

Wichtig für die Begriffsfindung in der Computerchemie

Markus Reiher*

Der sehr lesenswerte Essay von R. Hoffmann, P. v. R. Schleyer und H. F. Schaefer III^[1] behandelt einen wichtigen Aspekt theoretischer Arbeiten, der mich seit langem beschäftigt und der die Aufmerksamkeit von uns Chemikern im Zusammenhang mit (nun ubiquitären) quantenchemischen Ergebnissen verdient. Dieser Aspekt ist die Frage, was es bedeutet, wenn ein Quantenchemiker ein Molekül als „stabil“ vorhersagt. Ich bemerke oft, dass Wissenschaftler, die keine Fachleute auf dem Gebiet der Quantenchemie oder der Computerchemie im allgemeinen sind, sich nicht bewusst machen, dass Computerchemiker den Begriff „stabil“ oft stark einschränkend nur als Synonym für „lokales Minimum auf der Potentialhyperfläche“ gebrauchen, was bei weitem nicht ausreicht, um Stabilitätskriterien von Synthetikern zu erfüllen.

Die Autoren des vorstehenden Essays behandeln diese Thematik mit großer Kompetenz. Zwar sind alle Punkte, die angesprochen werden, bekannt, doch zeigt die zunehmende Zahl an wissenschaftlichen Publikationen, die bezüglich der Sprachwahl und der Zuverlässigkeit der Schlussfolgerungen wenig Sorgfalt haben walten lassen, dass ein solch klärender Essay von R. Hoffmann, P. v. R. Schleyer und H. F. Schaefer III nötig ist.^[1]

Ich sollte betonen, dass dies keine einfache Aufgabe ist angesichts der facettenreichen Fehlerquellen in theoretischen Untersuchungen. Auf der einen Seite umfassen diese Fehlerquellen Näherungen in der Methodologie wie die

Wahl des Einteilchen-Basisatzes, der Näherung für das Dichtefunktional oder der Qualität der Näherung für die Gesamtwellenfunktion, aber auch die Konstruktion eines atomistischen Modells für einen chemischen Prozess. Auf der anderen Seite erfordert die Frage der Stabilität auch die Untersuchung „destabilisierender“ Nebenreaktionen, die wegen des großen Rechenaufwands und aufgrund der Tatsache, dass eventuelle Nebenreaktionen nicht notwendigerweise scharf definiert werden können, oft wenig beachtet werden.

Die Liste der Punkte, die man berücksichtigen muss, wenn die „Stabilität“ einer Verbindung untersucht werden soll, ist viel länger als man zunächst erwarten würde, aber die Autoren des Essays haben diese Liste bereits auf die wesentlichen Punkte kondensiert. Ich möchte allerdings zu bedenken geben, dass diese kompakte Darstellung nicht notwendigerweise ausreicht, und will dies an zwei Beispielen illustrieren.

So schlagen die Autoren vor, dass die kinetische Stabilität nicht nur durch die Lokalisierung von Übergangszuständen beurteilt werden kann, sondern auch durch das Studium molekulardynamischer Trajektorien. Dies ist sicher richtig und in manchen Fällen ist dieser Ansatz auch besser als der stationäre, nur verborgen sich hier natürlich sehr viele technische Aspekte, die es zu beachten gilt. So laufen viele chemische Prozesse auf der Molekulardynamik-Zeitskala nicht spontan ab (z.B. weil die Simulationszeit zu kurz oder das betrachtete Ensemble zu klein sind). In einer normalen Molekulardynamikstudie würde man daher wohl lediglich Explosivstoffe als instabil identifizieren, weil im wesentlichen diese spontan chemische Reaktionen in einer Molekulardynamik-Trajektorie zeigen werden. Für viele andere Moleküle und eben auch die, die man gemeinhin instabil nennen

würde, ist es notwendig, Molekulardynamik unter Zwangsbedingungen durchzuführen. Hier zeigt sich, dass auch die Spezifizierung der Praxis in der Computerchemie wichtig wird für die Beurteilung der Aussagekraft einer mit dem Computer durchgeführten Studie.

Mein zweites Beispiel bezieht sich auf die Aussage im Essay, dass man für Helium die exakte Energie quantenmechanisch auf mehr Stellen berechnen kann, als diese im Labor gemessen werden kann. Aber diese Genauigkeit ist nur erreichbar für einen gewählten Modell-Hamilton-Operator (normalerweise der Vielteilchen-Hamilton-Operator der Schrödingerschen Quantenmechanik).

Allerdings spielt die Wahl dieses Hamilton-Operators eine entscheidende Rolle, speziell wenn es um Gesamtenergien geht. Abhängig von der Genauigkeit, die eine gegebene wissenschaftliche Fragestellung erfordert, werden relativistische Effekte wichtig werden. Schon im Fall des Heliums spielen sie eine Rolle: Kinematische relativistische Effekte und auch Retardierungseffekte auf die Elektron-Elektron-Wechselwirkung spielen eine Rolle. Dann sind quantenelektrodynamische Effekte sowie Retardierungseffekte auf die Elektron-Kern-Wechselwirkung ab einer bestimmten angestrebten Genauigkeit nicht vernachlässigbar. Auch die Bewegung des Atomkerns muss berücksichtigt werden. Diese Effekte sind zwar klein im Falle des Heliums, sie ändern aber dennoch die elektronische Gesamtenergie ab etwa der vierten Stelle hinter dem Komma (in atomaren Einheiten). Oft sind viele relativistische Korrekturen von ähnlicher Größenordnung und wenn man versucht alle Korrekturen hinreichend zuverlässig zu berücksichtigen, wird dies wie das Öffnen der Büchse der Pandora sein.

[*] Prof. Dr. M. Reiher
Laboratorium für Physikalische Chemie
ETH Zürich
Wolfgang-Pauli-Strasse 10
8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 44-63-31594
E-mail: markus.reiher@phys.chem.ethz.ch

In ihrem prägnanten Essay schlagen die drei Autoren vor, dass man zwei verschiedene Begriffe zur Charakterisierung der in Computerexperimenten vorhergesagten „Stabilität“ verwenden könnte: „viable“ und „fleeting“. Diese werden sicherlich Eingang in die theoretisch-chemische Literatur finden, und sie werden ferner Experimentatoren

helfen, die Qualität einer im Computer-experiment gefundenen Aussage besser einzuschätzen. Aus diesen Gründen habe ich die Veröffentlichung des Essays in der *Angewandten Chemie* unterstützt, um vor allem das Bewusstsein der Nicht-Fachleute hinsichtlich dieses sehr wichtigen Aspekts theoretischer Voraussagen zu schärfen, wobei ich aber allen

Lesern den Essay wärmstens als Lektüre empfehlen möchte.

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.