

GEOMETRIEOPTIMIERUNG KLEINER MOLEKÜLE IM ALLVALENZELEKTRONEN-MO-FORMALISMUS MIT HILFE DER SIMPLEX- UND GRADIENTENMETHODE

S. BECKER, H.-J. KOHLER und C. WEISS

*Arbeitsgruppe Quantenchemie,
Sektion der Karl-Marx-Universität, Leipzig, DDR*

Eingegangen am 19. März 1974

Die Gleichgewichtsgeometrien kleiner Moleküle (H_2O , CH_3OH , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, NH_3 und CH_3NH_2) wurden bezüglich ihrer Totalenergien in verschiedenen Allvalenzelektronen-MO-Näherungen mit Hilfe der SIMPLEX- und Gradientenmethode optimiert. Die Ergebnisse werden mit experimentellen Daten verglichen.

Neben den auf rein klassischer Basis arbeitenden Methoden zur theoretischen Berechnung der Gleichgewichtsgeometrien von Molekülen (z. B. den verschiedenen Varianten der Valenzkraftmethode¹⁻⁴) gewinnen in jüngster Zeit auch quantenchemische Geometrieoptimierungsverfahren zunehmendes Interesse. Für das Studium der Stabilität und Reaktivität von Molekülen scheinen die SIMPLEX-Methode⁵⁻⁸ und das Gradientenverfahren⁹⁻¹² auf der Basis verschiedener semiempirischer Allvalenzelektronen-MO-Verfahren besonders geeignet zu sein. Während die SIMPLEX-Methode ohne Schwierigkeiten auf jeden quantenchemischen Formalismus anwendbar ist, erfordert die Bestimmung des Gradienten die Ableitung aller im Ausdruck für die Gesamtenergie des Moleküls auftretenden Integrale nach den Kernkoordinaten. Bei der SIMPLEX-Geometrieoptimierung größerer unsymmetrischer Moleküle ist allerdings der erhebliche Rechenaufwand von Nachteil (n zu optimierende unabhängige Geometrieparameter erfordern ca. n^2 vollständige SCF-Rechnungen), während die Gradientenmethode die Geometriekorrektur im SCF-Cyclus vornehmen kann.

In dieser Arbeit vergleichen wir die Leistungsfähigkeit verschiedener MINDO/2-Parametrisierungen* mit der INDO-Näherung in ihrer Originalparametrisierung¹³ am Beispiel einiger kleiner Moleküle (H_2O , CH_3OH , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, NH_3 und CH_3NH_2).

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

In den Rechnungen wurde, soweit bekannt, von experimentellen Bindungslängen und -winkeln ausgegangen, sonst wurden die in Klammern stehenden Werte der letzten Spalte in Tabelle I als Startdaten verwendet. Die in Tabelle I zusammengefas-

* Zur Bezeichnung der MINDO/2-Parametersätze verwendeten wir die fortlaufenden Nummern der Arbeiten *Ground States of σ -Bonded Molecules* von Dewar und Mitarbeitern: MINDO/2-X-Parametersatz¹⁹, MINDO/2-XVII-Parametersatz⁵, MINDO/2-XVIII-Parametersatz⁷.

