

Quantenchemische Grundlagen (I)

Wieso, weshalb, warum?

Beschreibung von Molekülen

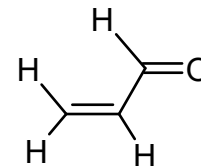
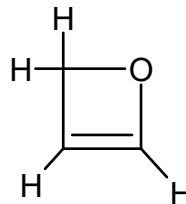
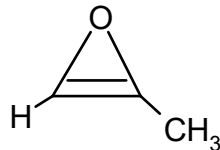
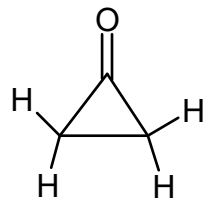
Die geometrische Anordnung ihrer Kerne
→ **Struktur**

Bindungsordnung zwischen den Atomen

Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel

Ihre relativen und absoluten Energien

Energieunterschiede zwischen Isomeren Bsp. C_3H_4O



Quantenchemische Grundlagen (II)

Beschreibung und Vorhersage von Moleküleigenschaften

Ihre physikalischen Eigenschaften

Dipolmoment

Polarisierbarkeit

Elektrostatisches Potential

Optische Spektren (UV, VIS, IR)

Kern- und Elektronenresonanz Spektren (NMR, EPR)

...

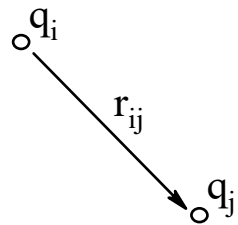
→ abgeleitet von der **Wellenfunktion** Ψ

Born-Oppenheimer Näherung (I)

Separierung von Kern- und Elektronenbewegung

Atomkerne sind > 1000 mal so schwer wie Elektronen
→ sehen die Elektronen nur als gemittelttes Feld

Die Wechselwirkung zwischen geladen Teilchen (Elektronen, Kerne) lässt sich durch das Coulombsche Gesetz ausdrücken

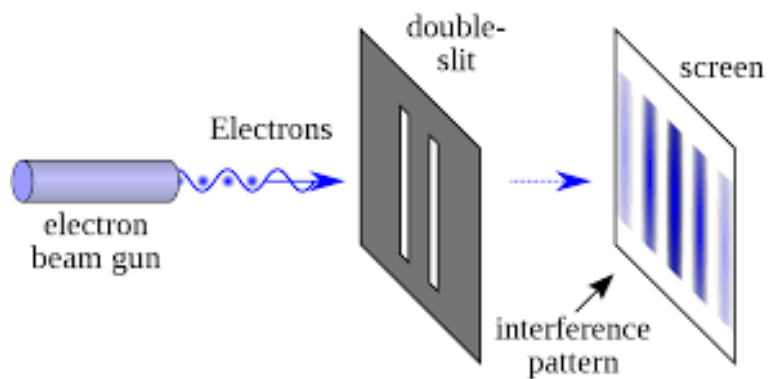


$$V_{ij} = \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}}$$

Born-Oppenheimer Näherung (II)

Die zeitliche Bewegung gemäß der klassischen Mechanik ist entsprechend des 2. Newtonschen Gesetzes gegeben, auch wenn die Elektronen und Kerne sehr klein sind. Aber:

Elektronen sind sehr kleine Partikel die sowohl Teilchen- als auch Wellencharakteristiken aufweisen:



$$F = m \cdot a$$

$$-\frac{dV}{dr} = m \frac{\partial^2 r}{\partial t^2}$$

Teilchen

Welle

Galvanische
Abscheidung

Beugung am Spalt

Schrödinger Gleichung

Elektronen können als Wellenfunktion durch die zeitabhängige Schrödinger Gleichung beschrieben werden

$$\mathbf{H} \Psi = i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Falls der Hamiltonoperator \mathbf{H} zeitunabhängig ist, kann die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion als Phasenfaktor ausgeklammert werden, was zur zeitunabhängigen Schrödinger Gleichung führt

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar}$$

$$\mathbf{H} \Psi(\mathbf{r}) = \mathbf{E} \Psi(\mathbf{r})$$

Die Wellenfunktion

Die Wellenfunktion ist ein mathematischer Ausdruck der die räumliche Anordnung der (fluktuierenden) Elektronen beschreibt.

Das Quadrat der Wellenfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit **P** an, das Teilchen (Elektron) an einer bestimmten Stelle im Raum anzutreffen:

$$P = \Psi \cdot \Psi^*$$

Genau genommen multipliziert man mit dem konjugiert komplexen der Wellenfunktion).

P ist eine Observable während die Wellenfunktion Ψ selbst keine physikalische beobachtbare Größe ist.

Integration über den gesamten Raum τ muß 1 ergeben. (Gesamtwahrscheinlichkeit)

$$\int \Psi \cdot \Psi^* d\tau = 1$$

Der Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator enthält die kinetische (T) und die potentielle (V) Energie aller betrachteten Partikel i im System

$$\mathbf{H} = T + V \qquad T = \sum_{i=1}^N T_i = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2$$

mit dem Quadrat des Nabla Operators

$$\nabla_i^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$$

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_{ij} \qquad \text{mit} \qquad V_{ij} = \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}}$$

Als Folge der Born-Oppenheimer Näherung kann auch der Hamilton Operator in Kern- und elektronischen Anteil separiert werden.

Die Wellenfunktion (II)

Jeglicher mathematischer Ausdruck für die Wellenfunktion muß bestimmte Kriterien erfüllen, um die physikalische Natur der Elektronen korrekt wiedergeben zu können.

Zur Vereinfachung nimmt man die Wellenfunktion aller Elektronen im Molekül als Produkt von Einelektronenfunktionen an, die jeweils ein Elektron beschreiben

$$\Psi = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \dots \cdot \psi_N$$

Diese Funktionen müssen folgende Kriterien erfüllen:

- Elektronen sind nicht voneinander zu unterscheiden
- Sie stoßen sich gegenseitig ab
- Es gilt das Pauliprinzip (zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin können sich einen Zustand (Orbital) teilen)

Die Wellenfunktion (III)

Da Elektronen zur Gruppe der Fermionen gehören muß die Wellenfunktion außerdem antisymmetrisch sein. Dies ermöglicht die Darstellung in der Form der sog. Slater-Determinante

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

Diese Determinante erfüllt (aufgrund der mathematischen Eigenschaften einer Determinante) alle obigen Anforderungen. Allerdings wächst der Speicherbedarf somit quadratisch mit der Anzahl an Elektronen.

Schrödinger Gleichung (II)

Gemäß der Schrödingergleichung muß es verschiedene Energieniveaus für die Elektronen im Molekül geben. Diese Energien erhalten wir durch Integration und umformen.

$$\int \psi \mathbf{H} \psi^* d\tau = \mathbf{E} \int \psi^2 d\tau$$

$$\mathbf{E} = \frac{\int \psi \mathbf{H} \psi^* d\tau}{\int \psi^2 d\tau}$$

Die zu erhaltenden Energien sind allerdings abhängig von der Güte der verwendeten Wellenfunktion und deshalb immer größer oder gleich der tatsächlichen Energie.

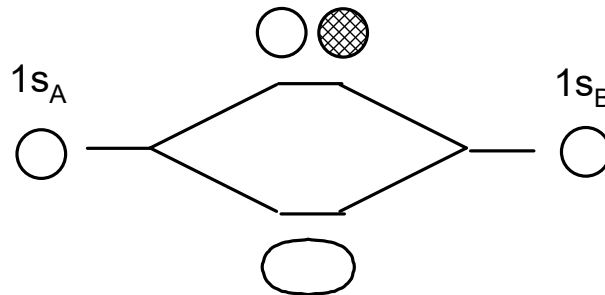
Im einfachsten Fall wählen wir zur Beschreibung der Ein-elektronenfunktionen ausschließlich (kugelsymmetrische) 1s-Orbitale als Basissatz, z.B. der Form $a \cdot \exp(-\zeta r)$.

Molekül Orbital Theorie (I)

Molekülorbitale lassen sich als **L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals (LCAO-Ansatz) oder Linearkombination von anderen (beliebigen) Basisfunktionen darstellen

$$\Psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B + \dots + c_N \psi_N$$

z.B. für H_2 $\Psi = c_A 1s_A + c_B 1s_B$



allgemeiner Ausdruck für ein MO $\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu}$
mit dem Atomorbital ϕ_{μ}

Molekül Orbital Theorie (II)

Benutzt man den LCAO Ansatz für die Wellenfunktion so erhält man für H_2

$$\begin{aligned}\int \psi^2 d\tau &= \int (c_A \psi_A + c_B \psi_B)(c_A \psi_A + c_B \psi_B) d\tau \\ &= \int (c_A^2 \psi_A^2 + c_B^2 \psi_B^2 + 2c_A c_B \psi_A \psi_B) d\tau \\ &= c_A^2 \underbrace{\int \psi_A^2 d\tau}_{=1} + c_B^2 \underbrace{\int \psi_B^2 d\tau}_{=1} + 2c_A c_B \underbrace{\int \psi_A \psi_B d\tau}_{\text{Überlappungsintegral } \mathbf{S}}\end{aligned}$$

Wegen der Normierung der Wellenfunktion über den gesamten Raum. Folgt:

$$\int \psi^2 d\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B \mathbf{S}$$

Molekül Orbital Theorie (III)

Analog erhält man für die Integration über den Hamiltonian

$$\begin{aligned}\int \psi \mathbf{H} \psi^* d\tau &= \int (c_A \psi_A + c_B \psi_B) \mathbf{H} (c_A \psi_A + c_B \psi_B) d\tau \\ &= \int (c_A^2 \psi_A \mathbf{H} \psi_A + c_B^2 \psi_B \mathbf{H} \psi_B + 2c_A c_B \psi_A \mathbf{H} \psi_B) d\tau\end{aligned}$$

Mit $\alpha_A = \int \psi_A \mathbf{H} \psi_A d\tau$, $\alpha_B = \int \psi_B \mathbf{H} \psi_B d\tau$ und $\beta = \int \psi_A \mathbf{H} \psi_B d\tau$

ergibt sich
$$\int \psi \mathbf{H} \psi^* d\tau = \alpha_A c_A^2 + \alpha_B c_B^2 + 2\beta c_A c_B$$

α_A und α_B sind die Coulomb Integrale die die Energie eines Elektrons im Orbital A bzw. B angeben ($E < 0$).

