendung von Basis-Orbitalen, die die analytische Form der Gauss-Funktion

$$\varphi_1 \sim \exp(-\alpha r^2) \quad (14)$$

haben, vermieden. Ein Nachteil dieses Verfahrens (Gauss-Orbital-Methode) ist jedoch, daß man im allgemeinen viele Basisfunktionen benötigt, um nur ein Atomorbital zu approximieren. So braucht man z.B. zur Darstellung einer p-Orbitalfunktion mindestens eine Gruppe von zwei Gauss-Funktionen:



Besser aber ist es, wenn man vier oder mehr Gauss-Funktionen zur Darstellung einer p-Funktion kombiniert.

3.4. Semiempirische Näherungen

Weitere Vereinfachungen ergeben sich, wenn man nicht mehr alle Elektronen, sondern nur noch die Valenzelektronen berücksichtigt und wenn man nur noch bestimmte Integrale überhaupt berechnet und die anderen vernachlässigt. So ist die Vernachlässigung von Integralen mit „differentieller Überlappung“ ein Merkmal vieler semiempirischer Verfahren, d.h. Integrale vom Typ der Gl. (13)

werden Null gesetzt, wenn $n \neq m$ oder $l \neq k$. In die übrigbleibenden Integrale gehen empirisch festgelegte Zahlenwerte ein, die diese Vernachlässigungen summarisch berücksichtigen.

In die einfachsten semiempirischen Näherungen, die Hückel-Methoden, geht die explizite oder vereinfachte Form des Hartree-Fock-Operators nicht mehr ein, und alle Größen werden empirisch festgelegt (π -Elektronentheorie) oder auf die Berechnung von Überlappungsinte-

den Fundamentalkonstanten h , e und m keine empirischen Zahlenwerte benutzt) würde jedoch oft einen unverhältnismäßig hohen Aufwand an Rechenzeit erfordern oder die Kapazität einer gegebenen Rechananlage überschreiten.

In der praktischen Anwendung haben daher gerade die semiempirischen Methoden trotz ihrer offenkundigen theoretischen Unzulänglichkeiten in den letzten Jahren wieder erhöhte Beachtung gefunden. Dies hängt aber nicht nur damit zusammen, daß die semiempirischen Methoden

Tabelle 1. Code-Namen quantenchemischer Näherungen [a].

Code	Bedeutung
AMO	Alternierende MO-Methode, berücksichtigt die Elektronenabstoßung u.a. dadurch, daß Elektronen mit verschiedenem Spin verschiedenen Orbitalen zugeordnet werden [14]
AO	Atomorbital
ASMO	Antisymmetrisierte Molekülorbitale, d.h. Molekülorbitale, die das Pauli-Prinzip erfüllen. In diesem Fall ändert die Gesamtwellenfunktion ihr Vorzeichen, wenn die Koordinaten von jeweils zwei Elektronen miteinander vertauscht werden (Wellenfunktion ist antisymmetrisch in bezug auf die Vertauschung)
BO	Bindungsorbital
CI	Methode der Konfigurationswechselwirkung (configuration interaction), verwendet einen verallgemeinerten Produktansatz [s. Gl. (8)] zur Berücksichtigung von Unterschieden zwischen der Hartree-Fock- und der Schrödinger-Gleichung
CNDO	Semiempirische SCF-Methode unter vollständiger Vernachlässigung der differentiellen Überlappung (complete neglect of differential overlap) (s. [15])
DO	Differentielle Überlappung (differential overlap), d.h. Berücksichtigung von Produkten $\psi_i(1) \cdot \psi_j(1) \cdot d\tau_1$ (auch wenn $i \neq j$) bei der Integration der Hartree-Fock-Gleichungen
EHM, EHT	Erweiterte Hückel-Methode bzw. -Theorie [16]. Iterative Variante: IEHM (iterative extended Hückel method) (s. [17])
FEM	Modell der freien Elektronen, behandelt das Molekül als einen Potentialkasten, in dem sich die Elektronen frei bewegen und quantenmechanischen Randbedingungen unterliegen (free electron model)
GF	Gruppenfunktionen, meist Zweielektronenfunktionen, die anstelle von Atomorbitalen als Basis einer Linearkombinationsmethode verwendet werden [18, 19]
GO, GTO	Gauss-Orbital (Gauss-type orbital)
HMO	Hückel-MO-Methode
INDO	Semiempirische SCF-Methode unter teilweiser Vernachlässigung der differentiellen Überlappung (intermediate neglect of differential overlap) (s. [20])
KGO	Konstellationen mit Gauss-Orbitalen, spezielle CI-Methode im Fall der Verwendung von Gauss-Orbitalen [21]
LC	Linearkombinationsmethode, z.B. LCAO: Linearkombination von Atomorbitalen, entspr. LCBO, LCGO, LCPO, etc.
MC	Multi-Konfigurationsmethode (z.B. MCSCF, s. [22]), spezielle Form der CI-Methode
MINDO	Modifizierte Variante der INDO-Methode [23]
NO, NSO	Natürliche Orbitale bzw. natürliche Spinorbitale, Einelektronenfunktionen, deren Zugrundelegung eine optimale Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung ermöglicht [24, 25]
NPSO	Methode der ungepaarten Orbitale (non paired spatial orbitals) [26, 27]
PO	Pars-Orbital, Orbital eines Atomverbandes innerhalb eines Moleküls [28]
PPP	Pariser-Parr-Pople-Methode [29, 30], selbstkonsistente, die Elektronenabstoßung teilweise berücksichtigende π -Elektronen-Methode, auch P^3 -Methode genannt
SCF	Methode des selbstkonsistenten Feldes, führt die iterative Lösung der vollständigen oder angenäherten Hartree-Fock-Gleichungen durch
STO	Slater-Orbital (Slater type orbital)
VB	Valenzstrukturmethode (valence bond method), gelegentlich auch Heitler-London-Slater-Pauling-(HLSP-)Methode genannt
ZDO	Vernachlässigung der differentiellen Überlappung (zero differential overlap)

[a] Die Liste ließe sich nahezu beliebig fortsetzen.

gralen zurückgeführt (erweiterte Hückel-Theorie, EHT). Die Hückel-Methoden liefern Molekülorbitalfunktionen, die nicht selbstkonsistent sind.

