

Die Vorhersage von Molekülen – mehr Realismus bitte! **

Roald Hoffmann,* Paul von Ragué Schleyer* und Henry F. Schaefer III*

Theoretische Chemie · Hypothetische Moleküle ·
Quantenchemie · Thermodynamik

Die Berechnung von Molekülen, für es die noch keine experimentellen Belege gibt, ist ein reges Betätigungsfeld. Derlei Studien sind eine wunderbare Sache: Zum einen dienen sie als Kennzeichen für die Verlässlichkeit der Theorie, zum anderen erzeugen sie ein fruchtbares Spannungsfeld zwischen Theorie und Synthese in der Chemie. Für die berechneten Moleküle wird „Stabilität“ geltend gemacht – mal stillschweigend, mal ausdrücklich –, und die Autoren dieses Essays haben diesbezüglich genauso viel Schuld auf sich geladen wie andere auch. Wir schlagen daher vor, dass jegliche Behauptungen zur Stabilität von Molekülen näher bestimmt und die durchgeführten Berechnungen umsichtig beschrieben werden.

Stabil, instabil

Reden wir über „Stabilität“: Es gibt thermodynamische Stabilität, die von

Änderungen der freien Energie, ΔG , bestimmt wird. Und es gibt kinetische Beständigkeit, die durch eine Geschwindigkeitskonstante (zu der die Lebensdauer invers ist) gemessen wird, die wiederum von einem präexponentiellen Faktor, von Konzentrationen und einer Aktivierungsenergie, E_a , abhängt. Daneben gibt es unpräzise, aber altehrwürdige Wörter wie „stabil“ und „instabil“, deren Sinngehalt sich in verschiedenen Wissenschaftszweigen mehr oder weniger unterscheiden kann.^[1] Grob geschätzt bedeutet „Stabilität“ im gewöhnlichen Sprachgebrauch der Physik in 95 % der Fälle thermodynamische Stabilität und in 5 % kinetische Stabilität. In der Chemie ist es gerade umgekehrt. Alle organischen Moleküle in unserem Körper (mit Ausnahme kleiner Moleküle oder Ionen vom Carbonattyp) sind in Gegenwart von Sauerstoff thermodynamisch instabil.

In unserer Vorstellung, wie auch im alltäglichen Diskurs, vermengt sich Stabilität im thermodynamischen Sinn mit Stabilität im Sinne kinetischer Beständigkeit. Was die Thermodynamik betrifft, dürfte der Begriff „stabil“ nur auf das globale Minimum angewendet werden, und der Begriff „metastabil“ auf alle anderen Minima, selbst auf solche, die von hohen Energiebarrieren umgeben sind. Wer wollte aber einen Juwelier dazu bringen, seine Diamanten metastabil zu nennen? Oder einen Chemiker dazu, selbiges über *n*-Butan zu sagen?

Kinetische Stabilität ist auch eine Frage der maßgeblichen Bedingungen. Manche Menschen sind schneller als andere (oder ihre Instrumente sind es, oder sie haben mehr Forschungsgelder ...), und die Lebensdauer einer Spezies ist eine Funktion der Temperatur, des Drucks und von Konzentrationen. Bei 4 K in einer He-Matrix oder in einem Hochvakuum genügen Aktivierungs-

energien von nur 1 kcal mol⁻¹ oder weniger, damit eine Spezies detektierbar wird. Bei Raumtemperatur braucht es eine Aktivierungsenergie von ca. 15 kcal mol⁻¹, um eine Halbwertszeit von einem Tag zu erreichen;^[2] im Innern unserer Sonne gibt es keine Moleküle. Der Wasserstoff im Inneren des Jupiters ist kein normales H₂ – wahrscheinlich liegt er in einer supraleitenden, komprimierten nichtmolekularen Form vor.