Für H_2 ist $\alpha_A = \alpha_B$.

Das Resonanz Integral β ist neben dem Überlappungsintegral S ein Maß für die Überlappung der Orbitale A und B.

Molekül Orbital Theorie (IV)

Durch Einsetzen in $\mathbf{E} = \frac{\int \psi \mathbf{H} \psi^* d\tau}{\int \psi^2 d\tau}$ erhält man die Energiewerte als

$$\mathbf{E} = \frac{\alpha_A c_A^2 + \alpha_B c_B^2 + 2\beta c_A c_B}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}$$

Durch Umformen erhält man die Säkulargleichungen

$$(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$$

$$(\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0$$

Diese lassen sich auch als Säkular determinante schreiben

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

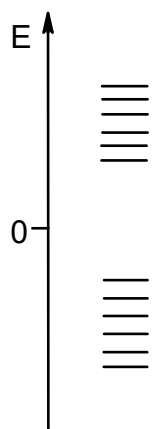
D.h. die Energiewerte ergeben sich hier in Abhängigkeit von α , β und des Überlappungsintegrals S .

Molekül Orbital Theorie (V)

Allgemeine Form in Matrix-Schreibweise:

$$\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S} = \mathbf{0}$$

Die Lösungen der Säkulargleichungen für \mathbf{E} ergeben die Energien der bindenden und antibindenden MOs



Der hauptsächliche numerische Aufwand besteht in der Suche nach geeigneten Koeffizienten (c_A, c_B, \dots) die vernünftige Orbital Energien ergeben.

→ Variationsprinzip

→ Hartree-Fock-Gleichungen

→ Self Consistent Field (SCF) Verfahren

Hückel Theorie (I)

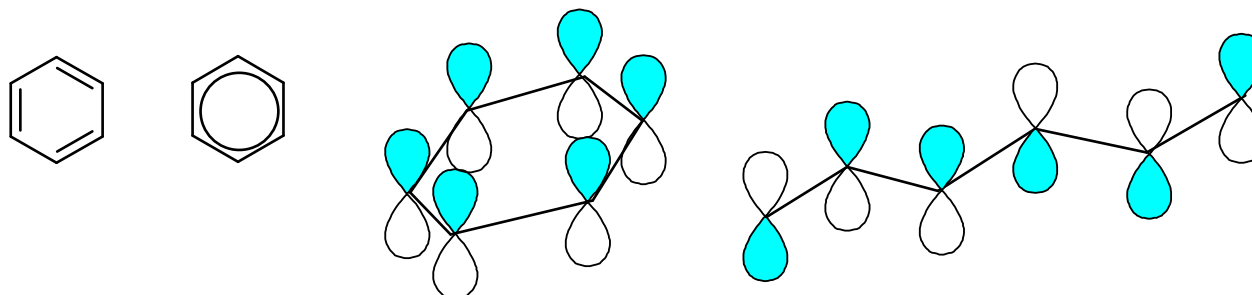
(1931) limitiert auf planare, konjugierte π -Systeme, σ -Orbitale werden vernachlässigt.

Ursprüngliches Ziel war die Deutung der nicht-additiven Eigenschaften von aromatischen Verbindungen (z.B. Benzol gegenüber "Cyclohexatrien")

Die π -Orbitale werden als Linearkombination aus Atomorbitalen (p_z -Orbitale) erhalten (LCAO).

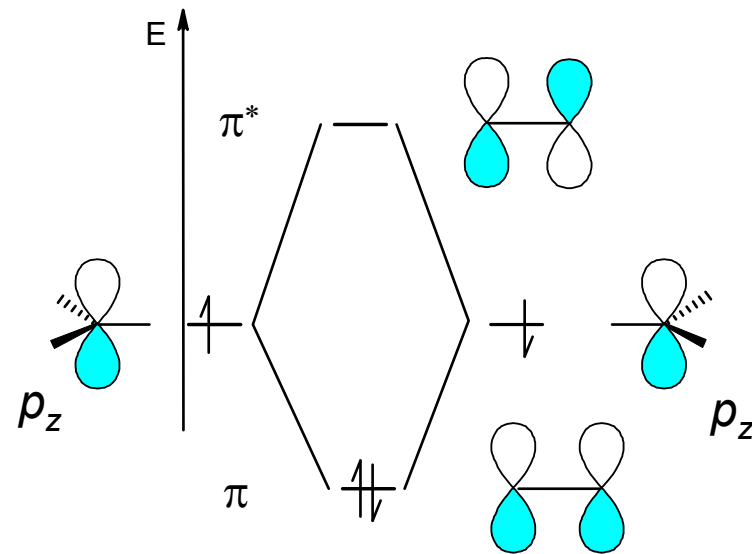
Die π -Elektronen bewegen sich in einem Feld, das von den σ -Elektronen und den Atomkernen erzeugt wird.

Man muß also nur die π -Elektronen berechnen.



Hückel Theorie (II)

Beispiel Ethen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$



Hückel Theorie (III)

Die Energien der Orbitale erhält man durch Lösen der Säkulargleichungen

$$\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S} = \mathbf{0}$$

In der Hückel-Approximation wird nun die Überlappungsmatrix \mathbf{S} zur Einheitsmatrix $\mathbf{1}$ vereinfacht. Das bedeutet die Vernachlässigung wechselseitiger Orbitalüberlappung an unterschiedlichen Atomen (*zero differential overlap*, = ZDO). Folgt:

$$\mathbf{H} - \mathbf{E} = \mathbf{0}$$

Oder unter Verwendung der Fockmatrix \mathbf{F} entsprechend der Roothaan-Hall Gleichung

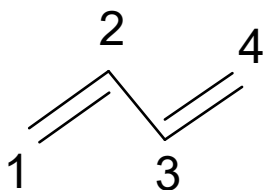
$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{E}$$

wobei die Elemente von \mathbf{C} die Koeffizienten der Molekülorbitale enthalten.

Hückel Theorie (IV)

Innerhalb der Hückeltheorie enthält die Fockmatrix genau soviele Spalten und Zeilen, wie Atome in Molekül vorhanden sind. Alle Diagonalelemente entsprechen einem Atom i und werden auf den Wert α (≈ -11.4 eV) gesetzt. Nichtdiagonalelemente sind nur dann nicht Null, wenn zwischen den Atomen i und j eine Bindung existiert. Dieser Resonanzparameter wird auf den Wert β (<0) gesetzt. Werte für β kann man aus UV/VIS-Spektren erhalten ($\beta \approx -4.62$ eV)

Beispiel Butadien:



$$\begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array} \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Hückel Theorie (V)

Die aus der Säkulargleichung zu lösende Determinante ergibt sich dann zu

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon_1 & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon_2 & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon_3 & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon_4 \end{vmatrix} = 0$$

Für konjugierte Polyene (abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen) aus N Kohlenstoffatomen ergeben sich die Orbitalenergien ε_i zu

$$\varepsilon_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i\pi}{N+1}\right) \quad ; \text{ mit } i = 1, 2, \dots, N$$

Und die Orbitalkoeffizienten c_i zu

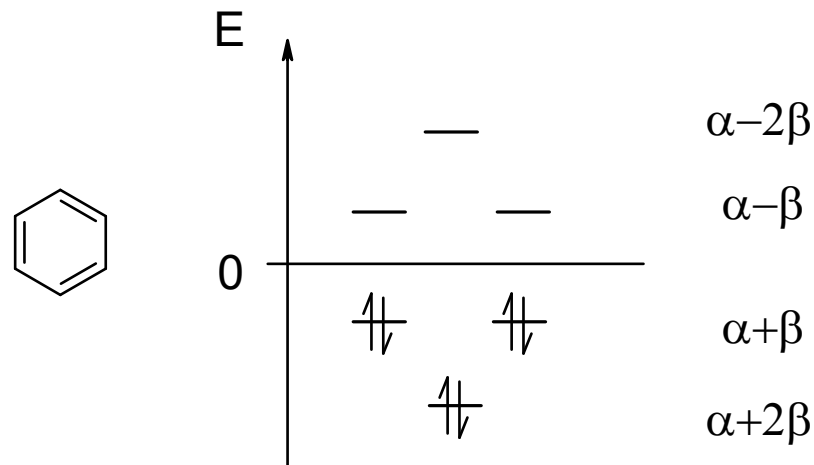
$$c_i = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{i\pi}{N+1}\right) \quad ; \text{ mit } i = 1, 2, \dots, N$$

Hückel Theorie (VI)

Für ein zyklisches π -System, wie etwa Benzol ergeben sich die Orbitalenergien und Orbitalkoeffizienten zu

$$\varepsilon_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2k\pi}{N}\right) \quad ; \text{ mit } k = 0, 1, \dots, N-1$$