In der Auswahl dessen, was man vernachlässigt und was man berechnet, welche Basis-Orbitale und was für empirisches Zahlenmaterial man verwendet, hat man nun ein weites Feld von Möglichkeiten, denen jeweils ein bestimmtes physikalisches Modell entspricht. Zur Bezeichnung dieser Modelle hat sich eine große Anzahl von Code-Namen in der Literatur eingebürgert (s. Tabelle 1), wodurch der simple Grundgedanke der Vereinfachung der Schrödinger-Gleichung zu einer Geheimwissenschaft auszuwachsen droht. Grundsätzlich würde man natürlich einem Modell den Vorzug geben, das eine möglichst genaue Lösung der Schrödinger-Gleichung impliziert. Die Durchführung einer „ab-initio“-Rechnung (d.h. einer Rechnung, die von der Hartree-Fock-Gleichung ausgeht und außer

erheblich weniger Rechenzeit als die ab-initio-Methoden benötigen und sich daher auf relativ große Moleküle anwenden lassen, sondern auch damit, daß die „quantenchemische Interpolation“ berechenbarer Moleküleigenschaften (zu der die semiempirischen Verfahren überhaupt nur brauchbar sind) oft alles ist, was der Chemiker benötigt, wenn er mehr an allgemeinen Gesetzmäßigkeiten als an Zahlenwerten interessiert ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit genügt es daher, einige typische Anwendungen von semiempirischen Rechnungen an einfachen Beispielen zu erläutern.

In Tabelle 2 sind die im Mülheimer Rechenzentrum laufenden semiempirischen Verfahren zusammengestellt. Aus den angegebenen Rechenzeiten wie auch dem Kernspeicherplatzbedarf kann man das für die Quantenchemie charakteristische Dilemma erkennen, daß mit zunehmender theoretischer Strenge auch der Rechenaufwand wächst.

Tabelle 2. Einige quantenchemische Programme des Mülheimer Rechenzentrums [a].

Programmen-Name	Quantenchemische Näherung	Max. Zahl der Valenzelektronen	Kernspeicherbedarf (k = 1000 Speicherplätze)	Rechenzeit (s)
HUCKF	Hückel-MO-Methode (π -Elektronentheorie mit ω -Variation und Konvergenz erzwingung)			
SCFCON	Pariser-Parr-Pople-Methode mit Konfigurationswechselwirkung	Triplett: 30 Singulett: 80	38 k	Naphthalin: 131 (10 Elektr.)
HMOV	Erweiterte Hückel-Methode mit Slater-Orbitalen für 1s-, 2s- und 2p-Valenzelektronen	98	36 k	Äthan: 12 (14 Elektr.)
SCCC-MO	Erweiterte Hückel-Methode mit beliebigen Basis-Orbitalen und unter Berücksichtigung aller Valenzelektronen bis einschließlich 4s, 4p, 3d (max. Ordnungszahl 30). Iterative Berechnung selbstkonsistenter Partialladungen möglich	60	38 k	Äthan: 29 (14 Elektr.)
CNINDO	Semiempirische Variante der Methode des selbstkonsistenten Feldes (ähnlich QCPE 141) für offene und abgeschlossene Schalen	80	38 k	Äthan: 20 (14 Elektr.)
CNDO-CI	Variante von CNINDO mit Konfigurationswechselwirkung	60	38 k	
CNDO-LS	Störungstheoretische Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung im Rahmen der CNDO-Näherung	60	38 k	
MOLVAR	CNDO-Methode mit automatischer Minimumvariation bezüglich beliebiger Parameter	60	38 k	
SCFAT	Hartree-Fock-Methode für Atome mit abgeschlossenen Schalen			

[a] Ausgetestete FORTRAN-IV-Versionen, die auf Anfrage von F. Mark (MPI für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim) bezogen werden können. Die meisten der hier zusammengestellten Programme sind in der Gruppe von F. Mark entwickelt oder – ausgehend von QCPE-Programmen – an den Großrechner PDP 10 adaptiert worden.

Die Rechenzeit wächst außerdem stark mit der Molekülgröße, und zwar etwa mit der dritten Potenz der Zahl der Valenzelektronen.

Die im folgenden besprochenen Ergebnisse der MO-Theorie wurden mit der erweiterten Hückel-Methode erhalten, die besonders leicht zu interpretieren ist und sich auch leicht auf angeregte und ionisierte Gebilde anwenden läßt^[11], deren Behandlung mit strengeren Verfahren noch Schwierigkeiten bereitet.

4. Anwendungsbeispiele aus der MO-Theorie

MO-Rechnungen liefern zunächst Zahlenwerte der Orbitalenergien, E_k (zweite Zeile im Beispiel der Tabelle 3). Im Grundzustand besetzen die 14 Valenzelektronen des Äthans jeweils paarweise die untersten sieben Niveaus (von denen einige entartet sind, d.h. gleiche Energien haben), woraus eine elektronische Gesamtenergie von $E = -243.673$ eV resultiert. Zu jedem E_k gehört ein Satz von Koeffizienten des Linearkombinationsansatzes der

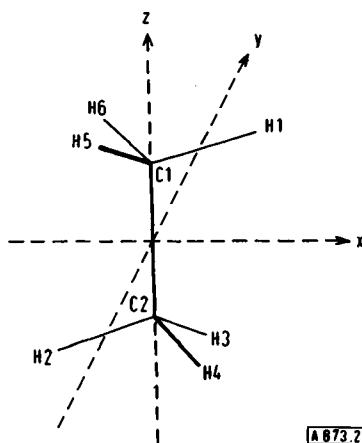


Abb. 2. Koordinatensystem des Äthans und Numerierung der Atome (s. auch Tabelle 3).