Der Sachverhalt lässt sich verdeutlichen, indem wir die einfachen homonuklearen zweiatomigen Moleküle betrachten. Während N₂ am stabilsten ist (im thermodynamischen Sinn, bezüglich des Zerfalls in die Atome), ist bereits das zweitstabilste zweiatomige Molekül der zweiten Periode, C₂, bei 1 atm und 293 K in keinem Chemikalienschrank zu finden; natürlich polymerisiert C₂ augenblicklich. Ganz ähnlich ist das stabilste zweiatomige Molekül der 3. Periode, P₂, unter Umgebungsbedingungen kinetisch unbeständig. Gleiches gilt für Al₂, Si₂, S₂, von denen einige beträchtlich höhere Atomisierungsenergien haben als wohlbekannte Moleküle wie F₂ oder Cl₂. Dennoch lassen sich P₂ oder C₂ ganz bequem in einer Matrix oder in moderat hohem Vakuum studieren. Dank solcher Studien kennt man z.B. 13 angeregte Elektronenzustände des C₂ im Detail.

Existenzfähig oder flüchtig

Wir wollen (versuchsweise) vorschlagen, dass die theoretische Literatur zwischen zwei Umschreibungen von vorhergesagten hypothetischen Molekülen unterscheidet und hierfür die Wörter „existenzfähig“ („viable“) und „flüchtig“ („fleeting“) verwendet. Beide Bezeichnungen geben natürlich Extremsituationen wieder. Auch wollen wir einen weiteren entscheidenden As-

[*] Prof. Dr. R. Hoffmann
Department of Chemistry and Chemical
Biology, Cornell University, Baker
Laboratory, Ithaca, NY 14853 (USA)
Fax: (+1) 607-255-3419
E-Mail: rh34@cornell.edu

Prof. Dr. P. v. R. Schleyer
Center for Computational Chemistry,
Department of Chemistry, University of
Georgia, Athens, GA 30602 (USA)
Fax: (+1) 706-542-0406
E-Mail: schleyer@chem.uga.edu

Prof. Dr. H. F. Schaefer III
Department of Chemistry, University of
Georgia, Athens, GA 30602 (USA)
Fax: (+1) 706-542-0406
E-Mail: sch@uga.edu

[**] Wir danken R. Bruce King und Garnet K.-L. Chan für hilfreiche Diskussionen sowie Martyn Poliakoff und Gene Garfield für das Überlassen eines Zitats. Der National Science Foundation danken wir für die Unterstützung unserer Forschungen.

pekt einstweilen beiseite lassen, nämlich die Qualität der Berechnung.

Als „existenzfähig“ könnte man ein Molekül bezeichnen, das nach festgelegten Rechenkriterien, die den Umgebungsbedingungen eines chemischen Labors genügen, beständig ist, d.h. bei 1 atm Druck und Raumtemperatur (vielleicht bei moderater Luftfeuchtigkeit) in kondensierter Phase oder in vernünftiger Konzentration (etwa 0.001M) in Lösung isoliert werden kann, und dies mit einer Halbwertszeit von einem Tag oder länger. Wir wissen, dass man gegen jede dieser Randbedingungen Einwände vorbringen kann, und dass Bedingungen, die für das eine Labor kaum zu erfüllen sind, für ein anderes trivial sein können (Abbildung 1). Wir wollen uns auf einen realistischen Mittelweg begeben, der nach unserer Wahrnehmung der Arbeitsweise organischer und anorganischer Synthesechemiker entspricht.

Computerstudien, die die Existenzfähigkeit eines noch nicht synthetisierbaren Moleküls M anführen, sollten nicht nur die obligatorische Schwingungsanalyse präsentieren, die nachweist, dass alle Frequenzen reell sind, sondern auch die folgenden Kriterien erfüllen:

a) M sollte gegen Fragmentierung, Isomerisierung und Dimerisierung oder die Bildung höherer Aggregate resistent sein (falls letzteres exothermer ist als die normale Van-der-Waals-Aggregation). Dies kann durch Moleküldynamiksimulationen geprüft werden oder indem man Aktivierungsenergien für solche

Prozesse identifiziert und berechnet.