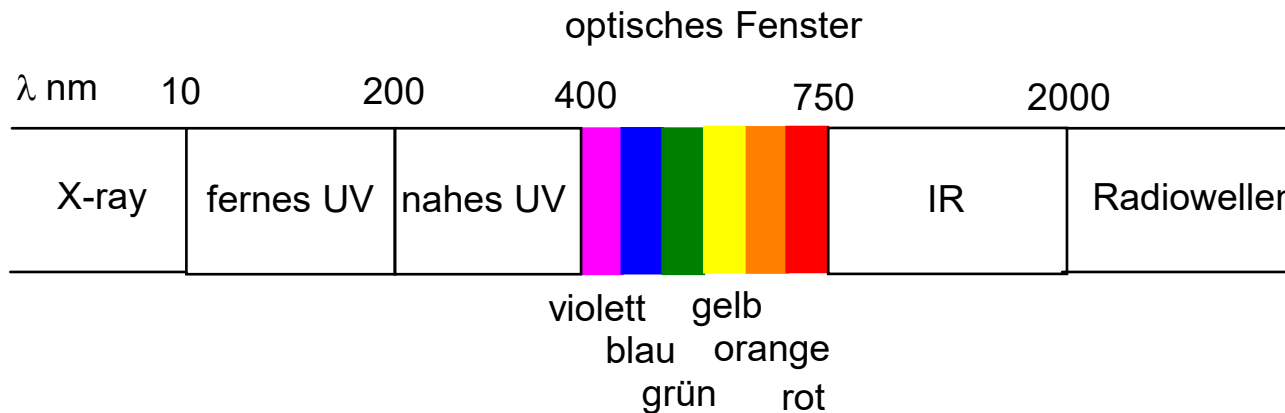
$$c_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp\left(\frac{2\sqrt{-1}k\pi}{N}\right)$$



Daraus ergibt sich auch die Hückelregel, die besagt, daß ein System mit $[4n+2]$ π -Elektronen aromatisch ist

Hückel Theorie (VII)

- Anwendungen der Hückelmethode zur Vorhersage und Interpretation von UV/VIS-Spektren
- Unterschiedliche α Parameter für unterschiedliche Atome (C,N,O) erweitern die Anwendbarkeit der Hückeltheorie
- Experimentell können Orbitalenergien direkt durch Photoelektronenspektroskopie (PES) bestimmt werden, und damit auch α (Ionisationspotential) und β



Hartree-Fock-Gleichungen (I)

Der Hamiltonoperator lautet vollständig:

$$H = \underbrace{T_k + T_e}_{\text{kinetische}} + \underbrace{V_{ke} + V_{ee} + V_{kk}}_{\text{potentielle Energie}}$$

	kinetische	potentielle Energie
$T_k = \sum_a^K \left(\frac{-1}{2M_a} \right) \nabla_a^2$	E_{kin} Kerne	
$T_e = \sum_i^N \left(\frac{-1}{2} \right) \nabla_i^2$	E_{kin} Elektronen	
$V_{ke} = \sum_i^N \sum_a^K \frac{Z_a}{ \mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i }$	E_{pot} Kern-Elektronen	
$V_{ee} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{ \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j }$	E_{pot} Elektron-Elektron	
$V_{kk} = \sum_a^K \sum_{b>a}^K \frac{Z_a}{ \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b }$	E_{pot} Kern-Kern	bleibt konstant, da unabhängig von den Elektronenkoordinaten (Born-Oppenheimer Näherung)

Hartree-Fock-Gleichungen (II)

Umschreiben nach Elektronenindices ergibt:

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a^K \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} \quad \text{Ein-Elektronenoperator}$$

Bewegung von Elektron i im Feld aller Kerne

$$g_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \begin{array}{l} \text{Zwei-Elektronenoperator} \\ \text{Elektron-Elektron Abstoßung} \end{array}$$

Elektronischer Teil des Hamiltonoperators:

$$H_e = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N g_{ij} + V_{kk}$$

V_{kk} (Abstoßung der Kerne untereinander) bleibt konstant für eine vorgegebene Anordnung der Kerne (Molekülgeometrie)

Hartree-Fock-Gleichungen (III)

Integration der Schrödingergleichung liefert

$$E = \frac{\int \psi \mathbf{H} \psi^* d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad \text{bzw.} \quad E \geq \frac{\langle \Psi^* | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi^* | \Psi \rangle}$$

da jede angenäherte Wellenfunktion eine Energie hat, die größer oder gleich der tatsächlichen Energie ist.

Durch systematisches Verbessern der Wellenfunktion kann man sich der exakten Energie annähern (**Variationsprinzip**)

Da $\langle \Psi^* | \Psi \rangle = 1$ erhält man für die Energiewerte

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | h_i | \Psi \rangle + \langle \Psi | g_{ij} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{kk} | \Psi \rangle$$

unter Verwendung der Ein- und Zweielektronenoperatoren.

Hartree-Fock-Gleichungen (IV)

Integration am Beispiel der Elektronenkoordinaten 1 und 2 ergibt

$$\langle \Psi | h_i | \Psi \rangle = \langle \phi_1(1) | h_i | \phi_1(1) \rangle = h_i$$

da alle MOs ϕ_j normalisiert sind (alle Austauschoperationen resultieren im Verschwinden der Slaterdeterminante). Überlappung zweier verschiedener MOs die orthogonal zueinander sind ergibt Null

$$\langle \Psi | g_{ij} | \Psi \rangle = \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | g_{ij} | \phi_1(1)\phi_2(2) \rangle = J_{12} \quad \textbf{Coulomb Integral}$$

klassische Abstoßung (destabilisierend) zwischen zwei Ladungen

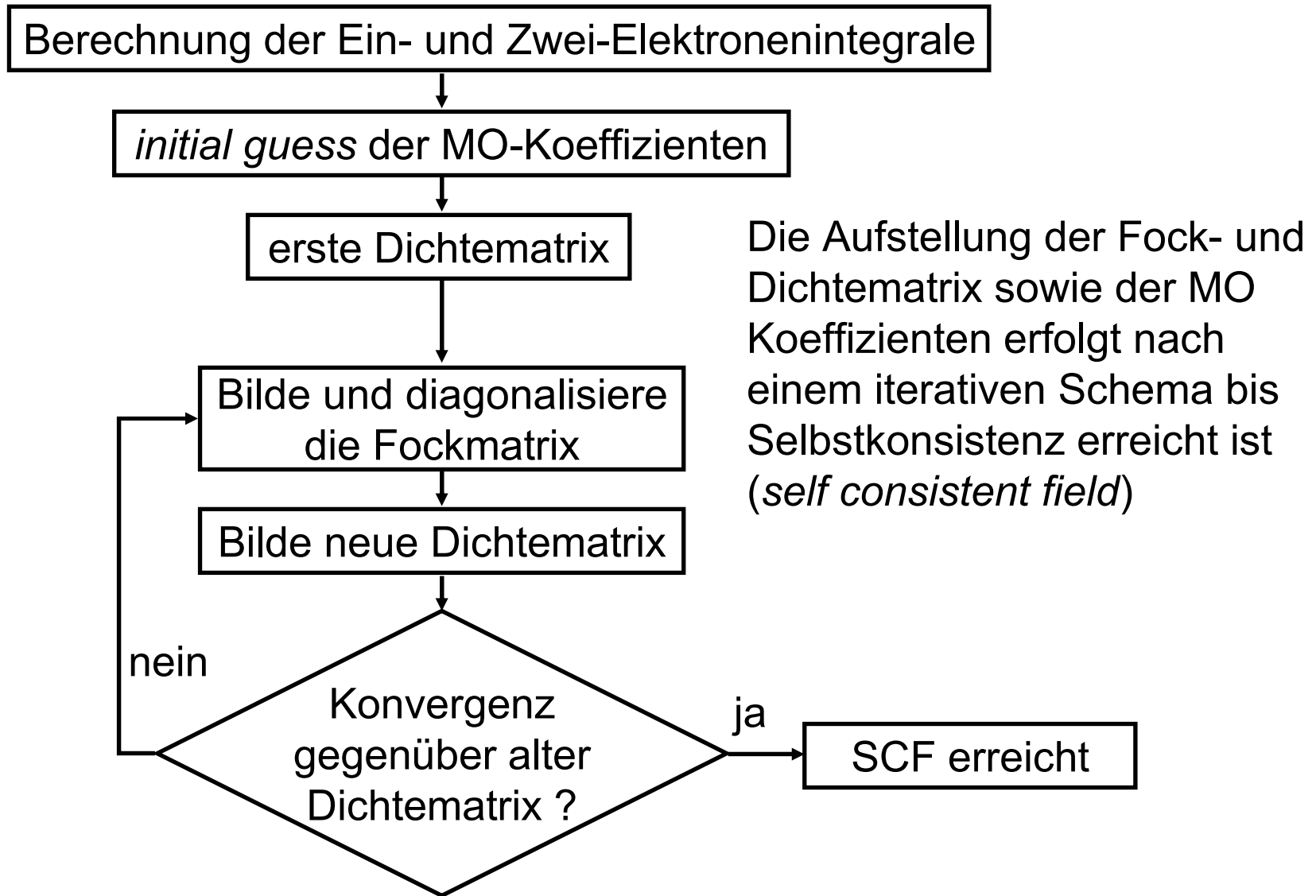
$$\langle \Psi | g_{ij} | \Psi \rangle = \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | g_{ij} | \phi_2(1)\phi_1(2) \rangle = K_{12} \quad \textbf{Austausch Integral}$$

stabilisierend. Es gibt kein klassisches-mechanisches Equivalent hierzu.