Orbitalfunktion, ψ_k (in der Spalte unter E_k), deren Quadrat die partielle Ladungsverteilung im Molekülorbital repräsentiert. Aus Abbildung 2 und den Koeffizienten der beiden a_{1g} -Orbitale kann man entnehmen, daß diese den Hauptbeitrag zur C—C-Bindung im Äthan liefern; im $2a_{1g}$ -MO z.B. verstärken sich die $2p_z(C)$ -Atomorbitale im Überlappungsgebiet der Bindungsachse (s. Abb. 3). Entsprechend folgt aus Tabelle 3, daß das oberste besetzte (entartete) $1e_g$ -MO C—C(π -) antibindend und C—H-bindend ist, daß auch das tiefliegende a_{2u} -Orbital C—C(σ -) antibindend ist usw. Diese Antibindungs-Beiträge werden jedoch überkompensiert durch Bindungs-Beiträge, so daß insgesamt bindende MOs resultieren (MO-Bindungsenergie negativ; Zahlenwerte in eV).

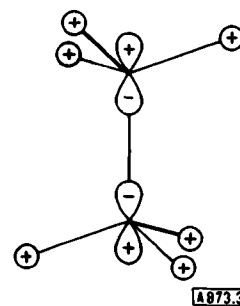


Abb. 3. Schematische Darstellung des $2a_{1g}$ -MO von Äthan (Koordinatensystem wie in Abb. 2). In diesem MO dominieren die Linearkombinationskoeffizienten der an C1 und C2 lokalisierten p_z -Basisorbitale (+0.5626 und -0.5626 in Tabelle 3), die im Raum zwischen den C-Atomen das gleiche Vorzeichen haben und wesentlich zur C—C-Bindungsenergie beitragen (der kleine Beitrag der 2s-Orbitale an C1 und C2 ist hier weggelassen). Entsprechend ergibt sich, daß das $2a_{1g}$ -MO C—H-bindend ist.

Sowohl die elektronische Anregung (Beförderung eines Elektrons von $1e_g$ zu dem im Grundzustand unbesetzten Orbital $2a_{2u}$) als auch die Ionisierung (Entfernung eines Elektrons aus dem $1e_g$ -MO) führen zu einem entarteten elektronischen Zustand, der nach dem Satz von Jahn und Teller^[12] in eine Konformation niedrigerer Symmetrie übergehen muß. Es hat daher keinen Sinn, Rechnungen

am angeregten oder ionisierten Äthanmolekül unter Beibehaltung der D_{3d} -Symmetrie durchzuführen.

Zur Illustration betrachten wir zwei verzerrte Konformationen des Äthanmoleküls, die durch 1,1- und 1,2-Anäherung der H-Atome unterschieden sind (s. Abb. 4). Solche Konformationen können als Modell für den Übergangszustand der Abspaltung von H_2 -Molekülen angesehen werden, die bei der Vakuum-UV-Photolyse des

dungsabständen – z. B. in einem irgendwie angenommenen Übergangszustand – nur dann vernünftige Ergebnisse erwarten, wenn man sich auf den Vergleich hinreichend ähnlicher Systeme beschränkt. Gerade dies ist jedoch ein in der Praxis häufig vorkommender Fall.

Zu den reaktionskinetischen Anwendungen der MO-Theorie gehören auch Berechnungen von Aktivierungsenergien bei Konformationsänderungen. Als Beispiel be-

Tabelle 3. Molekülorbitale ψ_k von Äthan: Eigenwerte E_k (= Orbitalenergien), Linearkombinationskoeffizienten c_{ki} [vgl. Gl. (10)] und MO-Bindungsenergien für die besetzten und das unterste (im Grundzustand) unbesetzte Orbital des Äthans (s. Abb. 2 und 3).

	$2a_{2u}$	$1e_g$	$2a_{1g}$	$1e_u$	$1a_{2u}$	$1a_{1g}$		
	3.213	-13.751	-13.751	E_k -14.104	-15.855	-15.855	-21.856	-26.682
				c_{ki}				
H(1)	-0.2604	-0.0610	-0.3700	0.1165	-0.3128	-0.0115	0.1883	0.0847
H(2)	0.2604	-0.0610	-0.3700	0.1165	0.3128	0.0115	-0.1883	0.0847
H(3)	0.2604	-0.2899	0.2378	0.1165	-0.1664	0.2651	-0.1883	0.0847
H(4)	0.2604	0.3509	0.1322	0.1165	-0.1464	-0.2766	-0.1883	0.0847
H(5)	-0.2604	-0.2899	0.2378	0.1165	0.1664	-0.2651	0.1883	0.0847
H(6)	-0.2604	0.3509	0.1322	0.1165	0.1464	0.2766	0.1883	0.0847
Cs(1)	-0.1230	0	0	-0.0785	0	0	0.4003	0.4596
Cs(2)	0.1230	0	0	-0.0785	0	0	-0.4003	0.4596
Cx(1)	0	-0.0755	-0.4579	0	-0.3994	-0.0147	0	0
Cx(2)	0	0.0755	0.4579	0	-0.3994	-0.0147	0	0
Cy(1)	0	0.4579	-0.0755	0	-0.0147	0.3994	0	0
Cy(2)	0	-0.4579	0.0755	0	-0.0147	0.3994	0	0
Cz(1)	1.0538	0	0	0.5626	0	0	0.1021	-0.0199
Cz(2)	1.0538	0	0	-0.5626	0	0	0.1021	0.0199
	MO-Bindungsenergien							
	7.3395	-0.6561	-0.6561	-1.1661	-1.7373	-1.7373	-2.5089	-3.6038