b) M sollte nicht nur keine Imaginärfrequenzen haben, die berechnete kleinste Schwingungsfrequenz sollte außerdem vernünftig groß sein und für kleine Moleküle mindestens 100 cm^{-1} betragen. Es gibt offensichtliche Ausnahmen – manche Moleküle sind ziemlich biegsam oder enthalten z.B. Methyl-, Cyclopentadienyl oder andere funktionelle Gruppen mit inhärent niedrigen Rotationsbarrieren.

c) Üblicherweise sollte M einen beträchtlichen HOMO-LUMO-Abstand aufweisen (bei allen Fallstricken, die mit der Berechnung dieser Lücke verbunden sind). Auch hier gibt es offensichtliche Ausnahmen, z.B. sterisch geschützte Diradikale. Ein angeschlossenes Kriterium, Stabilität gegen Jahn-Teller-Verzerrungen zweiter Ordnung, wäre die Existenz einer beträchtlichen Energieaufspaltung zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand. Es sollten explizite Berechnungen ausgeführt werden, die die Stabilität von Wellenfunktionen belegen. Anzumerken wäre, dass das Kriterium der HOMO-LUMO-Lücke in allererster Linie auf organische Moleküle und Ionen abzielt; viele anorganische ausgedehnte Strukturen sind metallisch und zeigen naturgemäß keine Bandlücke.

d) Falls M eine Ladung größer ± 1 trägt, sollten realistische Gegenionen in die Rechnungen einbezogen

werden. Fast alle Dianionen geben spontan Elektronen ab, und die Elektronenaffinitäten von Dikationen (oder höher geladenen Ionen) sind so groß, dass sie mit fast jeder Spezies reagieren (manchmal sogar mit He) und außerdem für Protonenverlust und Fragmentierungen anfällig sind.

e) Chemiker können Luft und Wasser aussperren, damit ein Molekül aber auch unter gewöhnlichen Atmosphärenbedingungen existenzfähig ist, müssen deutliche Barrieren für Reaktionen mit H_2O , $^3\text{O}_2$ und N_2 bestehen. Insbesondere werden Reaktionen vorhergesagter Spezies mit $^3\text{O}_2$ nur in sehr wenigen Studien berücksichtigt.

Es kann sein, dass auf der Grundlage von Berechnungen, in denen das alleinige energetische Kriterium eine Schwingungsanalyse ist, die Existenz flüchtiger Moleküle zurecht geltend gemacht wird. Dass ein Molekül ein lokales Minimum mit zwar kleinen, aber vorhandenen Barrieren besetzt, die das Entkommen aus seiner lokalen Mulde verhindern, könnte sehr wohl von immenser Bedeutung in der interstellaren Chemie oder – allgemeiner – für Tieftemperaturmatrices und Hochvakuumumgebungen sein.

Die entscheidende Frage ist, welche Zielgruppe man mit einer Studie erreichen will. Veröffentlichungen, die sich an Organiker und Anorganiker richten, sollten über existenzfähige Moleküle berichten, während für Physikochemiker oder Chemophysiker auch ein Bericht über ein flüchtiges Molekül wertvoll sein kann. Der Wert einer Veröffentlichung steigt enorm, wenn das neue vorhergesagte Molekül wichtige Bindungskonzepte aufzeigt.

Die Experimentalwissenschaften stehen den Vorhersagen von Theoretikern von Natur aus skeptisch gegenüber. Verstärkt wird diese Skepsis, die wir abzubauen versuchen, durch vorgebliche Vorhersagen von „Stabilität“, die weder näher bestimmt noch hinreichend umsichtig sind. Die veröffentlichten Daten beschreiben oft nur Moleküle der flüchtigen Kategorie, werden aber allzu häufig so wahrgenommen, als sei von einer existenzfähigen Spezies die Rede. Ein bestimmtes Maß an Realismus darüber, was eigentlich berechnet

