

# Wie Moleküle reagieren

## Computersimulationen chemischer Reaktionen

Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart

Das genaue Verständnis des Verlaufs chemischer Reaktionen auf mikroskopischer Ebene ist eines der grundlegenden Ziele in der physikalischen und theoretischen Chemie. Heute lassen sich einfache chemische Reaktionen vollständig auf dem Computer simulieren. Solche *ab initio* Simulationen basieren auf der Quantenmechanik und erfordern keinerlei empirische Anpassungen. Durch Vergleich von Theorie und Experiment läßt sich einerseits die Genauigkeit der theoretischen Ergebnisse überprüfen, andererseits wird ein Verständnis der experimentellen Ergebnisse oft erst durch theoretische Analysen möglich.

Sie wollen mehr wissen? Klicken Sie hier:

- [Simulation chemischer Reaktionen auf dem Computer](#)
- [Molekularstrahlexperimente zur Untersuchung chemischer Elementarreaktionen](#)
- [Spektroskopie des Übergangszustands](#)
- [Quantenchemische Rechnungen zur Elektronenstruktur](#)

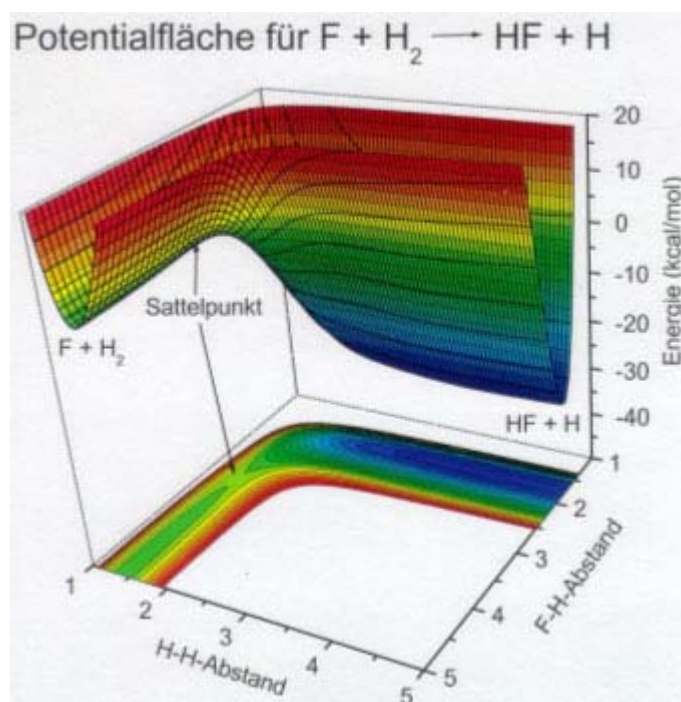


Abb. 1: Potentialfläche für die Reaktion  $F + H_2 \rightarrow HF + H$ .  
Die Atome befinden sich in kollinearer Anordnung.

### 1 Simulation chemischer Reaktionen auf dem Computer [▲](#)

Die Simulation einer Reaktion erfordert die Kenntnis der potentiellen Energie als Funktion der Kerngeometrie. Das Potential hängt von den Abständen der Atomkerne ab und verändert sich im Verlauf der Reaktion. In einem 3-atomigen System gibt es nach Abseparation der Translation und Rotation des Gesamtsystems drei unabhängige innere Koordinaten (allgemein für  $N$  Atomkerne  $3N - 6$  innere Freiheitsgrade), und somit ist die potentielle Energie eine 3-dimensionale Funktion (*Potentialenergie-Hyperfläche*). Man kann sich die Potentialfläche wie ein Gebirge vorstellen: Edukte und Produkte entsprechen Tälern und der Übergangszustand einem Pass, der überwunden werden muss, um von der Edukten zu den Produkten zu gelangen (siehe Abb. 1). Die Steigung des Potentials (also die Steilheit der Berge) entsprechen den Kräften, die in Richtung auf die Täler auf die Atome wirken. Wenn die Potentialenergie-Hyperfläche bekannt ist, kann

die Dynamik des Systems, also die Bewegung der Atome als Funktion der Zeit, mit Hilfe von klassischen oder quantenmechanischen Methoden simuliert werden. Aus der Analyse solcher Rechnungen lassen sich Produktverteilungen, Geschwindigkeitskonstanten und andere Messgrößen ableiten und direkt mit experimentellen Ergebnissen vergleichen (siehe Abb. 2). Darüber hinaus läßt sich durch Vergleich von klassischen und quantenmechanischen Rechnungen untersuchen, ob quantenmechanische Effekte, z. B. Tunneln oder Resonanzeffekte, einen Einfluß auf die Reaktion haben.