Äthans eine große Rolle spielt^[13]. Die EHT-Rechnung ergibt hier sowohl für das angeregte als auch für das ionisierte Äthan, daß der Übergangszustand der 1,1-Eliminierung von H_2 gegenüber der 1,2-Eliminierung energetisch bevorzugt ist. Experimentell nachgewiesen wurde bisher nur im Fall der elektronischen Anregung, daß die 1,1-Eliminierung bevorzugt abläuft.

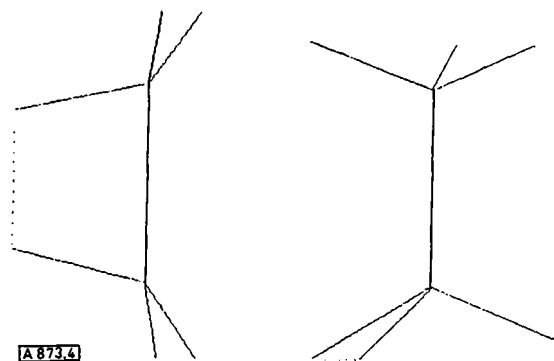


Abb. 4. Plotter-Zeichnung des Übergangszustandes für die 1,2- (linkes Bild) und 1,1-Abspaltung eines H_2 -Moleküls (rechtes Bild) aus Äthan. Die punktierte Linie entspricht jeweils einem $H \cdots H$ -Abstand von 1.1 Å (gegenüber ca. 1.78 Å im unverzerrten Äthan).

Da EHT-Rechnungen wie auch die meisten anderen semiempirischen Verfahren die Gleichgewichtsabstände von Bindungen nicht korrekt zu ermitteln gestatten, kann man von Modellrechnungen mit fest vorgegebenen Bin-

trachten wir hier die Rotationsbarrieren von Vinylcyclopropan und Cyclopropancarbaldehyd, die in den letzten Jahren verschiedentlich Gegenstand von spektroskopischen Untersuchungen und theoretischen Deutungen gewesen sind^[31–34]. Von Interesse war insbesondere die Frage, inwieweit die π -Elektronenkonjugation zwischen Doppelbindung und Cyclopropanring eine Rolle spielt.

Man kann diese Frage dadurch entscheiden, daß man MO-Gesamtenergien als Funktion des Drehwinkels der $C-C_2H_3$ - bzw. $C-CHO$ -Bindung für den ersten Anregungs- und den Grundzustand berechnet. Wenn die Elektronenkonjugation eine Rolle spielt, dann sollte man – ähnlich wie beim Butadien – erwarten, daß die elektronische Anregung des Moleküls zur Erhöhung der Rotationsbarriere führt. Die Ergebnisse solcher Rechnungen sind in den Abbildungen 5 und 6 dargestellt, in denen die Drehwinkel 0° jeweils zu den *trans*-Konformationen gehören. Es zeigt sich, daß die Rotationsbarriere beim Vinylcyclopropan durch elektronische Anregung etwas erhöht (analog dem Butadien), beim Cyclopropancarbaldehyd dagegen erniedrigt wird. Konjugationseffekte können daher nur im ersteren Fall eine Rolle spielen.

Ein weites und noch kaum erschlossenes Anwendungsfeld der MO-Theorie bietet die Massenspektrometrie organischer Moleküle^[35,36]. In der Literatur auf diesem Gebiet spielt die Betrachtung von Konformationsänderungen und von Ladungsverteilungen im zerfallenden Ion eine Rolle. So wird z. B. angenommen, daß bei der McLafferty-Um-

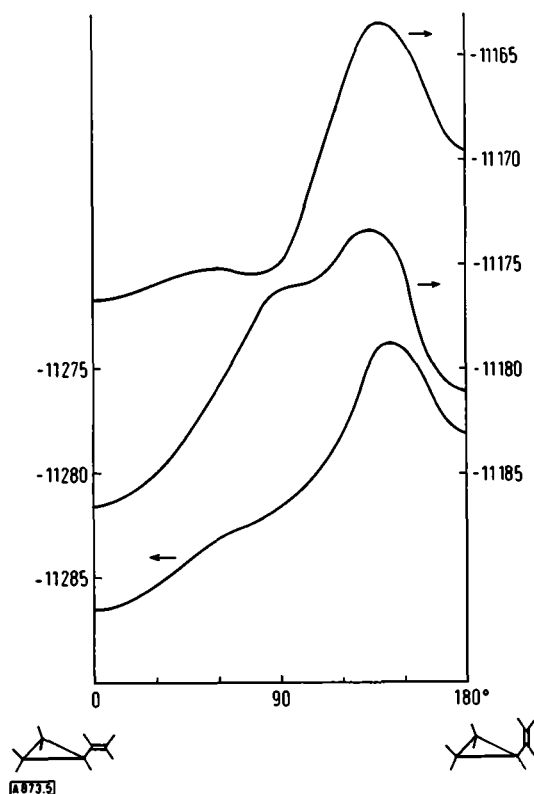


Abb. 5. Elektronische Gesamtenergie (kcal/mol) von Vinylcyclopropan (nach der erweiterten Hückel-Theorie) in Abhängigkeit vom Drehwinkel um die C—C₂H₃-Bindung, und zwar für den Grundzustand (untere Kurve, linke Ordinate) sowie den 1. und 2. Anregungszustand (mittlere und obere Kurve, rechte Ordinate).