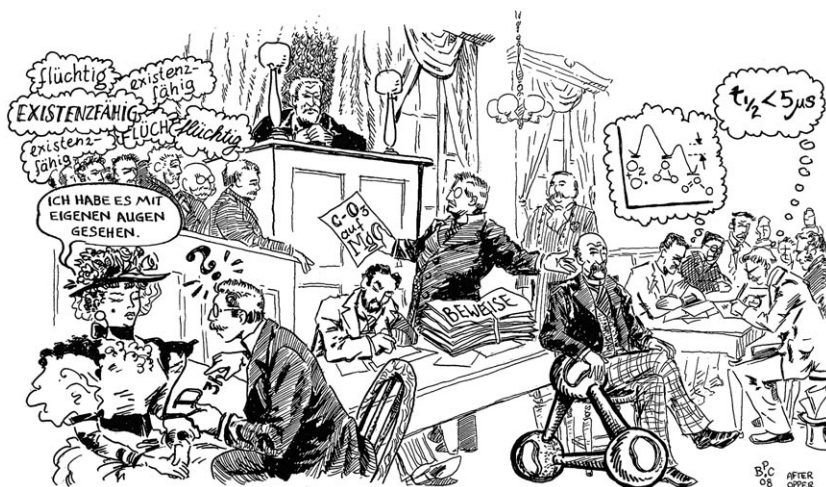


Abbildung 1. Cyclisches Ozon – ein Molekül mit Diskussionsbedarf. Cartoon: Brian Coppola, Ann Arbor.

wird, könnte helfen, die Skepsis der Experimentalwissenschaften zu mindern. Ein solcher Realismus geht auch mit dem Zug von Bescheidenheit einher, der jede redliche geistige Aktivität, auch die Wissenschaft, kennzeichnet.

Genauigkeit und Präzision in der Welt der Quantenchemie

Bei quantitativen experimentellen Messungen sind die Begriffe „Genauigkeit“ („accuracy“) und „Präzision“ („precision“) exakt definiert, was ein ganz entscheidender Grund dafür ist, dass Wissenschaftler ein großes Vertrauen in Experimente haben. In der computerbasierten Welt der Quantenchemiker müssen diese Begriffe gezwungenermaßen einen anderen Sinn erhalten. Wir schlagen vor, den Begriff „Präzision“ zu benutzen, um anzugeben, zu welchem Grad eine bestimmte Berechnung dem exakten Ergebnis nahekommt, das man mit der spezifizierten Methode und dem spezifizierten Basissatz erhalten sollte. „Genauigkeit“ bedeutet lediglich, dass man das richtig erhalten hat, was man behauptete.

Die meisten Dichtefunktionalrechnungen, über die in der chemischen Literatur berichtet wird, sind nicht sehr präzise im obigen Sinne. Obwohl mit DFT berechnete Gesamtenergien gewöhnlich bis auf fünf und oftmals mehr Dezimalstellen angegeben werden, würden wir wetten, dass nur gut die Hälfte aller DFT-Rechnungen die korrekten Gesamtenergien auf 0.001 Hartree ($0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) genau treffen. Aufgrund der Tatsache, dass DFT-Methoden zunehmend schwerere Atome einbeziehen, können weitere Verschlechterungen erwartet werden, da numerische Integrationsmethoden die großen Änderungen innerhalb kernnaher Orbitale nicht gut beschreiben.

Unterschiedliche DFT-Programmpakete, die vorgeblich dasselbe Funktional und denselben Basissatz verwenden, können unterschiedliche Absolutwerte ergeben, die manchmal nur gering, ein andermal beträchtlich abweichen. Wer es nicht glaubt, soll es versuchen! Wie kann das sein? Die verbreiteten „First-Principle“-Programme haben zahlreiche Arbeitsabläufe implementiert, um die Software nutzerfreundlich zu machen. Und je nach

Programmierern könnte der Softwarecode von leicht unterschiedlichen Annahmen ausgehen. Zum Beispiel ist das extrem populäre B3LYP-Funktional in den Gaussian-Programmen anders implementiert als von Becke vorgesehen.^[3] Auch Abweichungen in der Größe des Integrationsgitters können in DFT-Rechnungen beträchtliche numerische Irreproduzierbarkeiten verursachen.