Somit:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{kk}$$

SCF Verfahren (I)



SCF Verfahren (II)

Wahl des <i>initial guess</i> für die MO-Koeffizienten	Güte
a) $\mathbf{D} = 0$ Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Abstoßung	–
b) MO-Koeffizienten aus semiempirischer Rechnung	
EHT (extended Hückel) nicht iterativ	+
CNDO, INDO beide iterativ	++
c) MO-Koeffizienten aus Rechnung mit kleinerem Basissatz interpolieren	++
d) Manuelle Angabe (für spezielle Elektronenkonfigurationen)	+

Konvergenzhilfen:

levelshifting, damping, direct inversion of iterative subspace

v.a. bei diffuser Elektronenverteilung und/oder vielen Basisfunktionen nötig, z.B. bei Übergangsmetallen und/oder großen Basissätzen.

Density Functional Theory (I)

Hohenberg und Kohn (1964): Alle Eigenschaften eines Systems im Grundzustand lassen sich aus der Ladungsdichte ρ ableiten. Ergibt die elektronische Energie als

$$E(\rho) = E_{kin}(\rho) + E_{core-elec}(\rho) + E_{elec-elec}(\rho) + E_{exchange}(\rho)$$

Die Ladungsdichte erhält man über das Quadrat der Wellenfunktion durch Summation über die besetzten Orbitale

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\psi_i(r)|^2$$

Analog zum Hartree-Fock Formalismus lassen sich die jeweiligen Energieterme nun durch die Elektronendichte ausdrücken.

DFT (II)

Zur Berechnung des Austausch-Korrelations-Term gibt es verschiedene Ansätze:

- a) *local density approximation* (LDA) basiert auf der Theorie des uniformen Elektronengases
- b) Austausch- und Korrelationsfunktional können auch getrennt betrachtet werden
- c) Hybridfunktionale die eine Mischung aus Hartree-Fock-Austausch und DFT-Austausch-Korrelation sind
→ Optimierung der Parameter anhand von *benchmark sets*
populäre Funktionale: B3LYP, B3PW91, PBE0
neue Funktionale von D. Truhlar et al.: mPW91B95,...

In der Praxis werden die Basissätze und Orbitale aus einer Hartree-Fock-SCF Rechnung für die anschließende DFT Behandlung verwendet.

DFT (III)

DFT-Rechnungen ergeben sehr gute Werte für

- Molekülgeometrien z.B. B3LYP/6-31G(d,p)
- IR-Schwingungsspektren z.B. B3PW91/6-311++G(d,p)

DFT-Funktionale sind (zumeist) an Molekülgeometrien im Grundzustand kalibriert. Deshalb prinzipielle Probleme bei der Reproduktion von Eigenschaften die nicht-ideale Elektronenverteilungen aufweisen, wie etwa

- Elektronisch angeregte Zustände und deren Übergänge
- Rotations- und Reaktionsbarrieren
- Dispersive Wechselwirkungen (van der Waals Kontakte)

Es gibt kein „one size fits all“ Funktional das für jede Eigenschaft und Molekülsystem die besten Werte liefert. Deshalb muß das „richtige“ für den jeweiligen Zweck benutzt werden (z.B. für angeregte Zustände).

Kraftfeldparameter aus QM-Rechnungen

Zur Generierung von Kraftfeldparameter die jeweils „richtige“ Rechenmethode verwenden.

Beispiele:

„Optimale“ Molekülgeometrien (Bindungslängen, -winkel, usw.)
DFT mit adäquatem Basissatz (z.B. B3LYP/6-31G*, oder B3PW91/aug-cc-pVTZ)

Potentiale für Bindungsstreckung, Winkel und Torsionen
MP2 (oder coupled cluster) mit adäquatem Basissatz

Partiellladungen (atomzentrierte Ladungen)

- Liganden für Docking: Gasteiger-Marsili Ladungen
- Proteine für Docking: Templatwerte für die einzelnen Aminosäuren aus AMBER oder anderen Kraftfeldern
- geladene Moleküle allgemein: RESP-Ladungen (HF/6-31G* ist hier ausreichend)

Basis-Sätze (I)

Die Linearkombination (LCAO) von Atomorbitalen (χ) zu Molekülorbitalen (ϕ) bringt eine formale Abhängigkeit mit N^4 von der Anzahl der Basisfunktionen mit sich.

Basisfunktionen sind streng genommen keine AOs, da sie keine (exakte) Lösung der Schrödinger Gleichung für ein Atom darstellen.

In der Praxis kommen zwei Arten von Basisfunktionen vor:

Slater Type Orbital $\chi(r, \theta, \varphi) = N \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}$

Gaussian Type Orbital $\chi(r, \theta, \varphi) = N \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{(2n-2-l)} e^{-\zeta r^2}$

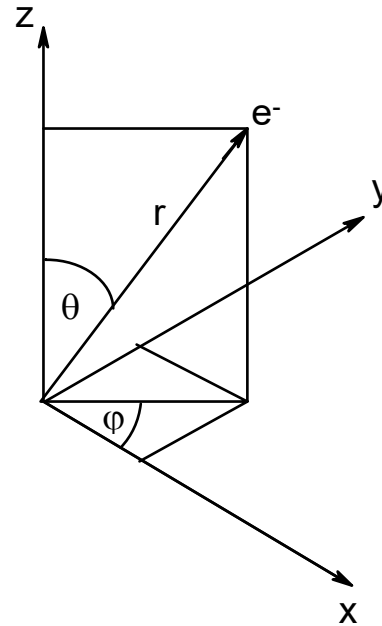
oder in kartesischen
Koordinaten:

$$\chi(x, y, z) = N \cdot x^{l_x} \cdot y^{l_y} \cdot z^{l_z} \cdot e^{-\zeta r^2}$$

Die Summe $l_x + l_y + l_z$ bestimmt den Typ des Orbitals
(0 = s-Orbital, 1 = p-Orbital, ...)

Basis-Sätze (II)

Kugelkoordinaten



$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

Basis-Sätze (III)

Kugelflächenfunktion

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{im\varphi}$$

Atomare Schrödinger Gleichung $\Psi_{nlm} = R_{nl}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

Orbitalexponent $\zeta = Z/n$ Ordnungszahl/Schale

Nebenquantenzahl l ($= 0, 1, 2, 3$) $\rightarrow s, p, d, f$

magnetische Quantenzahl m ($= -l, \dots, 0, \dots, l$)

Bsp: 2s-Orbital $R_{n=2,l=0}(r) = 2\zeta^{2/3} (1 - \zeta r) e^{-\zeta r}$

Basis-Sätze (IV)

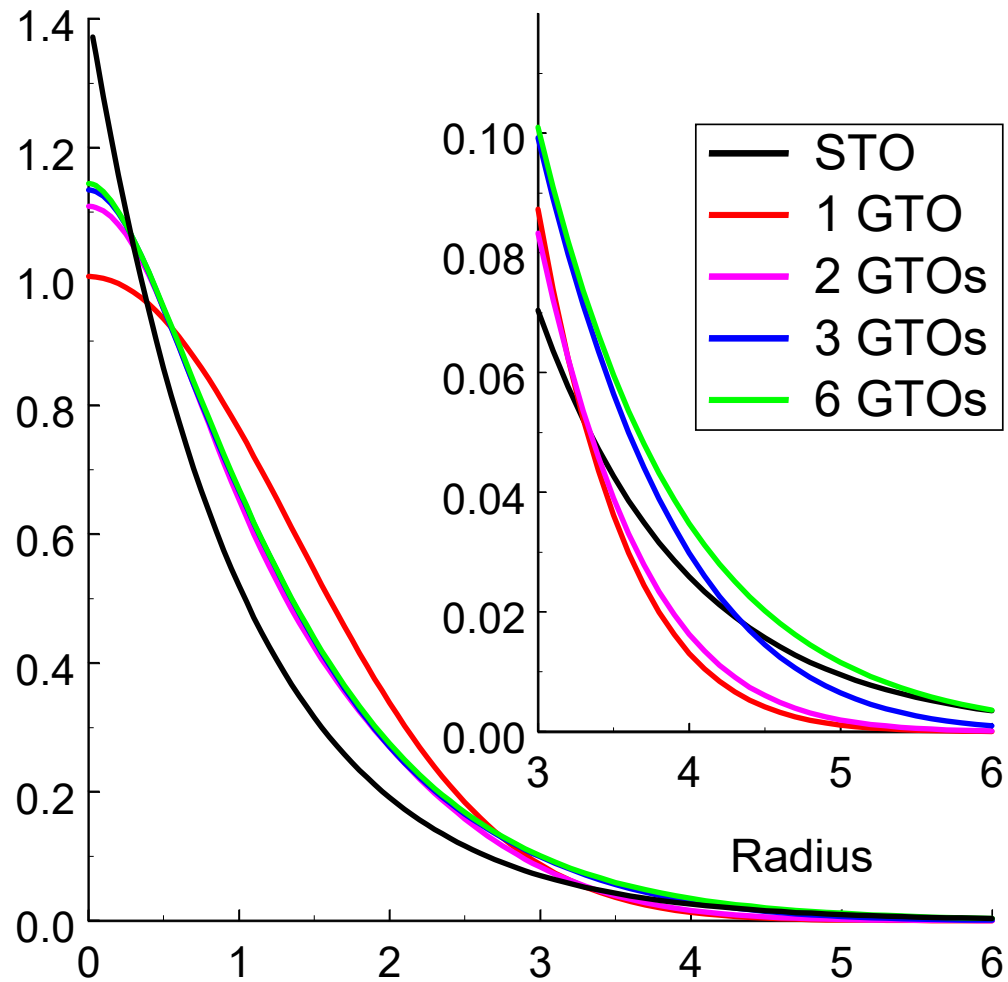
Beispiele für normierte Eigenfunktionen

n	l	m	Orbital	Funktion
1	0	0	1s	$\Psi_{100} = \sqrt{\frac{1}{\pi}} Z^{3/2} e^{-Zr}$
2	0	0	2s	$\Psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} Z^{3/2} (2 - Zr) e^{-Zr/2}$
2	1	0	2p ₀	$\Psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} Z^{5/2} r e^{-Zr/2} \cos \theta$
2	1	1	2p ₁	$\Psi_{211} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} Z^{5/2} r e^{-Zr/2} \sin \theta e^{i\varphi}$
2	1	-1	2p ₋₁	$\Psi_{21-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} Z^{5/2} r e^{-Zr/2} \sin \theta e^{-i\varphi}$

Durch Addition werden die üblichen Orbitale (2p_x, 2p_y, usw.) erhalten, wobei sich die imaginären Anteile aufheben.