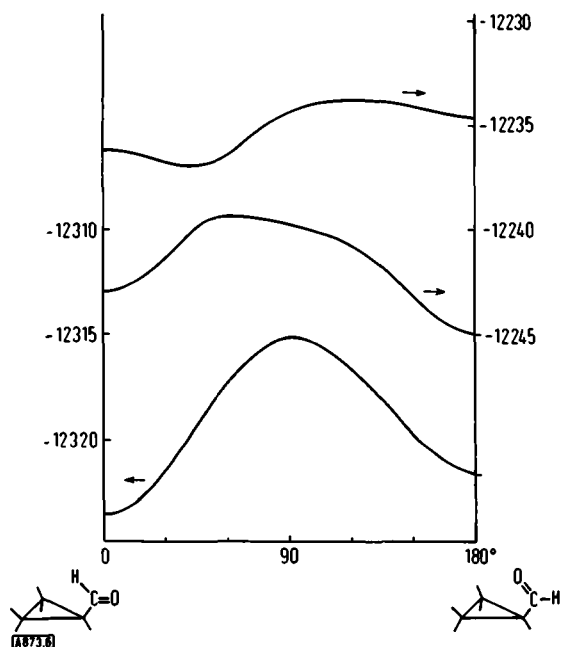
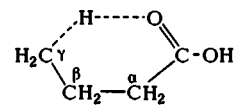


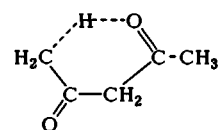
Abb. 6. Elektronische Gesamtenergie (kcal/mol) von Cyclopropan-carbaldehyd (nach der erweiterten Hückel-Theorie) in Abhängigkeit vom Drehwinkel um die C—CHO-Bindung für den Grundzustand (untere Kurve, linke Ordinate) sowie den 1. und 2. Anregungszustand (mittlere und obere Kurve, rechte Ordinate).

lagerung des Buttersäure-Ions ein Proton im sechsgliedrigen Übergangszustand von der γ -Position an die Carbonylgruppe wandert, worauf anschließend die C—C-Bindung zwischen dem α - und dem β -C-Atom gelöst und Äthylen abgespalten wird. Es ist jedoch a priori nicht zu

entscheiden, welcher dieser beiden Schritte die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt. EHT-Rechnungen an mehreren Konformationen dieses Übergangszustandes zeigen nun, daß die Protonenwanderung und nicht die Dissoziation der C—C-Bindung die Aktivierungsenergie



der Umlagerung bestimmt. Darüber hinaus erklärt die EHT-Rechnung aber auch, warum im analogen Fall des 2,4-Pentandions (Acetylacetons) die McLafferty-Umlagerung nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt. Es zeigt



sich hier, daß die Aktivierungsenergie für den H-Übergang erheblich höher als bei der Buttersäure ist, und daß die Energie der C _{α} —C _{β} -Bindung im umgelagerten Ion sogar geringfügig größer als im Ausgangszustand ist.

5. Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

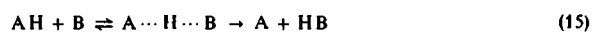
Da die Schrödinger-Gleichung sowohl die Zeit als auch die Koordinaten aller Atomkerne eines Systems enthält, muß sich im Prinzip jede denkbare reaktionskinetische Situation auf diese Basis zurückführen lassen. Ein praktischer Weg hierzu besteht darin, getrennte Schrödinger-Gleichungen für die einzelnen Bewegungszustände zu lösen (vgl. Abschnitt 3) und die statistische Verteilung der Energiezustände zu berücksichtigen, d. h. die (in Abschnitt 2) erwähnten Zustandssummen zu ermitteln. (Die explizite Zeitabhängigkeit der Schrödinger-Gleichung spielt nur in Sonderfällen, z. B. bei Strahlungsübergängen zwischen elektronischen Zuständen, eine Rolle.) Bei vielen wichtigen (den meisten thermischen) Reaktionen ist die elektronische Zustandssumme gleich eins, d. h. es ist während der gesamten Reaktion nur ein elektronischer Zustand realisiert (adiabatische Reaktion). Die Anwendung der Schrödinger-Gleichung auf diesen Zustand erfordert dann die Berechnung der Elektronenenergie E als Funktion der Koordinaten sämtlicher Atomkerne des reagierenden Systems. Im einfachsten Fall – Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls – hängt E nur von einer Koordinate, dem Kernabstand (der daher auch Reaktionskoordinate ist), ab und läßt sich graphisch als Potentialkurve darstellen. Im allgemeinen ist E jedoch nur als vieldimensionale Potentialenergie-Hyperfläche vorstellbar, auf der ein spezieller Weg minimalen Energieaufwands als Reaktionskoordinate ausgezeichnet ist. Durch den Sattelpunkt entlang der Reaktionskoordinate wird die Aktivierungsenergie der Reaktion festgelegt.

Angeichts der Schwierigkeiten, die man bereits bei der MO-theoretischen Berechnung der Elektronenenergie für

nur eine Kernkonfiguration eines gegebenen Moleküls hat, ergibt sich also, daß die Berechnung der Aktivierungsenergie im allgemeinen einen formidablen Rechenaufwand erfordert. Vereinfachungen ergeben sich in Fällen, in denen die Reaktionskoordinate bekannt ist, z. B. bei der Rotation um eine Bindung oder bei anderen einfachen Isomerisierungen (s. Abschnitt 4). In anderen Fällen existieren plausible theoretische Modelle, durch die die Reaktionskoordinate festgelegt wird. Zwei wichtige Modelle dieser Art, für deren Anwendung ausgetestete Programme im Mülheimer Rechenzentrum vorliegen, werden in den beiden folgenden Abschnitten beschrieben.