Wir sind uns bewusst, dass wellenfunktionsbasierte Methoden (Hartree-Fock, Konfigurationswechselwirkung, Coupled-Cluster) und Störungsrechnungen (z. B. MP2) eine höhere Präzision erreichen können. Mit sehr engmaschigen Einstellungen für die Integralberechnung, das selbstkonsistente Feld, die Geometrieconvergenz usw. lassen sich Gesamtenergien mit einer Präzision von sechs Dezimalstellen (0.000001 Hartree) erhalten.

Unter „Genauigkeit“ verstehen wir absolute theoretische Genauigkeit. Die Diskussion dieses Begriffs bringt unweigerlich ein gewisses Maß an Realität mit sich. Mithilfe von Wellenfunktionsmethoden lässt sich die exakte Gesamtenergie des Heliumatoms mit einigen Dezimalziffern mehr angeben als sich experimentell bestimmen ließe. Der H-H-Abstand in H_2 kann heute genauer berechnet werden als man ihn messen kann. Betrachten wir dagegen das Fluoratom, müssen wir konstatieren, dass es zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich ist, die Gesamtenergie mit einer Genauigkeit von 0.001 Hartree ($0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) zu berechnen. Und beim Benzolmolekül wird eine absolute Genauigkeit von 0.01 Hartree (6 kcal mol^{-1}) selbst mit den besten Coupled-Cluster-Methoden noch nicht erreicht.

Wenn wir DFT-Ergebnisse kritisch betrachten, sind die Gesamtenergien mittelgroßer Moleküle oft mit einem Fehler von einem ganzen Hartree ($= 627 \text{ kcal mol}^{-1}$) behaftet. Aus diesem Grund empfehlen wir, die Begriffe „genau“ und „Genauigkeit“ im Zusammenhang mit der Theorie der molekularen Elektronenstruktur nur sehr selten zu verwenden.

Der Fairness halber muss erwähnt sein, dass die experimentelle Messung absoluter Energien keineswegs trivial ist.^[4] Die höheren Ionisationspotentiale von Atomen sind oftmals nicht sehr genau bekannt. Klar ist auch, dass Ener-

giedifferenzen, die z. B. mit einer Änderung eines Winkels in einem Molekül einhergehen, deutlich weniger von der Wahl des Basissatzes und des Funktionals oder von der Berücksichtigung von Korrelationseffekten abhängen als Gesamtenergien oder relative Zustandsenergien (z. B. von Singulett- und Triplettzuständen).

Signifikante Nachkommastellen bei theoretischen Berechnungen

Ein weiterer Punkt, der das Wechselspiel zwischen Theorie und Experiment berührt, ist die Zahl signifikanter Nachkommastellen.

Betrachten wir zunächst das Experiment: Die Zahl signifikanter Nachkommastellen, mit denen ein experimentelles Ergebnis angegeben wird, ist ein Kennzeichen für die Qualität der Messung. Die Fehleranalyse eines Experiments führt typischerweise zu einer Standardabweichung, die auf zufälligen Abweichungen basiert. Außerdem gibt es systematische Fehler, die in einer Veröffentlichung manchmal gut analysiert werden, auf die aber oftmals erst durch andere hingewiesen wird.

Es ist nicht gesagt, dass eine präzise Messung (mit der dazugehörigen kleinen Standardabweichung) auch chemisch signifikant sein muss. Zum Beispiel werden in röntgenkristallographischen Studien die Abstände heutzutage mit Standardabweichungen von 0.001 \AA oder besser angegeben. Dabei werden aber die Wasserstoffatome, die über die Hälfte der Atome in einem Molekül ausmachen können und wertvolle Einblicke in die elektronische Struktur geben, nur näherungsweise lokalisiert. Äquivalente Schwermetallbindungen in zwei oder mehr verschiedenen Molekülen in der asymmetrischen Einheit eines Kristalls können um 0.01 \AA oder mehr differieren. Verantwortlich ist natürlich die Kristallpackung, und diese größeren Abweichungen bilden eine realistischere Einschätzung einer chemisch signifikanten Unbestimmtheit.