TABELLE I
Molekülgeometrien und Bildungswärmen

Molekül	Wert	MINDO/2		INDO		
		X	XVII	diese Arbeit	Gordon und Mitarbeiter ^d	Exp. ^a
H ₂ O	r_{OH}^c	0,944	0,926	1,036	1,034	0,957
	\sphericalangle HOH	179,0	139,8	105,1	104,6	104,5
	ΔH_f	-76,23	-63,82			-57,80
CH ₃ OH ^e	r_{CO}	1,317	1,334	1,386	1,386	1,428
	r_{OH}^b	0,950	0,935	1,037	1,036	0,967
	r_{CH_1}	1,130	1,128	1,122	1,122	1,098
	$r_{\text{CH}_2} = r_{\text{CH}_3}$	1,130	1,128	1,124	1,124	1,098
	\sphericalangle COH	177,2	140,9	107,9	107,7	107,3
	\sphericalangle OCH ₁	115,9	115,6	108,1	108,2	(109,5)
	\sphericalangle OCH ₂ =OCH ₃	115,9	115,6	112,0	111,9	(109,5)
ΔH_f	-72,64	-61,56			-48,08	
(CH ₃) ₂ O	r_{CO}	1,332	1,340	1,374		1,416
	r_{CH_1}	1,231	1,224	1,126		(1,100)
	$r_{\text{CH}_2} = r_{\text{CH}_3}$	1,231	1,224	1,124		(1,110)
	\sphericalangle COC	177,0	135,6	100,2		111,0
	\sphericalangle OCH ₁	116,1	115,8	108,7		(109,5)
	\sphericalangle OCH ₂ =OCH ₃	116,1	115,8	112,9		(109,5)
	ΔH_f	-65,98	-58,35			-44,30
NH ₃	r_{NH}	1,003	0,920	1,070		1,015
	\sphericalangle HNH	120,0	111,4	106,4		106,7
	ΔH_f	-18,39	-11,98			-11,04
CH ₃ NH ₂	r_{CN}	1,417	1,438	1,400	1,402	1,474
	$r_{\text{NH}_4} = r_{\text{NH}_5}$	1,013	1,026	1,072	1,072	1,014
	r_{CH_1}	1,115	1,104	1,127	1,126	1,093
	$r_{\text{CH}_2} = r_{\text{CH}_3}$	1,115	1,104	1,123	1,123	1,093
	\sphericalangle H ₄ NH ₅	119,7	117,9	106,8	106,2	105,8
	\sphericalangle NCH ₁	112,5	112,9	115,8	114,6	109,5
	\sphericalangle NCH ₂ =NCH ₃	112,5	112,9	109,7	110,3	109,5
	ΔH_f	-16,44	-10,95			-6,70

^a Experimentelle Geometrie, Lit.¹⁸; exp. ΔH_f , Lit.²⁰; ^b CH-Bindungen der CH₃-Gruppe und die entsprechenden HCH-Bindungswinkel werden bei allen SIMPLEX-Rechnungen symmetrisch optimiert; ^c Bindungslängen in Å; Winkel in Grad; Bildungswärmen (ΔH_f) in kcal/mol; ^d H₂O, Lit.¹⁵; CH₃OH und CH₃NH₂, Lit.¹⁴; ^e berechnete Konformationen und Numerierung der Wasserstoffatome Abb. 1.

sten MINDO/2-Minimumsgeometrien bestimmten wir mit der SIMPLEX-Methode, die INDO-Gleichgewichtsgeometrien wurden mit der Gradientenmethode erhalten. Die Geometrieparameter und Bildungswärmen (ΔH_f) aller mit der MINDO/2-SIMPLEX-Methode untersuchten Moleküle unterscheiden sich nur geringfügig von den entsprechenden Werten, die mit der MINDO/2-Gradientenmethode erhalten wurden.** Die von uns mit der INDO-Methode erhaltenen Gleichgewichtsgeometrien für H_2O , CH_3OH und CH_3NH_2 stimmen sehr gut mit den Ergebnissen von Gordon und Mitarbeitern^{14,15} überein (Tab. I). Im allgemeinen führt die INDO-Methode zu guten Minimumsgeometrien, die Atomisierungswärmen werden jedoch um den Faktor 3 bis 4 zu groß berechnet¹⁶ und sind aus diesem Grund nicht in Tabelle I angegeben. Aus Tabelle I geht weiter hervor, daß der MINDO/2-X-Parametersatz bei vollständiger Geometrieoptimierung viel zu negative Bildungswärmen und unrealistische Bindungswinkel* liefert. So werden nach vollständiger Geometrieoptimierung Wasser linear und Ammoniak eben erhalten. Analoge Resultate findet man auch für die Methyl-derivate dieser Moleküle. Werden dagegen in dieser Parametrisierung bei fixierten experimentellen Bindungswinkeln nur die Bindungslängen optimiert, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Bildungswärmen. Eine Energieaufteilungsanalyse²¹ am Wassermolekül ergab, daß bei der MINDO/2-X-Parametrisierung in der Überbetonung der Kern-Kern-Abstoßung und in der Unterschätzung der Resonanzenergie der H-H-Wechselwirkung die Ursachen für das Auftreten unrealistischer Bindungswinkel zu suchen sind. Daß diese Unzulänglichkeiten auch durch Einführung des MINDO/2-XVII-Parametersatzes nicht gänzlich überwunden werden konnten, zeigen die für die Moleküle H_2O , CH_3OH und $(CH_3)_2O$ erhaltenen Bindungswinkel am Heteroatom ($\sphericalangle HOH = 139,8^\circ$; $\sphericalangle COH = 140,9^\circ$ und $\sphericalangle COC = 135,6^\circ$) sowie die im Vergleich zum Experiment zu negativ berechneten Bildungswärmen (Tab. I). Das gleiche gilt auch für den MINDO/2-XVIII-Parametersatz, der für Wasser einen