Basis-Sätze (V)

STOs kontra GTOs



Basis-Sätze (VI)

STO

Vorteile: physikalische Beschreibung
am Kern gegen ∞ (*cusp*)
fällt langsam gegen Null ab

Nachteile: keine radialen Knoten
→ LCAO zwingend nötig
keine analytischen 3- und 4-
Zentren, 2-Elektronenintegrale

GTO

einfache Integralberechnung
beliebig platzierbar im Raum
(z.B. auf Bindungen)

am Kern endlich
falsche Form nah am Kern
fällt zu schnell gegen Null ab
→ LCAO zwingend nötig

Basis-Sätze (VII)

In der Praxis ist die Wahl der/des Basissätze ein Kompromis zwischen machbarem Aufwand und erzielbarer Genauigkeit.

minimal basisset

Im Extremfall 1 Basisfunktion bzw. Orbital pro (teilweise) besetztem Orbital

Bsp. Kohlenstoff: $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ = 5 *functions*

In der Praxis: STO-3G (mindestens 3 GTOs sind nötig um den Verlauf eines STO annähernd nachzubilden)

Nachteile:

- Atome mit mehr Elektronen pro verwendeter Basisfunktionen (O, F im Vergleich zu C) werden schlechter beschrieben.
- Radialanteil *contracted*, deshalb Anisotropie aufgrund derselben radialen Funktion für p_x, p_y, p_z schlecht (da nicht kugelsymmetrisch).

Basis-Sätze (VIII)

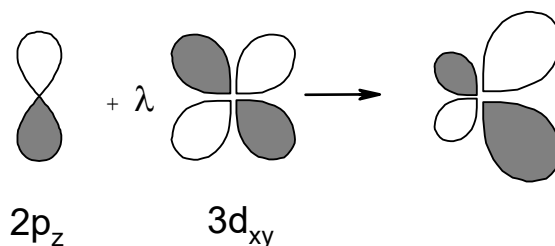
Typischer Fall:

Geometrieoptimierung eines Liganden für nachfolgendes Docking

Basissatz: 6-31G* auf allen Atomen

beinhaltet 6 GTOs für Rumpfschale/-orbitale
3 GTOs für *contracted* Anteil der Valenzschale
1 GTO für *diffuse* Anteil

* Polarisationsfunktionen ab zweiter Reihe
im Periodensystem (C,N,O,...)



d-Funktion „polarisiert“ *p*-Funktion

Basis-Sätze (IX)

diffuse functions

Beschreiben Elektronendichte die weit weg vom Kern vorhanden ist, wie beispielsweise bei Anionen und *lone pairs* durch zusätzliche diffuse s- und p-Funktionen.

→ Rydberg Orbitale

Vorsicht: nicht verwechseln mit den *diffuse functions* bei split valence. Die Bezeichnung „diffuse“ ergibt sich aus Art, wie die Elektronen verteilt sind (sharp, principal, diffuse, fundamental)

In der Praxis:

6-31+G*

p-Funktion auf Schweratomen

6-31++G**

und s-Funktion auf Wasserstoff

aug-cc-pVTZ

augmented correlation consistent valence triple zeta

Basis-Sätze (X)

Konvergenz der Hartree-Fock Energie in Abhängigkeit des gewählten Basis-Satzes. Einheit: 1 hartree = 627.51 kcal/mol

Mit unendlich großem Basis-Satz würde man an das Hartree-Fock Limit der Energie kommen. Unberücksichtigt bleibt allerdings die Korrelationsenergie (Differenz von der Hartree-Fock Energie zur tatsächlichen Energie)

Bsp: H ₂ O Basis-Satz	HF-Energie	Basisfunktionen
STO-3G	-74.96590	7
3-21G	-75.58596	13
6-31G(d)	-76.01075	19
6-311++G(d,p)	-76.05345	37
cc-pVTZ	-76.05833	65
HF-Limit (theoretisch)	-76.065	unendlich

Zusammenfassung (QM)

Mit Quantenmechanischen Methoden lassen sich sowohl relative Energieunterschiede zwischen Konformeren (Rotation um Einfachbindungen) als auch zwischen Strukturisomeren (gleiche Anzahl und Art von Atomen = gleiche Summenformel) berechnen.

Im Gegensatz zu Kraftfeldmethoden (Topologie, sprich Bindungsmuster zwischen den Atomen bleibt unverändert) können auch die Energien für chemische Reaktionen berechnet werden (Bruch- und Neuf ormation kovalenter Bindungen). Also Energieunterschiede zwischen Edukten und Produkten.

Die erhaltene Hartree-Fock Energie strebt mit zunehmend großem Basissatz an ihr HF-Limit. In diesem Ansatz werden Korrelationen zwischen den Elektronen nicht berücksichtigt, wodurch die tatsächliche Energie kleiner/günstiger/negativer ist.

Bei DFT versucht man durch Parameterisierung von Funktionalen diesen Elektronenkorrelationseffekten Rechnung zu tragen.

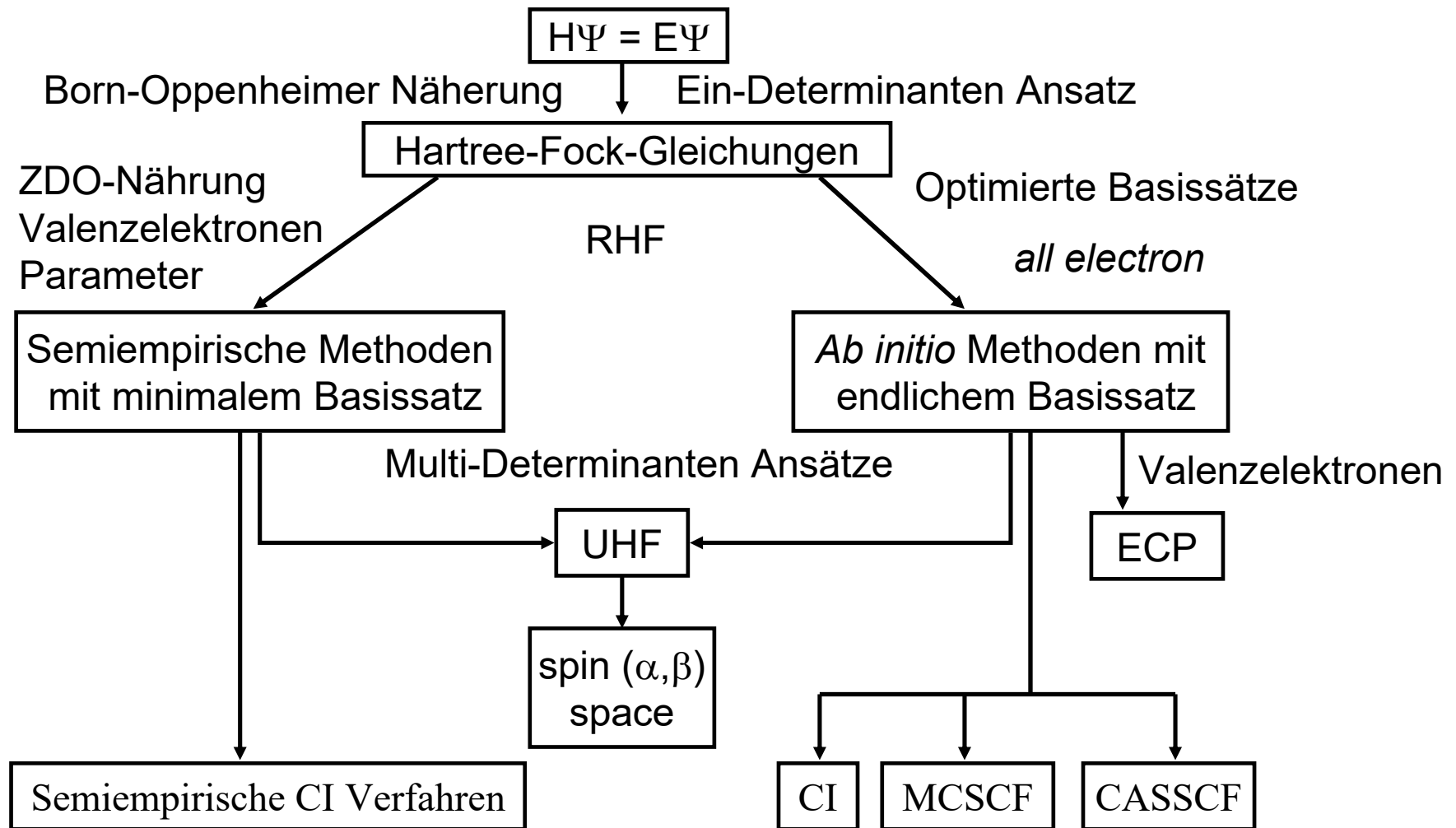
Zusammenfassung (Basis-Sätze)

Basis-Sätze sind eine mathematische Beschreibung für die Elektronen bzw. die Wellenfunktion, welche eine physikalisch sinnvolle Beschreibung der Elektroneneigenschaften (Spin, Nicht-Unterscheidbarkeit, Aufenthaltswahrscheinlichkeit) sein sollte:

Eine Funktion/Orbital wird durch eine oder mehrere Exponentialterme entweder als Gaussian-Typ (e^{x^2}) oder Slater-Typ (e^x) approximiert.