5.1. BEBO-Methode

Die BEBO-Methode^[1] erlaubt die Berechnung von Aktivierungsenergien und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in dem praktisch wichtigen Spezialfall der H-Atomübertragungsreaktionen^[37]:



Das Modell geht davon aus, daß die Bindung H—B während der Reaktion teilweise schon geknüpft wird, bevor noch die A—H-Bindung vollständig gelöst ist, und daß die Reaktionskoordinate durch die Erhaltung der Bindungsordnung festgelegt ist; d. h. die Summe der Bindungsordnung von A...H und H...B soll in der

Energie V entlang der Reaktionskoordinate als Funktion von experimentellen Einfachbindungs-Abständen, R_i , und Energien, E_i , auszudrücken:

$$V = f(E(A-H), E(H-B), R(A-H), R(H-B), R(A-B)) \quad (16)$$

Das Maximum von V entlang der Reaktionskoordinate entspricht dann der potentiellen Energie der Aktivierung, V^* , die noch um die Nullpunktenergien von Ausgangs- und Übergangs-Zustand zu korrigieren wäre, um einen theoretischen Zahlenwert der beobachtbaren Aktivierungsenergie zu erhalten.

In der BEBO-Näherung wird der Übergangszustand der H-Übertragung als lineares dreiatomiges Gebilde aufgefaßt, von dessen vier Normalschwingungen eine entfällt, weil sie die Reaktionskoordinate repräsentiert. Die übrigen drei entsprechen einer Streckschwingung und zwei (entarteten) Knickschwingungen, für die bei kleinen Amplituden ein parabolischer Potentialverlauf angenommen werden kann. Die Frequenzen dieser Schwingungen lassen sich daher unmittelbar aus den Massen von A und B und den Kraftkonstanten (d. h. den 2. Ableitungen der Potentiale nach den entsprechenden Normalkoordinaten) entnehmen.

Es liegt nahe, das BEBO-Modell auf alle Fälle anzuwenden, in denen die erforderlichen Daten schon vorliegen. Geht man aus von den Paulingschen Einfachbindungsenergien^[38] und den mit verschiedenen Methoden bestimmten Einfachbindungsabständen^[39], so erhält man die in Tabelle 4 zusammengestellten berechneten Aktivierungs-

Tabelle 4. Potentielle Energie der Aktivierung, V^* , nach der BEBO-Methode in kcal/mol. Werte in Klammern aus [40].

	F	O	H	Cl	C	N	Br	S	P	J	Si	Se	As
F—H	3.6		31.8 (35.0)										
O—H	0	3.2											
H—H	1.4 (1.7)	4.4 (5.2)	8.2 (8.0)				18.4 (19.4)			33.7 (33.5)			
Cl—H	0	0.7	4.3 (5.2)	0									
C—H	1.4 (1.2)	3.6 (8.3)	7.8 (7.4)	5.4 (3.9)	12.1 (14.1)		16.4 (18.2)			30.7 (35.0)			
N—H	0		2.8 (2.0)	0	5.0 (5.7)	2.9							
Br—H			1.7 (0.9)	0	5.1 (4.1)		0						
S—H			1.0	0	3.1 (4.1)		1.1	0					
P—H			1.8	0					2.6				
J—H			0.9 (0.7)	0	3.3 (2.3)					0			
Si—H	1.0	0.5	1.7	0	3.6		0	0.8		0	3.1		
Se—H			0									0	
As—H	0		0	0			0			0			0

Reaktionskoordinate gleich eins sein. Die Anwendung dieses Konzeptes setzt ferner voraus, daß zwischen Bindungsordnung und -abstand einerseits und zwischen Bindungsenergie und Bindungsordnung andererseits eindeutige Zusammenhänge bestehen. Solche Zusammenhänge lassen sich durch ein großes empirisches Material belegen, so daß es möglich wird, die potentielle

energien, denen Literaturwerte – soweit vorhanden – gegenübergestellt sind. (In Tabelle 4 ist der Zahlenwert 0 für diejenigen Fälle eingetragen, in denen das Potential V kein Maximum entlang der Reaktionskoordinate aufweist.) Da Nullpunktenergien in Tabelle 4 nicht berücksichtigt sind, lassen sich einerseits noch Verfeinerungen dieser Zahlenwerte anbringen; andererseits erscheinen die BEBO-Werte um so fragwürdiger, je kleiner sie sind, da die theoretischen Voraussetzungen der Normalkoordi-

[*] BEBO ist abgeleitet von „Bindungsenergie und Bindungsordnung“.

natenanalyse in diesem Energiebereich nicht mehr erfüllt sein können. Insgesamt zeigt jedoch der Vergleich zwischen experimentellen Aktivierungsenergien und berechneten V^* -Werten eine sehr befriedigende Übereinstimmung.

Das im Mülheimer Rechenzentrum laufende Programm (QET) ist im wesentlichen eine adaptierte Version des ursprünglich von Vestal geschriebenen IBM-Programms⁽⁴²⁾. Es läßt sich auf Moleküle mit bis zu 100 Freiheitsgraden und insgesamt 25 primäre, sekundäre und tertiäre Zer-

Tabelle 5. Kinetische Isotopeneffekte bei Raumtemperatur für H-Abstraktion durch Radikale, nach der BEBO-Methode berechnet.