Um die Parameter Präzision und Genauigkeit beurteilen zu können, braucht es in erster Linie Realitätssinn. Folgendes Beispiel stammt aus der Chemiegrundvorlesung eines der Autoren: „Ich fahre oft nach New York City. Der Kilometerzähler meines Auto ist

recht unzuverlässig (und hängt sogar von der Jahreszeit ab). Wenn ein Student mich fragt, wie viele Meilen es von Ithaca nach New York sind, dann würde die Antwort ‚200 Meilen‘ den Fähigkeiten meines Kilometerzählers nicht gerecht werden. Und ich gäbe dem Studenten nicht die Information, die ihm gebührt. Wenn ich aber antworte ‚235.714 Meilen‘, wird er mich auslachen.“ 230 oder 235 Meilen ist vernünftig. Mit dieser Angabe können Studenten sofort etwas anfangen.

Wie ist es um signifikante Nachkommastellen in quantenchemischen Rechnungen bestellt? Moderne Hardware erlaubt die reproduzierbare Berechnung von 12–16 Nachkommastellen (abhängig von der Bitlänge und den mathematischen Subroutinen) mit ein- und demselben Programm auf ein- und demselben Computer. Jedoch würde die Angabe eines Abstandes oder einer Energie mit so vielen Nachkommastellen ebenso belächelt werden wie die präzise Meilenangabe im obigen Beispiel. Dennoch finden wir in der Literatur berechnete Abstände (in Å) mit vier oder mehr Nachkommastellen und Energien (in au, $1 \text{ au} = 627.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) mit sechs oder mehr Nachkommastellen. In Anbetracht dessen, was wir von typischen quantenchemischen Berechnungen wissen, darf man derlei Angaben getrost als albern bezeichnen.^[5] Oder wie Peter B. Medawar es im experimentellen Kontext ausdrückte: „Es gibt keinen verlässlicheren Indikator für wissenschaftliche Unbildung, als wenn numerische Daten mit einer Präzision angegeben werden, die höher ist als es die experimentellen Beobachtungen rechtfertigen.“

Es besteht Grund zur Besorgnis über die Genauigkeit fast jeder berechneten Zahl in unserer Disziplin. Die Literatur ist voller Berichte darüber, wie Änderungen in den Funktionalen, den Basissätzen oder der Art, wie Korrelationseffekte behandelt werden, zu höchst unterschiedlichen Schlussfolgerungen bezüglich Energetik, Geometrie oder Eigenschaften von Molekülen führen. Wenn wir akzeptieren, dass hieraus eine gewisse Unbestimmtheit resultiert, so stehen wir in der Pflicht, die Ergebnisse mit einem großen Maß an Zurückhaltung zu präsentieren – wir wissen einfach nicht, wie gut ein berechneter Winkel oder Abstand einer weiteren Verfeinerung standhält. Jeder

Satz theoretischer Näherungen, jedes Theorieniveau bringt seine eigene Chemie hervor. Das ist es, was uns John Pople beigebracht hat.

Was also ist eine vernünftige Zahl von Dezimalstellen in einem theoretischen Bericht? Pople empfahl fünf für Energien (au), drei für Abstände (Å) und zwei für Winkel (in Grad).^[6] Derlei Dezimalstellen ließen sich (innerhalb enger Grenzen) mit den älteren Versionen seines Gaussian-Programms auf unterschiedlichen Computerprozessoren reproduzieren.