Um die Nicht-Kugelsymmetrische Verteilung von Valenzelektronen (besser) zu beschreiben verwendet man entsprechende Funktionen oder Linearkombinationen die „Orbitalcharakter“ (p , d und f) haben; sog. Polarisations- und diffuse Funktionen.

Hartree-Fock basierte Methoden



Semiempirische Methoden (I)

Im Gegensatz zu *ab initio* Rechnungen wurden die semiempirischen Methoden zum Teil auch an experimentellen Daten kalibriert:

- Bildungswärmen (ΔH_f°)
- Molekülgeometrien (Bindungslängen, Winkel)
- Dipolmomente (μ)
- Ionisationspotentiale (IP)

Dadurch sind die Ergebnisse von semiempirische Methoden bei diesen Eigenschaften oft denen von *ab initio* Rechnungen auf niedrigem Niveau (mit vergleichbarem Rechenaufwand) überlegen.

Semiempirische Methoden (II)

Das Problem von *ab initio* Rechnungen ist die N^4 Abhängigkeit von der Anzahl der Zwei-Elektronen Integrale.

Lösungsansatz und Näherungen:

1. Nur Valenzelektronen werden betrachtet, Rumpfelektronen werden mittels der effektiven Kernladung beschrieben die ein effektives Potential bilden (*frozen core*).
2. Minimaler Basissatz wird verwendet (ein *s* und drei *p*-Orbitale pro Atom), aber dafür exakte STOs die orthogonal zueinander sind.
3. Zero Differential Overlap (ZDO) Näherung
Drastische Reduzierung der Integrale die durch gegenseitige Überlappung der Orbitale entstehen. Da diese die chemischen (kovalenten) Bindungen vermitteln, ist dies also die problematischste Näherung.

ZDO Näherung (I)

Zero Differential Overlap (ZDO) Näherung bedeutet:

Alle Produkte von Basisfunktionen an verschiedenen Kernen, die sich auf dasselbe Elektron i beziehen, werden auf Null gesetzt

$$\mu_A \cdot \nu_B = 0 \quad \equiv \quad \phi_\mu \cdot \phi_\nu d\nu = 0$$

d.h. Es findet keine Überlappung in einem beliebigen Volumenelement $d\nu$ statt.

Aber: Das Integral über die Basisfunktionen ist nicht Null!
(Beschreibt die chemische Bindung zwischen Atomen)

Anmerkung zur Notation: μ_A : Atomorbital an Atom A

Die semiempirischen Atomorbitale μ , ν , λ , σ entsprechen den *ab initio* Basisfunktionen χ_α , χ_β , χ_γ , χ_δ

ZDO Näherung (II)

Folgen der ZDO-Näherung:

1. Die Überlappungsmatrix **S** reduziert sich zur Einheitsmatrix **E**

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$$

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \Rightarrow \mathbf{FC} = \mathbf{CE}$$

2. Integrale an 3 und 4 Zentren werden vernachlässigt (haben den zahlenmäßig größten Anteil an den Zwei-Zentren Integralen)

Semiempirische Methoden (III)

Als Näherungen für Ein- und Zwei-Elektronenintegrale erhält man ausgehend von der *ab initio* Formel

$$\langle \chi_\alpha | \mathbf{F} | \chi_\beta \rangle = \langle \chi_\alpha | \mathbf{h} | \chi_\beta \rangle + \sum_j^{\text{occ.MO}} \sum_\gamma^{\text{AO}} \sum_\delta^{\text{AO}} c_{j\gamma} c_{j\delta} \left(\langle \chi_\alpha \chi_\gamma | \mathbf{g} | \chi_\beta \chi_\delta \rangle - \langle \chi_\alpha \chi_\gamma | \mathbf{g} | \chi_\delta \chi_\beta \rangle \right)$$

die analogen semiempirischen Elemente der Fockmatrix

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_\lambda^{\text{AO}} \sum_\sigma^{\text{AO}} D_{\lambda\sigma} \left((\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right)$$

mit den Ein-Elektronen Integralen $h_{\mu\nu} = \langle \mu | \mathbf{h} | \nu \rangle$

und dem Ein-Elektronen Operator $h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_\alpha^K \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}$

Semiempirische Methoden (IV)

den Elementen der Dichtematrix $D_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\lambda i} \cdot c_{\sigma i}$

den Zwei-Elektronenintegralen $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \langle \mu(1)\nu(2) | g_{12} | \lambda(1)\sigma(2) \rangle$

dem Zwei-Elektronen Operators $g_{12} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$

Die semiempirischen Methoden unterscheiden sich in der Art und Weise wie die Ein- und Zwei-Elektronenintegrale konkret berechnet, bzw. parametrisiert sind.

Damit reduziert sich der Rechenaufwand hauptsächlich auf die Ein- und Zwei-Elektronen-Operatoren.

Problem: In wie weit läßt sich die gegenseitige Überlappung der Orbitale vernachlässigen? → *differential overlap*

CNDO Complete Neglect of Differential Overlap (I)

Pople, Santry & Segal *J. Chem. Phys.* **43** (1965) S129-135

→ Drastische Reduzierung der Mehrzentrenintegrale

Verwendet folgende Parameter:

- Core Hamiltonian $U_{\mu\mu}$ aus Ionisierungsenergien
- Elektronrepulsionsintegrale γ_{AB}
- Resonanzintegral β_{AB} aus *ab initio* Rechnungen an zweiatomigen Molekülen

Zu berechnen sind:

- Überlappungsintegrale $S_{\mu\nu}$
- Elektron-Kern Wechselwirkungsterme V_{AB}

CNDO Complete Neglect of Differential Overlap (II)

Mit CNDO berechenbare Größen:

+ Bildungswärmen

+ Ionisierungspotentiale

+/- Dipolmomente (mit Einschränkungen)

Nachteile von CNDO bzw. CNDO/1:

– Vernachlässigung der Einzentrenaustauschintegrale führt zu schlechten optimierten Molekülgeometrien

– Zwei neutrale Atome die mehrere Ångstrom entfernt sind ziehen sich an (unrealistisch)

– Die resultierenden Bindungslängen sind zu kurz

– Die Bindungsdissoziationsenergien sind zu hoch

CNDO/2 und CNDO/S (I)

Abhilfe schaffte die CNDO/2 Methode (Pople and Segal *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 3289-3296) indem dem der Elektron-Kern-Wechselwirkungsterm V_{AB} modifiziert wurde

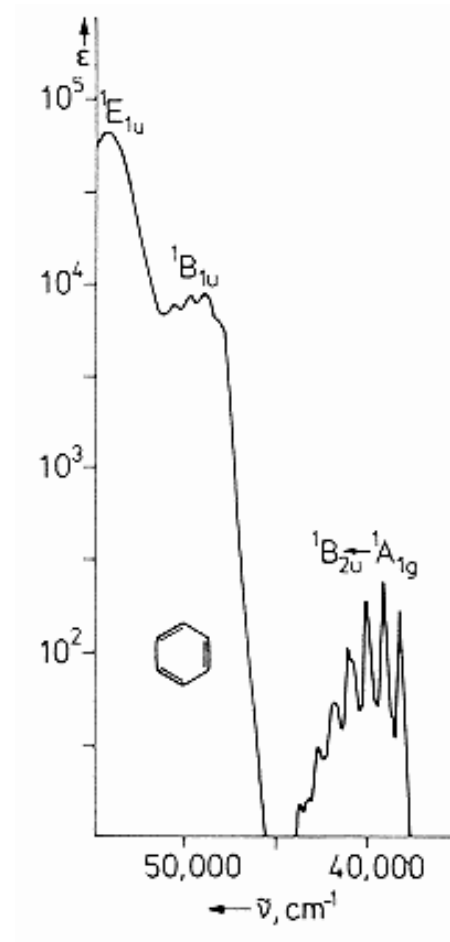
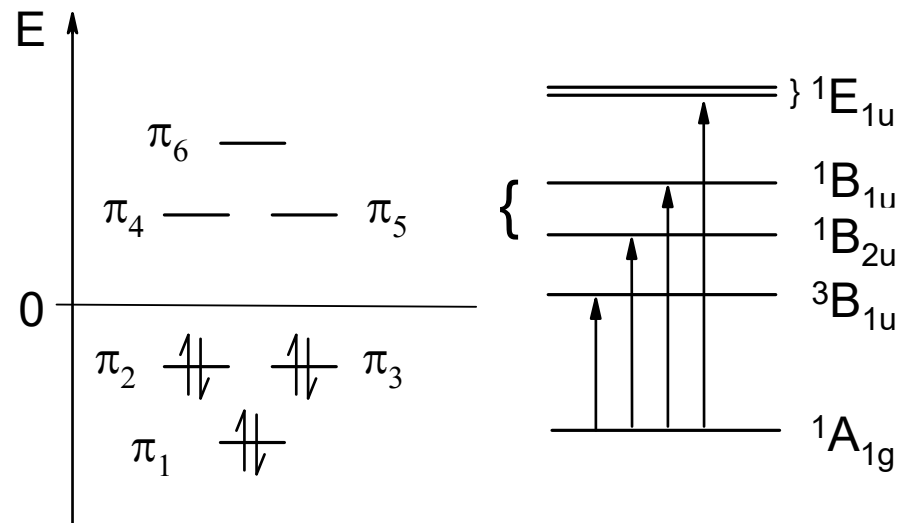
Zur Berechnung von optischen Spektren wurde darüber hinaus die CNDO/S Methode speziell parametrisiert (Del Bene & Jáffe *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 1807).