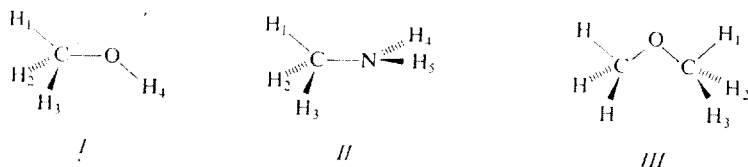


ABB. I

Stabilste Konformationen von Methanol (I), Methylamin (II) und Dimethyläther (III)

** Die mit der Gradientenmethode berechneten Geometrieparameter werden in dieser Arbeit aus Platzgründen nicht angegeben.

* Hier sind immer die Winkel gemeint, die das Heteroatom mit seinen gebundenen Nachbaratomen bildet.

HOH-Winkel von $134,3^\circ$ und eine Bildungswärme von $-108,7$ kcal/mol (experimenteller Wert = $-57,8$ kcal/mol) liefert (Abb. 3).

Weiterhin war von Interesse, ob die Inversionsbarriere des Ammoniaks durch die verwendeten Allvalenzelektronen-MO-Verfahren richtig wiedergegeben wird. Die MINDO/2-Parametrisierungen liefern gegenüber dem experimentellen Wert¹⁷ von 6 kcal/mol gar keine bzw. zu kleine Inversionsbarrieren, während der INDO-Wert etwas zu groß ausfällt (Abb. 2). Außerdem untersuchten wir die Abhängigkeit der Bildungswärme ΔH_f (MINDO-2/Parametrisierungen) bzw. der Gesamtenergie E_{total} (INDO-Methode) bei Variation des Bindungswinkels des Ammoniaks (Abb. 2) und des Wassermoleküls (Abb. 3), wobei nur die Bindungslängen für verschiedene jeweils konstant gehaltene Bindungswinkel optimiert wurden. Aus den Abbildungen 2 und 3 kann man entnehmen, daß die theoretischen Bildungswärmen bei der MINDO/2-X-Parametrisierung besonders empfindlich auf eine Bindungswinkelvariation reagieren.

Anhand der Ergebnisse läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß der MINDO/2-X-Parametersatz für die vollständige Geometrieoptimierung von Molekülen mit

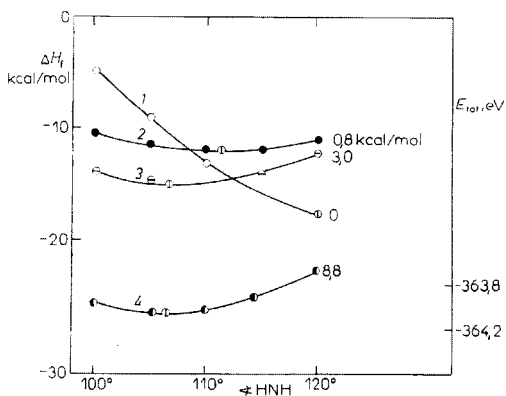


ABB. 2

Bildungswärmen ΔH_f (MINDO/2) und Gesamtenergie E_{total} (INDO) des NH_3 als Funktionen des HNH-Bindungswinkels und Gegenüberstellung der berechneten Inversionsbarrieren