Was „vernünftig“ ist, ist keine alleinige Frage der Präzision noch der Genauigkeit. Beide Kriterien sind vielmehr ausgewogen, und eine Beurteilung wird außerdem die chemischen Gegebenheiten zu berücksichtigen haben. Es ist ganz ähnlich wie bei unserer Fahrt nach New York City. Obwohl der Computer 1.24163598 Å für einen Gleichgewichtsabstand angibt, wäre die Angabe so vieler Nachkommastellen ein Beleg für das Fehlen jeglichen Urteilsvermögens. Die Angabe 1.2 Å wäre ungerecht den Autoren des Computerprogramms gegenüber und würde wahrscheinlich nicht genügen, den Unterschied zwischen diesem Abstand und einem anderen in einem verwandten Molekül aufzudecken. Obwohl 1.24 Å wohl ein vernünftiger Kompromiss wäre, kann Puples dritte Nachkommastelle gerne noch hinzugefügt werden. Ebenso wäre die Angabe einer berechneten Aktivierungsenergie von $40.269 \text{ kcal mol}^{-1}$ nicht vernünftig. Der gesunde Menschenverstand sagt uns, dass 40.3 in Ordnung sein dürfte.

Abschließende Gedanken

Quantenchemische Berechnungen können durchaus nur halbquantitative Ergebnisse zum Ziel haben. Etwa um zu ermitteln, wie viele π -Elektronen ein vermutlich aromatisches System haben könnte, um einen groben Einblick in die Bindungseigenschaften einer ungewöhnlichen Spezies zu erhalten oder um zu bestimmen, ob eine vorgeschlagene Reaktion exo- oder endotherm ist. Viele Moleküle sind für sich genommen interessant, auch wenn sie nicht synthetisiert werden können. Ein Beispiel ist planares vierfach koordiniertes Methan.

Jedoch bringt das Vermelden quantitativer Ergebnisse oder die damit ver-

bundene Vorhersage eines bislang unbekannten Moleküls eine besondere Verantwortung mit sich. Wir empfehlen, den untauglichen Begriff „stabil“ nur als umgangssprachlichen Terminus zu gebrauchen. Falls „stabil“ als ein deskriptiver Begriff verwendet wird, sollte die beabsichtigte Bedeutung durch einen Hilfsausdruck oder im Kontext ausdrücklich dargelegt werden. Die von uns vorgeschlagenen Begriffe „existenzfähig“ und „flüchtig“ können kaum als absolut gelten – sie spiegeln nur Extremsituationen innerhalb diverser Forschungsprogramme wider, deren jeweiliger Rahmen durch die angestrebte Zielgruppe, die verfügbaren Möglichkeiten und den Arbeitsaufwand abgesteckt wird. Jeglicher Anspruch auf „Existenzfähigkeit“ und „Genauigkeit“ sollte sorgfältig begründet, kritisch, umsichtig und zurückhaltend sein.

Der Einfallsreichtum theoretischer Chemiker eröffnet uns eine wunderbare Welt von Molekülen, die nur darauf warten, synthetisiert zu werden. Ihre Vorhersagen verblüffen uns, generieren Ideen und regen die Synthese neuer Strukturen an. Keine Übertreibungen – überhaupt keine – sind nötig, um diese Welt zu errichten.

Eingegangen am 12. März 2008

Online veröffentlicht am 6. August 2008

- [1] Siehe unter anderem: R. Hoffmann, *Am. Sci.* **1987**, 75, 619–621.
- [2] Bei einer bimolekularen Reaktion mit Anfangskonzentrationen von 0.001 M und einem präexponentiellen Faktor 10^5 entspricht eine Halbwertszeit von einem Tag einer Aktivierungsenergie von $16.7 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- [3] R. H. Hertwig, W. Koch, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 268, 345–351.
- [4] D. Feller, C. M. Boyle, E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 3424–3440; E. R. Davidson, S. A. Hagstrom, S. J. Chakravorty, V. M. Umar, C. F. Fischer, *Phys. Rev. A* **1991**, 44, 7071–7083; A. Lüchow, J. B. Anderson, D. Feller, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 7706–7708.
- [5] Falls Reproduzierbarkeit ein Thema ist, kann durchaus ein berechneter Wert pro Beitrag mit beliebig vielen Ziffern angegeben werden.
- [6] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab-initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York, **1986**.