(Siehe nächste Folie)

CNDO/S (II)

Beispiel: UV-Übergänge in Benzol (Energien in eV)

Übergang	CNDO/S	exptl.
nach		
${}^3B_{1u}$	3.7	3.89
${}^1B_{2u}$	4.7	4.89
${}^1B_{1u}$	5.2	6.18
${}^1E_{1u}$	6.9	6.95

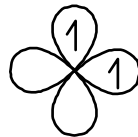


INDO Intermediate Neglect of Differential Overlap (I)

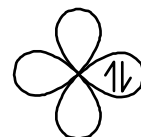
Pople, Beveridge & Dobosh *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 2026-1033

→ Berücksichtigung der Überlappung von Basisfunktionen am selben Atom

Dadurch wird nun die Singulett-Triplett-Aufspaltung berücksichtigt (T-Zustand ist v.a. an einem Atom energetisch günstiger)



Triplett



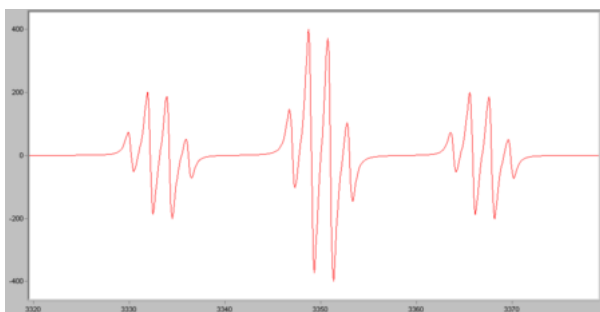
Singulett

Vorteil: Spindichten werden besser als mit CNDO erhalten, was die Berechnung von Elektronenspinresonanz-Spektren (ESR bzw. EPR) ermöglicht.

→ Spektren von (Bio-)Molekülen mit ungepaarten Elektronen.

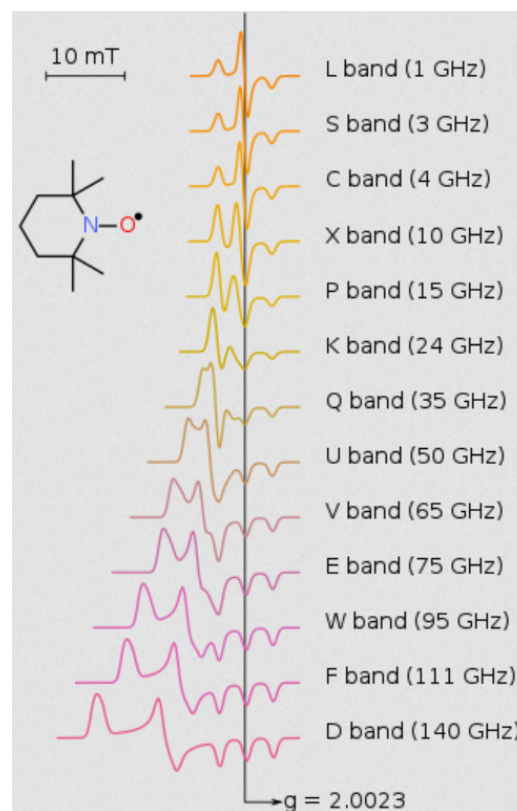
EPR (Electron Paramagnetic Resonance)

EPR-Spektren sind aufgrund der Fülle an Signalen (*peaks*) schwierig zu interpretieren. Deshalb sind Vergleiche mit berechneten Spektren hilfreich.



Berechnetes EPR-Spektrum
des H₂C(OCH₃) Radikals

Wie auch bei NMR-Spektren
erzeugen höhere Feldstärken
eine bessere Auflösung.



Bildquellen: wikipedia.org

INDO Intermediate Neglect of Differential Overlap (II)

Die verwendeten Ein-Zentren-Zwei-Elektronenintegrale können als sog. Slater-Condon-Parameter aus Atomspektren entnommen werden. Bsp:

$$\langle ss | ss \rangle = \langle ss | pp \rangle = \gamma_{AA} = F^0$$

$$\langle sp_x | sp_x \rangle = \langle sp_y | sp_y \rangle = \langle sp_z | sp_z \rangle = \frac{1}{2} G^1$$

$$\langle p_x p_x | p_x p_x \rangle = \langle p_y p_y | p_y p_y \rangle = \langle p_z p_z | p_z p_z \rangle = F^0 + \frac{4}{25} F^2$$

Diese spiegeln die Energiedifferenz der elektronischen Übergänge zwischen s und p-Orbitalen wieder.

INDO Intermediate Neglect of Differential Overlap (III)

Mit INDO berechenbare Größen:

- + Ionisierungspotentiale
- + Dipolmomente
- + Spindichten und Hyperfeinkopplungskonstanten (EPR)

Nachteile von INDO:

- schlechte optimierte Molekülgeometrien

Zur Berechnung von optischen Spektren wurde außerdem eine spezielle INDO/S Parametrisierung entwickelt. (Ridley & Zerner *Theor. Chim. Acta* **32** (1973) 111).

Für die Berechnung von EPR Spektren bei großen Molekülen ist INDO immer noch von Bedeutung.

Weitere INDO basierte Methoden

MINDO/3

Konsequente Kalibrierung an experimentellen Daten. Bis dato wurde versucht *ab initio* Rechnungen zu reproduzieren.

SINDO1

Zur Berechnung von Verbindungen mit Übergangsmetallen.

ZINDO M. Zerner et al.

Zur Berechnung von von Spektren bei Übergangsmetallen.

NDDO Neglect of Diatomic Differential Overlap (I)

Theorie-Basis für alle modernen semiempirischen Verfahren

→ Vernachlässigt wird nur die Überlappung von Atomorbitalen, die auf unterschiedlichen Atomen A und B sind

Gegenüber INDO sind damit für jedes Paar von Nicht-Wasserstoffatomen A und B, 100 mal mehr Integrale zu berechnen oder zu parametrisieren.

Prinzipielle Vorteile gegenüber CNDO und INDO:

- + verwendete Orbitale haben *s* oder *p* Charakteristik
- + dadurch wird die Bindungsrichtung besser beschrieben

MNDO Modified Neglect of Diatomic Overlap (I)

Dewar, Thiel et al. *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899-4917

Im Gegensatz zu INDO-basierten Ansätzen treten hier nur noch elementspezifische Parameter auf.

Verwendet werden folgende Parameter (pro Element):

- Einelektronenterme U_s , U_p , β_s , β_p
- zwei getrennte Orbitalexponenten für die s und p -Orbitale
- ein Parameter α für die Kern-Kern Abstoßung
- 5 Einzentren-Zweielektronenintegrale die den Coulomb, bzw. den Austauschintegralen entsprechen

MNDO Modified Neglect of Diatomic Overlap (II)

Vorteile von MNDO:

- + Bildungswärmen ΔH_f^0
- + Ionisierungspotentiale
- + große Anzahl parametrisierter Elemente
- + Optimierung zu realistischen Molekülgeometrien

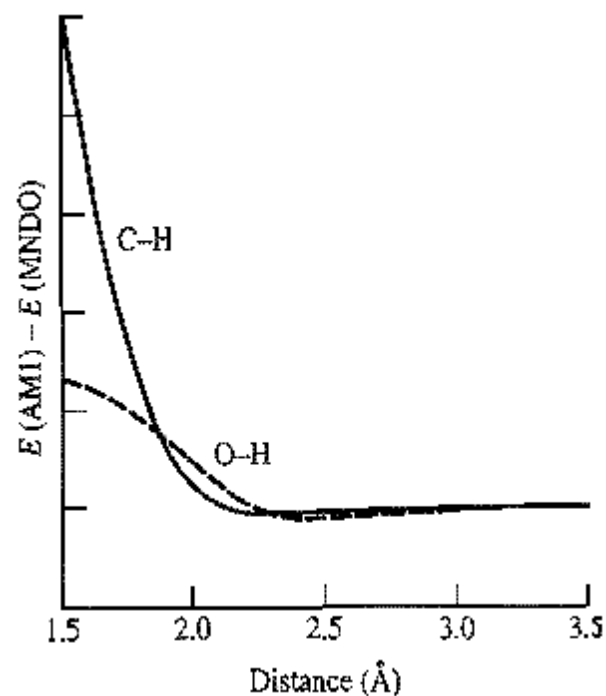
Nachteile von MNDO:

- gegenseitige Abstoßung ungeladener Moleküle
- deswegen lassen sich keine H-Brücken darstellen
- zu niedrige Rotationsbarrieren um Einfachbindungen

AM1 Austin Model 1 (I)

Dewar, Stewart et al. *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3902

Modifizierung der MNDO Kern-Kern-Abstoßungsfunktion durch Hinzufügen von 2-4 Gaussfunktionen. → Fit-Funktionen



Differenz der Kern-Kern-Abstoßungsterme zwischen AM1 und MNDO. Entnommen aus A. Leach, *Molecular Modelling*

AM1 Austin Model 1 (II)

Vorteile gegenüber MNDO:

- + bessere Molekülgeometrien v.a. bei hypervalenten Elementen (P, S)
- + H-Brücken (aber mit der Tendenz zur Gabelung)
- + Aktivierungsenergien bei chemischen Reaktionen
- + Rotationsbarrieren

Schwächen von AM1:

- hypervalente Elemente (z.B. S, P), da keine *d*-Orbitale berücksichtigt werden (Richtungen der Bindungen)
- Verbindungen mit freien Elektronenpaaren
- NO₂-Verbindungen (freie Elektronenpaare)
- H-Brücken oft gegabelt anstelle von linear

PM3 Parameterized Method 3 (I)

J. J. P. Stewart *J. Comput. Chem.* **10** (1989) 209

Analog zu AM1, aber jeweils 2 Gaussfunktionen

Im Gegensatz zu den bisherigen Methoden (manuelles Tuning der Parameter) erfolgte die Parametrisierung stärker durch statistisches Kalkül (Minimierung des Gesamtfehlers für die Eigenschaften Bildungswärmen, Geometrie und Dipolmoment).