1 MINDO/2-X-Parametersatz; 2 MINDO/2-XVII-Parametersatz; 3 MINDO/2-XVIII-Parametersatz; 4 INDO; optimaler Wert.

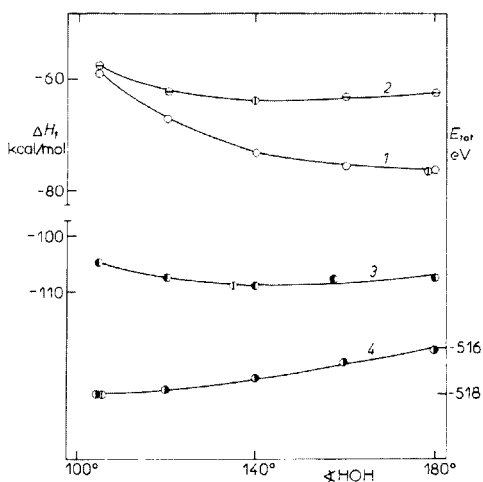


ABB. 3

Bildungswärmen ΔH_f (MINDO/2) und Gesamtenergie E_{total} (INDO) des H_2O als Funktion des HOH-Bindungswinkels

Bedeutung der Kurven s. Abb. 2.

Heteroatomen ungeeignet ist. Er sollte daher auch bei der Berechnung von Reaktionskoordinaten versagen, wo man auf die Optimierung der Bindungswinkel nicht verzichten kann. Die Berechnung der Gleichgewichtsgeometrien von Kohlenwasserstoffen führt dagegen bei Verwendung dieses Parametersatzes zu guten Ergebnissen¹⁹. Untersuchungen über die Anwendbarkeit der MINDO/2-XVII- und MINDO/2-XVIII-Parametrisierungen bei der theoretischen Behandlung von Reaktionen, in denen Moleküle mit Heteroatomen auftreten, sind im Gange.

Wir danken Dr. D. H. Lo, Department of Chemistry, The University of Texas at Austin, USA, für die freundliche Überlassung der FORTRAN-Liste des SIMPLEX-Programmes. Weiterhin sind wir Dr. J. Pancir, Institut für Elektrochemie und Physikalische Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag, für die Zusendung der FORTRAN-Liste des Gradientenprogrammes DERIVAL2 und Dr. M. Grimmer, Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität, Leipzig, für nützliche Hinweise zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

1. Hendrickson J. B.: *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4537 (1961).
2. Allinger N. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5727 (1959).
3. Wiberg K. B.: *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1070 (1965).
4. Boyd R. H.: *J. Chem. Phys.* **49**, 2574 (1968).
5. Dewar M. J. S., Lo D. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5296 (1972).
6. Dewar M. J. S., Lo D. H.: *J. Am. Soc.* **93**, 7201 (1971).
7. Bodor N., Dewar M. J. S., Lo D. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5303 (1972).
8. Nelder J. A., Mead R.: *Comp. J.* **1964**, 308.
9. McIver J. W., Komornicki A.: *Chem. Phys. Lett.* **10**, 303 (1971).
10. Pancir J.: *Theoret. Chim. Acta* **29**, 21 (1973).
11. Grimmer M., Heidrich D.: *Z. Chem.* **9**, 356 (1973).
12. Murtagh B. A., Sargent R. W. H.: *Comp. J.* **1970**, 185.
13. Pople J. A., Beveridge B. L., Dobosh P. A.: *J. Chem. Phys.* **47**, 2026 (1967).
14. Gordon M. S., England W.: *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1753 (1973).
15. Gordon M. S., Tallman O. E.: *Chem. Phys. Lett.* **17**, 385 (1972).
16. Kollmar H.: *Chem. Phys. Lett.* **8**, 533 (1971).
17. Weston R. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2645 (1954).
18. *Table of Interatomic Distances, Special Publication No 11* (L. E. Sutton, Ed.). London 1958.
19. Bodor N., Dewar M. J. S., Harget A., Haselbach E.: *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3854 (1970).
20. *JANAF Thermochemical Tables*, (D. R. Stull, Ed.). The Dow Chemical Co., Midland, Mich., 1965.
21. Fischer H., Kollmar H.: *Theoret. Chim. Acta* **16**, 163 (1970).