Reaktion 1:	$C_2H_6 + C_2H_5$	$C_2H_6 + C_2H_3$	$C_2H_6 + C_2H$	$C_2H_4 + C_2H_3$	$C_2H_4 + C_2H$	$C_2H_2 + C_2H$
Reaktion 2:	$C_2D_6 + C_2D_5$	$C_2D_6 + C_2D_3$	$C_2D_6 + C_2D$	$C_2D_4 + C_2D_3$	$C_2D_4 + C_2D$	$C_2D_2 + C_2D$
k_1/k_2	28.9	23.9	5.5	29.7	10.4	32.1

Eine spezielle Anwendung der BEBO-Methode ist die Berechnung des kinetischen Isotopeneffektes, der u. a. bei der mechanistischen Untersuchung von strahlenchemischen Reaktionen berücksichtigt werden muß. Wie die Beispiele in Tabelle 5 zeigen, ist der kinetische Isotopeneffekt groß. Er wird wesentlich durch den quantenmechanischen Tunneleffekt bestimmt. Eine experimentelle Bestätigung der in Tabelle 5 zusammengestellten Rechenergebnisse steht jedoch noch aus.

Für die Anwendung der BEBO-Methode ist der Rechenaufwand vergleichsweise gering. Das Mülheimer BEBO-Programm benötigt 8000 Speicherplätze, die Rechenzeiten liegen typischerweise in der Größenordnung von 10 s. Sie hängen etwas von der Temperatur des betrachteten Systems ab.

5.2. Quasi-Gleichgewichtstheorie der Massenspektren

Im Bereich niedriger Drucke – wie z. B. in einem Massenspektrometer, aber auch bei Gasreaktionen – hängt die Geschwindigkeitskonstante k einer monomolekularen Zerfallsreaktion nicht nur von der Aktivierungsenergie E_A des Zerfalls, sondern auch von der inneren Energie E des Moleküls ab. Die von Rosenstock, Wallenstein, Wahrhaftig und Eyring⁽⁴¹⁾ formulierte Theorie der Massenspektren geht davon aus, daß die Geschwindigkeit, mit der sich die dem Molekül (z. B. durch Elektronenstoß oder durch Photoionisierung) zugeführte innere Energie auf sämtliche Schwingungsfreiheitsgrade verteilt, immer groß gegenüber der Zerfallsgeschwindigkeit ist. Es existiert dann eine Quasi-Gleichgewichtsverteilung der Zustände, die mit den Methoden der statistischen Mechanik ermittelt werden kann. Für die energieabhängige Geschwindigkeitskonstante leiteten Rosenstock et al. den Ausdruck

$$k(E) = \frac{s}{h} \frac{W^\ddagger(E - E_A)}{\rho(E)} \quad (17)$$

ab. Hier ist s ein Symmetriefaktor (Zahl der äquivalenten Zerfallsweisen), $W^\ddagger(E - E_A)$ die Zahl der Zustände des aktivierten Komplexes mit Energien über E_A und $\rho(E)$ die Dichte der Zustände zwischen E und $E + dE$. W^\ddagger und ρ hängen in komplizierter Weise von den Normalschwingungen des Moleküls ab, die bei der Anwendung der Theorie als Eingabedaten bekannt sein müssen.

fallsschritte anwenden und liefert Aussagen über die Zerfallsspektren (Breakdown Graphs) der Ionen, über Intensitäten metastabiler Ionen, über die kinetische Energie von Fragmenten und über die Temperaturabhängigkeit der Massenspektren. Zur Illustration ist in Abbildung 7 das Zerfallsspektrum des Methanions dargestellt. Es liefert für jeden Punkt der Energie-Skala (entsprechend der dem Methanmolekül über das Ionisierungspotential hinaus zugeführten Überschussenergie) eine auf insgesamt eins normierte Verteilung von Bruchstücken des Methanions. So läßt sich z. B. ableiten, daß CH_4^+ -Ionen mit einem Energieinhalt über etwa 1.7 eV vollständig in CH_3^+ zerfallen. Da CH_4^+ der intensivsten Massenlinie im Massenspektrum des Methans entspricht, ergibt sich, daß von der in Ionenquellen üblichen Elektronenenergie von 70 eV im allgemeinen nur ein kleiner Bruchteil im Stoß auf das Methanmolekül übertragen wird.

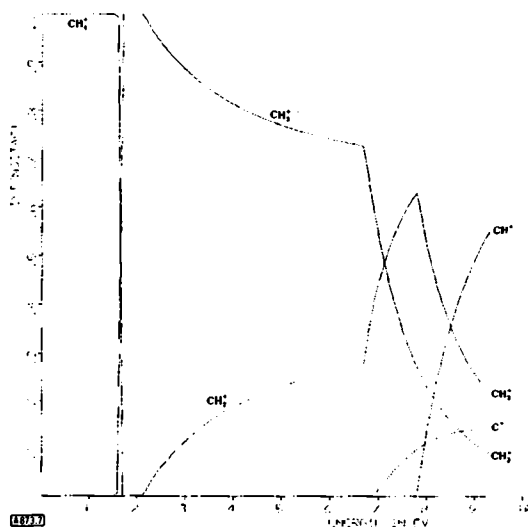


Abb. 7. Zerfallsspektrum des Methanions (Plotter-Zeichnung) nach der Quasi-Gleichgewichtstheorie (relative Ionenintensität als Funktion der dem Molekül über das Ionisierungspotential hinaus zugeführten Energie E). Durch jede vertikale Linie ($E = \text{const.}$) wird ein „mono-energetisches Massenspektrum“ festgelegt (Summe der Intensitäten = 1).

Das QET-Programm benötigt ca. 33000 Kernspeicherplätze und einen relativ hohen Aufwand an Rechenzeit, der mit der Molekülgröße und der Zahl der Zerfallsreaktionen stark anwächst. Für die Berechnung des Massenspektrums von Äthan wurde (bei zehn Zerfallsreaktionen) eine Rechenzeit von 4 min benötigt.