Damit eine Reaktion ablaufen kann, muss genügend Energie vorhanden sein, um den Übergangszustand zu überwinden. Diese Energie wird meist in Form von kinetischer Energie (Wärme) zugeführt, aber auch die Einstrahlung von Licht kann Reaktionen auslösen (*Photochemie*). Der quantenmechanische *Tunneleffekt* bewirkt, dass die Reaktion schon bei geringerer Energie ablaufen kann als es klassisch möglich ist. Das System kann quantenmechanisch durch die Barriere „tunneln“, so dass es den Pass nicht ganz zu erklimmen braucht um in das gegenüberliegende Tal zu gelangen. Tunneleffekte treten besonders bei Reaktionen von leichten Teilchen wie Wasserstoff auf und sind z. B. in der Reaktion  $F + H_2 \rightarrow HF + H$  von Bedeutung.

## 2 Molekularstrahlexperimente zur Untersuchung chemischer Elementarreaktionen

Einfache Reaktionen können experimentell mit laserspektroskopischen Methoden untersucht werden. Detaillierteste Informationen werden in Molekularstrahlexperimenten erhalten (siehe z.B. Beiträge der Wochen 2-4, 9). Dabei werden Moleküle oder Atome unter möglichst wohldefinierten Bedingungen (Stoßenergie, Anfangszustände) in gekreuzten Strahlen zur Reaktion gebracht. Die Produkte werden in Abhängigkeit vom Streuwinkel detektiert und ihre kinetische Energie und Masse bestimmt. Damit läßt sich das Verhältnis unterschiedlicher Produkte und die Besetzung der Rotations- und Schwingungszustände in den Produktmolekülen bestimmen. Die Winkelverteilung (Abb. 2) und die Abhängigkeit der Reaktivität von den Anfangsbedingungen (Stoßenergie, Rotation, Schwingung) gibt Hinweise auf den Reaktionsmechanismus.

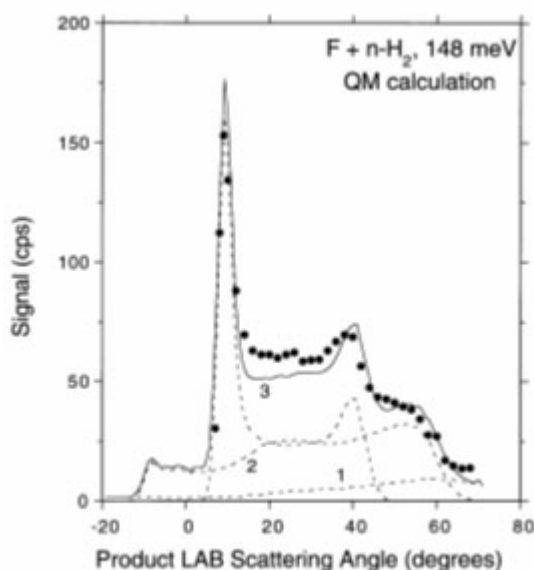


Abb. 2: Gemessene und berechnete Winkelverteilung für die Reaktion  $F + H_2 \rightarrow HF + H$ . Die Punkte sind Messpunkte, die durchgezogene Linie ist die entsprechende Simulation. Die gestrichelten Linien zeigen die Beiträge verschiedener Schwingungsniveaus des entstandenen HF-Moleküls.

## 3 Spektroskopie des Übergangszustands

In einigen Systemen kann der Übergangszustand auch spektroskopisch untersucht werden (*Spektroskopie des Übergangszustands*). Im Falle der Reaktion  $F + H_2 \rightarrow HF + H$  geht man von einem Komplex des negativ geladenen Systems  $FH_2^-$  aus. Glücklicherweise liegt das Minimum dieses Komplexes fast genau unterhalb der Barriere des neutralen Systems (siehe Abb. 3). Durch Einstrahlung von Licht kann das überschüssige Elektron abgelöst werden. Dabei wird das neutrale System am Übergangszustand erzeugt. Die überschüssige kinetische Energie des abgelösten Elektrons wird als Funktion der Wellenlänge des

eingestrahlenen Lichts gemessen. Dabei entsteht ein *Photodetachment Spektrum* (Abb. 4), das Aufschlüsse über die Quantenzustände in der Umgebung des Übergangszustands gibt. Die Peaks im gezeigten Spektrum entsprechen Rotationszuständen des  $H_2$ -Moleküls im durch das F-Atom gestörten Potential. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der theoretischen Simulation mit dem gemessenen Spektrum ist ein Beweis für die hohe Genauigkeit der berechneten Potentialfläche in der Umgebung der Barriere.

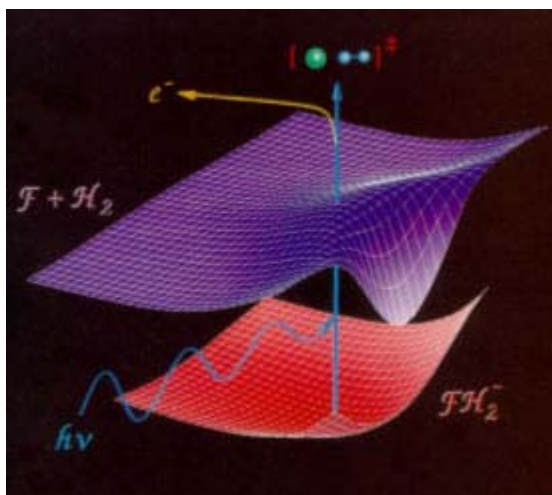


Abb. 3: Schema eines Photodetachment-Prozesses. Das Bild zeigt die Potentialfläche von  $FH_2^-$  (unten) und des neutralen  $F + H_2$  in der Umgebung der Reaktionsbarriere als Funktion des F-H-Abstandes und des F-H-H-Winkels.