Vorteile gegenüber AM1:

+ bessere Molekülgeometrien bei C, H, P und S (stärkere Gewichtung der Molekülgeometrie in den Trainingsdaten)

+ NO₂-Verbindungen besser (mehr NO₂-Verbindungen im Trainingset)

+ H-Brückengeometrien oft besser

PM3 Parameterized Method 3 (II)

Nachteile gegenüber AM1:

- Alle übrigen Stickstoff-Verbindungen schlechter
 - höhere Atomladungen führen zu polarerem Charakter der Moleküle (höheres Dipolmoment)
 - zu niedrige Rotationsbarrieren
 - Nicht alle parametrisierten Elemente (Mg, Al, Zn) liefern zuverlässige Ergebnisse für alle Substanzklassen
Bsp: β_s für Al ist viel zu klein, dadurch quasi „ionische“ Bindungen in AlF_3
- Re-Parametrisierungsansätze auf NDDO-Basis

Ref.: Posting von Andy Holder auf der CCL:

<http://www.ccl.net/chemistry/resources/messages/1994/04/12.012-dir/>

Neue Methoden seit 1995 (I)

MNDO/d

Thiel und Voityuk *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 616

Erweitert die MNDO-Methode um *d*-Orbitale und ist “kompatibel” mit den bereits für MNDO parametrisierten Atomen

PM3(tm)

d-Orbitale für Elemente der Übergangsreihen (Fe, Cu,...)

SAM1 Semi ab initio Method 1

A. Holder und M. Dewar

Bestimmte Integrale werden konsequent berechnet, deshalb auch für Übergangsmetalle (Cu, Fe) anwendbar

Neue Methoden seit 1995 (II)

OM1, OM2, OM3

W. Weber und W. Thiel, *Theor. Chem. Acc.* **103** (2000) 495
Orthogonalisierungskorrekturen für NDDO

v.a. elektronische Übergänge (Spektren) besser

PM5

J.P.P. Stewart (2001)

NNDO mit zusätzlichem Atompaarterm für die Kern-Kern-
Abstoßung wie in MINDO/3

v.a. Bildungswärmen besser

PM6

J.P.P. Stewart (2007)

Fokus auf Wasserstoffbrückenbindungen

Neue Methoden seit 1995 (III)

AM1/d und AM1*

Erweitert die AM1-Methode um *d*-Orbitale und ist “kompatibel” mit den anderen für AM1 parametrisierten Atomen.

AM1* Winget, Horn et al. *J.Mol.Model.* (2003) 408.

RM1

NNDO Ansatz von AM1 neu parameterisiert.

Simas, Stewart et al. *J.Comput.Chem.* **17** (2006) 1101.

PM6-D3H4

PM6 mit Korrekturtermen für Dispersion und H-Brücken.

Rezac, Hobza et al. *J.Chem.Theory Comput.* **8** (2012) 141.
Eur.J.Med.Chem. **89** (2015) 189.

Bildungswärmen

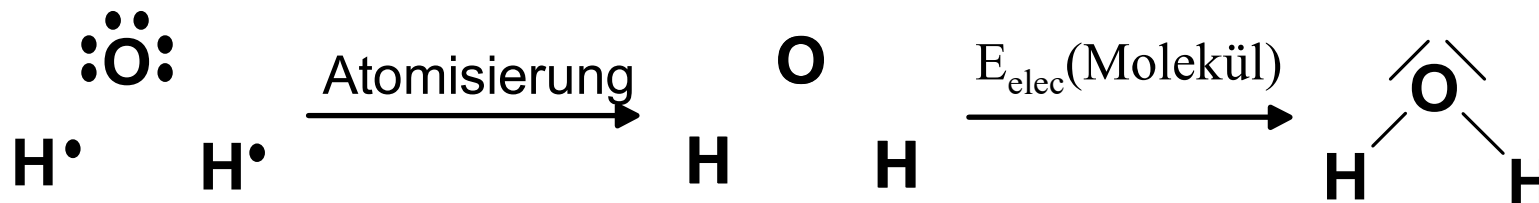
Berechnung der Bildungswärmen von Verbindungen bei 25° C

$$\Delta H_{f^\circ}(\text{Molekül}) = E_{\text{elec}}(\text{Molekül}) - \sum_{\text{Atome}} E_{\text{elec}}(\text{Atome}) + \sum_{\text{Atome}} \Delta H_{f^\circ}(\text{Atome})$$

Experimentell bekannt

Atomisierungsenergien
Bildungswärmen
der Elemente

Berechnet werden muß also die elektronische Energie



Vergleich der Methoden

Berechnung der Bildungswärmen von Verbindungen bei 25° C
Durchschnittlicher absoluter Fehler (in kcal/mol)

Anzahl Verbindungen (C, H, N, O, sowie)	Methode			
	MNDO	AM1	PM3	MNDO/d
Al (29)	22.1	10.5	16.4	4.9
Si (84)	12.0	8.5	6.0	6.3
P (43)	38.7	14.5	17.1	7.6
S (99)	48.4	10.3	7.5	5.6
Cl (85)	39.4	29.1	10.4	3.9
Br (51)	16.2	15.2	8.1	3.4
I (42)	25.4	21.7	13.4	4.0
Zn (18)	21.0	16.9	14.7	4.9
Hg (37)	13.7	9.0	7.7	2.2
Mg (48)	9.3	15.4	12.0	9.3

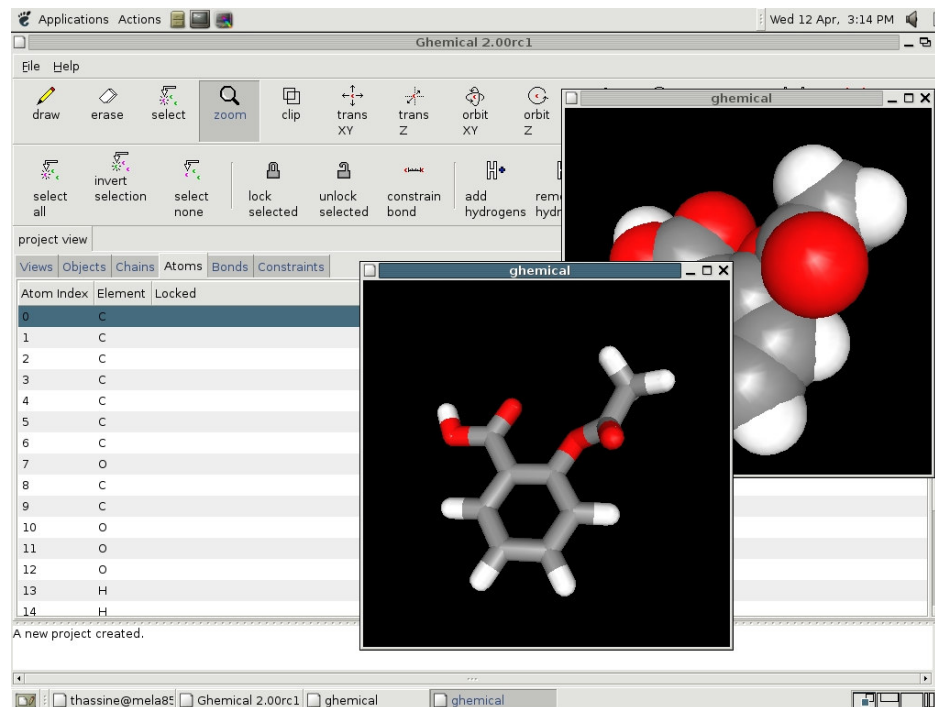
Open Source Programme

MOPAC 7.1 (und MOPAC2007) J.J.P. Stewart

<http://openmopac.net/>

GHEMICAL

<http://www.bioinformatics.org/ghemical/ghemical/index.html>



Zusammenfassung Semiempirik

Durch Weglassen bestimmter Mehrzentrenintegrale wird der Rechenaufwand im Vergleich zu *ab initio* QM drastisch verringert.

Das Ausmaß der jeweiligen ZDO-Näherung bestimmt auch die „Qualität“ der Methode.

Aufgrund der Parameterisierung an experimentellen Daten lassen sich entsprechende Meßwerte (z.B. Bildungswärmen) mit geringem Rechenaufwand vorhersagen.

Als Basis-Funktionen werden Slater-type Orbitale verwendet.

Neuere Methoden verwenden nun auch *d*-Orbitale neben *s*- und *p*-Orbitalen und teilweise zusätzliche Integrale.

Die Stärken und Schwächen der am häufigsten verwendeten Methoden (MNDO, AM1 und PM3) sind gut bekannt.