6. Integration kinetischer Gleichungssysteme

Ein Rechnerproblem par excellence ist die Auswertung von Daten, die bei der Pulsradiolyse anfallen. Pulsradiolytische Systeme sind charakterisiert durch eine große Anzahl von parallel und nacheinander verlaufenden Reaktionen, die alle ähnliche Geschwindigkeiten haben. Man kann dann nicht mehr – wie sonst so oft in der Kinetik – mehrere Reaktionen neben einer geschwindigkeitsbestimmenden vernachlässigen, sondern muß das gesamte System von gekoppelten, nichtlinearen Differentialgleichungen, das diesem chemischen Gleichungssystem entspricht, numerisch lösen. Da die Primärdaten (als Funktion der Zeit registrierte Extinktionsänderungen) in der Regel nicht die angestrebte Genauigkeit haben, läßt sich die Auswertung nur durch Vergleich mit Modellrechnungen durchführen, nicht aber durch rechnerische Ermittlung eines unbekannten Reaktionsschemas aus den Meßwerten.

Zur Anpassung eines vorgegebenen Reaktionsschemas an die gemessenen Daten werden allgemein Programme verwendet, die eine (im Sinne der Methode der kleinsten Quadrate) optimale Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien aus Konzentrations-Zeit-Messungen erreichen. Ausgehend von Schätzwerten der Geschwindigkeitskonstanten wird das Differentialgleichungssystem hierbei iterativ gelöst, wobei nach jedem Schritt eine Verbesserung der Schätzwerte angebracht wird. Das Verfahren wurde bei der Aufklärung von thermischen Isomerisierungen in der Cyclododecatrien-Reihe verwendet^[43].

Herrn Dr. F. Mark danke ich sehr für einige wichtige Hinweise und Herrn Dr. P. Potzinger für kritische Durchsicht des Manuskripts.

Eingegangen am 18. November 1971 [A 873]

- [1] K. B. Wiberg: Physical Organic Chemistry. Wiley, New York 1964.
- [2] J. A. Pople u. D. L. Beveridge: Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill, New York 1970.
- [3] P. M. Kuznesof, QCPE 94.
- [4] M. J. S. Dewar, QCPE 136.
- [5] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss u. R. B. Bird: Molecular Theory of Gases and Liquids. Wiley, New York 1954, S. 1044.
- [6] M. Born u. R. Oppenheimer, Ann. Physik 84, 74 (1927).
- [7] F. A. Matsen, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3525 (1970).

- [8] V. Fock, Z. Physik 61, 126 (1930).
- [9] P. Gombas: Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen. Springer, Wien 1949.
- [10] G. S. Handler u. S. Golden, J. Chem. Phys. 44, 1812 (1966).
- [11] Vgl. G. von Büнау, Habilitationsschrift, Technische Universität Braunschweig 1971.
- [12] H. A. Jahn u. E. Teller, Proc. Roy. Soc. A 161, 220 (1937).
- [13] J. R. McNesby, Actions chim. et biol. radiations 9, 37 (1966).
- [14] R. Pauncz, J. de Heer u. P. O. Löwdin, J. Chem. Phys. 36, 2247, 2257 (1962).
- [15] J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, J. Chem. Phys. 43, 129 (1965).
- [16] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963); s. auch QCPE 30, 64 u. 95.
- [17] B. J. Duke, Theoret. Chim. Acta 9, 260 (1968).
- [18] M. Klessinger u. R. McWeeny, J. Chem. Phys. 42, 3343 (1965).
- [19] M. Klessinger, J. Chem. Phys. 43, 117 (1965).
- [20] J. A. Pople, D. L. Beveridge u. P. A. Dobosh, J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967); s. auch QCPE 141, 142 u. 144.
- [21] H. Preuß, Mol. Phys. 8, 157 (1964).
- [22] M. L. Benston u. D. P. Chong, Mol. Phys. 14, 449 (1968).
- [23] N. Baird u. M. J. S. Dewar, J. Chem. Phys. 50, 1262 (1969); s. auch QCPE 137.
- [24] W. Kutzelnigg, Theoret. Chim. Acta 1, 327 (1963).
- [25] P. O. Löwdin, Phys. Rev. 97, 1474 (1955).
- [26] J. W. Linnett, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2643 (1961).
- [27] D. M. Hirst u. J. W. Linnett, J. Chem. Soc. 1962, 1035, 3844.
- [28] O. E. Polansky u. G. Derflinger Int. J. Quantum Chem. 1, 379 (1967).
- [29] R. Pariser u. R. G. Parr, J. Chem. Phys. 21, 466, 767 (1953).
- [30] J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953).
- [31] L. S. Bartell u. J. P. Guillery, J. Chem. Phys. 43, 647 (1965).
- [32] H. Günther u. D. Wendisch, Angew. Chem. 78, 266 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 251 (1966).
- [33] W. Lüttke u. A. de Meijere, Angew. Chem. 78, 544 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 512 (1966).
- [34] G. R. DeMare u. J. S. Martin, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5033 (1966).
- [35] J. C. Lorquet, Mol. Phys. 9, 101 (1965).
- [36] K. Hirota u. Y. Niwa, J. Phys. Chem. 72, 5 (1968).
- [37] H. S. Johnston: Gas Phase Reaction Rate Theory. Ronald Press, New York 1966.
- [38] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1968, 3. Aufl.
- [39] Chemical Society, Spec. Publ. No. 11: Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. London 1958 und 1965 (Suppl.).
- [40] A. F. Trotman-Dickenson u. G. S. Milne: Tables of Bimolecular Gas Reactions. NSRDS-NBS 9, Washington 1967.
- [41] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig u. H. Eyring, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 38, 667 (1952).
- [42] M. Vestal u. G. Lerner, ARL 67-0114 (1967).
- [43] B. Weimann, noch unveröffentlicht.