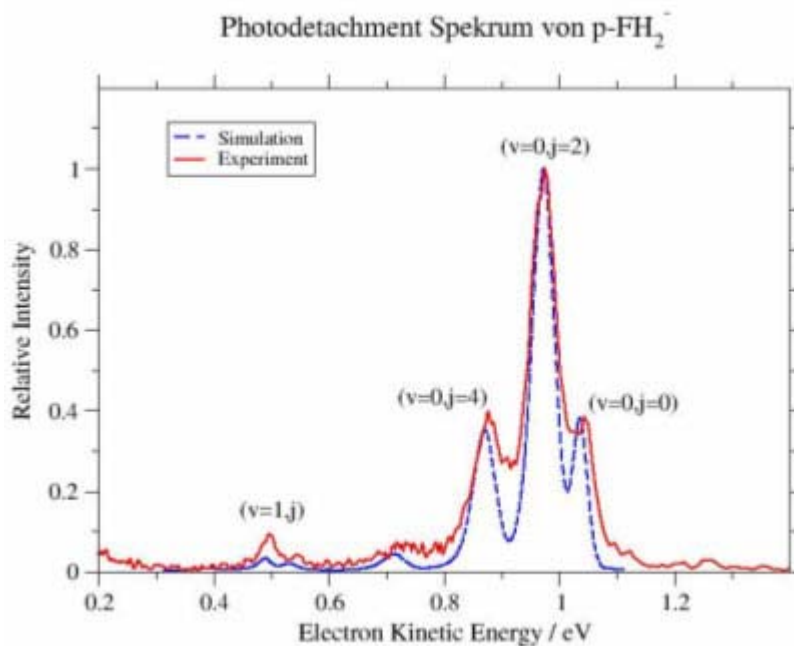


Abb. 4: Photodetachment Spektrum von  $p-FH_2^-$

#### 4 Quantenchemische Rechnungen zur Elektronenstruktur

Die Bindungen zwischen den Atomen werden durch die Wechselwirkungen der Elektronen und Atomkerne bestimmt und können nur quantenmechanisch beschrieben werden (Molekülorbitaltheorie). Die Potentialenergie-Hyperfläche und somit die Kräfte zwischen allen Atomen als Funktion der Geometrie lassen sich heute für kleine Systeme sehr genau berechnen. Hierzu existieren sehr umfangreiche Computerprogramme, wie zum Beispiel das in unserer Gruppe entwickelte Programm *MOLPRO* (<http://www.molpro.net>), das mehr als eine Million Zeilen Programmcode umfasst. Solche Berechnungen sind Forschungsgegenstand der Quantenchemie (siehe z.B. auch Beiträge der Wochen 5 und 23). Die Berechnung der Potentialenergie-Hyperflächen erfolgt punktweise für ein Raster von vorgegebenen Kerngeometrien. Die Zahl der erforderlichen Rechnungen steigt exponentiell mit der Anzahl der Freiheitsgrade, also mit  $3N - 6$ . Daher lassen sich globale Flächen nur für 3- oder 4-atomige Systeme

berechnen. In größeren Systemen ist eine exakte Behandlung aller Freiheitsgrade nicht mehr möglich, aber man kann z.B. die Minima, Sattelpunkte und Reaktionswege niedrigster Energie charakterisieren und Geschwindigkeitskonstanten auf der Basis der Theorie des Übergangszustandes berechnen.

Mit Hilfe quantenchemischer Programme lassen sich nicht nur Energien sondern auch viele andere molekulare Eigenschaften vorhersagen, z.B. Gleichgewichtsstrukturen, IR-Spektren, Polarisierbarkeiten, Ramanspektren, elektronisch angeregte Zustände und UV-Spektren, NMR-Spektren usw. Quantenchemische Rechnungen sind heute auch für relativ große Moleküle durchführbar und in vielen Fällen für die Analyse der experimentellen Ergebnisse unerlässlich. Ein hoher Prozentsatz der Publikationen in der chemischen Literatur enthält auch Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen. Für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der Theoretischen Chemie, die quantenchemische Methoden und Programme einem weiten Forscherkreis zugänglich gemacht haben, erhielten John Pople (<http://www.chem.nwu.edu/brochure/pople.html>) und Walter Kohn (<http://www.physics.ucsb.edu/~kohn/>) 1998 den Nobelpreis (<http://almaz.com/nobel/chemistry/1998b.html>).

Ansprechpartner:

Prof. H.-J. Werner  
Institut für Theoretische Chemie  
Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55  
D-70569 Stuttgart  
e-Mail: [werner@theochem.uni-stuttgart.de](mailto:werner@theochem.uni-stuttgart.de)  
<http://www.theochem.uni-stuttgart.de>