

Exzellent, wertvoll und unterhaltsam

Wolfram Koch*

Es hat mir viel Spaß gemacht, diesen Essay von drei der renommiertesten Computerchemiker^[1] zu lesen, der einige wichtige Punkte anspricht.

Der Ausdruck „Stabilität“ wird in der Tat mit unterschiedlichen Definitionen verwendet, die in den entsprechenden Teildisziplinen implizit als bekannt vorausgesetzt werden. Einem allgemeinen Publikum sind diese speziellen Definitionen dagegen nicht unbedingt bekannt und Missverständnisse sind häufig die Folge. Für Computerchemiker (aber auch für Gasphasenchemiker) ist eine Spezies „stabil“, wenn sie einem (meist lokalen) Minimum auf der Potentialenergiehyperfläche entspricht, dessen Barrieren die Nullpunktsschwingungsenergien der entsprechenden Schwingungen übersteigen. Experimentell bedeutet dies Stabilität im perfekten Vakuum am absoluten Nullpunkt – nicht gerade eine lebensnahe Situation, die vor allem nichts mit dem üblichen „Man kann es in die Flasche füllen“-Stabilitätskriterium der experimentellen Chemie zu tun hat. Allerdings möchte ich hier einen kleinen kritischen Kommentar bezüglich eines der Kriterien für „existenzfähig“^[2] einfließen lassen: Wie die Autoren selbst einräumen, ist das von ihnen erwähnte HOMO-LUMO-Abstandsargument vor allem für typische Moleküle aus der organischen Chemie anwendbar, nicht aber z.B. für ausgedehnte, metallische Strukturen. Meines Erachtens disqualifiziert sich dieses Kriterium dadurch von selbst.

[*] Prof. Dr. W. Koch
Gesellschaft Deutscher Chemiker
Varrentrappstraße 40-42,
60486 Frankfurt am Main (Deutschland)
Fax: (+49) 69-7917-307
E-mail: w.koch@gdch.de

Die Domäne der „flüchtigen“^[2] Moleküle ist die wahre Domäne der Computerchemie und ihrem experimentellen Alliierten, der Gasphasenchemie. Allerdings stimme ich mit den Autoren nicht ganz überein, dass die Eigenschaft nur reelle Frequenzen zu berechnen, hinreichend ist. Eine Spezies mit ausschließlich reellen berechneten Frequenzen (die übrigens fast ausschließlich in der harmonischen Näherung berechnet werden) kann im Prinzip dennoch instabil im „flüchtigen“ Sinn sein. Dann nämlich, wenn die Nullpunktsschwingungsenergie einer bestimmten Mode höher ist als die Barriere der elektronischen Energie entlang der entsprechenden Koordinate, d.h. wenn das Potential in dieser Dimension nicht tief genug ist, um die $\nu=0$ -Schwingung aufzunehmen.

Die Diskussion um Genauigkeit und Präzision spricht ein weiteres Problem an, das insbesondere Computerchemie-Laien zu schaffen macht. Tatsächlich kommt es immer wieder vor, dass die mit der gleichen Methode aber mit unterschiedlichen Programmen berechneten Resultate nicht übereinstimmen. Dies ist zumeist die Folge unterschiedlicher Implementierungen. So etwa im B3LYP-Funktional, bei dem in verschiedenen Programmen unterschiedliche Varianten der VWN-Komponente des lokalen Korrelationsfunktional implementiert sind. Auch hier eine kleine Bemerkung am Rande: Häufig, so auch hier, wird angenommen, das B3LYP-Funktional gehe auf A. Becke zurück. Dies ist aber nicht der Fall. B3LYP basiert zwar auf dem Drei-Parameter-Hybridansatz Beckes, die explizite Form dieses Funktionalen wurde jedoch von Stephens et al. formuliert.

Kommentare erübrigen sich zum Absatz über „Signifikante Nachkommastellen“. Es ist ein lange bekanntes aber deswegen nicht weniger ärgerliches Problem, dass unerfahrene Nutzer quantenchemischer Programme häufig kritik- und gedankenlos übernehmen, was der Computer berechnet. Hier wird die numerische Präzision der Maschine mit der inhärenten Genauigkeit und Zuverlässigkeit der verwendeten Methode verwechselt. Obgleich eigentlich trivial, schadet es nicht, dies an dieser prominenten Stelle wieder einmal hervorzuheben.

Ein abschließender Kommentar: Ich bin ein großer Verfechter der Kalibrierung der eingesetzten theoretischen Methoden. Insbesondere gilt das bei der Anwendung von Dichtefunktionalmethoden auf neue Anwendungsbiete. Ich frage mich, wie die Autoren dies sehen und würde eine entsprechende Ergänzung begrüßen.

Meine Zusammenfassung lautet: Ein exzenter und zudem unterhaltsam geschriebener Beitrag mit vielen wertvollen Hinweisen und Empfehlungen. Die Arbeit sollte in der *Angewandten Chemie* veröffentlicht werden, allerdings bitte ich die Autoren, die obigen Kommentare in ihrer Überarbeitung zu berücksichtigen.

Online veröffentlicht am 6. August 2008

[1] R. Hoffmann, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *Angew. Chem.* **2008**, 120, DOI: 10.1002/ange.200801206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, DOI: 10.1002/anie.200801206.

[2] „viable“ und „fleeting“ in der englischen Originalversion von Lit. [1].