

Quantenmechanische Behandlung großer Moleküle

Obwohl die Themen der Theoretischen Chemie auch im letzten Jahr wieder an Breite und Vielfalt zugenommen haben, kommt der grundsätzlich quantenmechanisch (QM) fundierten Behandlung von großen Molekülen¹⁾ immer noch eine Schlüsselrolle zu. Auf die in einigen Bereichen immer populärer werdende Kombination aus Kraftfeld- und QM-Verfahren (QM/MM) wird hier nicht näher eingegangen, da diese Methodik einerseits von der Entwicklung der reinen QM-Verfahren profitiert, andererseits aber auch mit ganz speziellen Problemen behaftet ist.²⁾

Methodische Entwicklungen

Bei den methodischen Entwicklungen sind zwar keine fundamentalen Neuerungen zu verzeichnen, aber eine Vielzahl von technischen Verbesserungen führt von Jahr zu Jahr zu immer effizienteren QM-Implementationen in Computerprogramme. Dadurch sind Ab-initio-Rechnungen an Systemen mit mehr als 100 Atomen auf PCs schon fast zur Routine geworden.³⁾ Die Tatsache, daß genaue und aussagekräftige Ergebnisse nur unter Einbeziehung von Elektronenkorrelationseffekten in den Rechnungen erhalten werden können, hat sich mittlerweile auch im Kreis der „Anwender“ von QM-Verfahren herumgesprochen. Über die vielleicht neueste Entwicklung in diesem Problembereich (Quanten-Monte-Carlo Verfahren) wurde ausführlich im Trendbericht 1999⁴⁾ berichtet. Wie auch in den Jahren zuvor ist die Reduktion des Anstiegs des Rechenaufwandes von QM-Verfahren mit der Systemgröße ein wichtiges Arbeitsgebiet („scaling“, der Rechenaufwand traditioneller Näherungsmethoden der Quantenchemie steigt um N^3 – N^{10} mit der Zunahme der Elektronenzahl N). Das speziell bei korrelierten Ansätzen wie MP2 und CCSD(T) ungünstige Skalierungsverhalten von N^5 bzw. N^7 konnte mittlerweile (zumindest asymptotisch) durch die Einführung lokaler Verfahren (die effektiv die „Reichweite“ der dynamischen Korrelationseffekte ausnutzen) reduziert werden.⁵⁾ Solange die Molekülorbitale gut lokalisierbar sind, d. h. nur in einem begrenzten Raumbereich große Amplituden zeigen, können so sehr genaue, korrelierte Rechnungen an Systemen mit mehr als 500 Elektronen durchgeführt werden. Daß allgemein im Problemkreis des „linear-scaling“ noch einiges zu tun ist, zeigen auch im letzten Jahr wieder grundlegende Arbeiten.⁶⁾ Dies gilt auch für etablierte Verfahren aus dem Bereich der Multi-Referenz-Methoden, deren Entwicklungspotential gerade für größere Moleküle in zwei methodischen Arbeiten aufgezeigt wurde.⁷⁾

Dichtefunktionaltheorie

Die Popularität der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur Beschreibung von großen Molekülen hat insgesamt gesehen nicht nachgelassen⁸⁾ (vgl. die statistische Auswertung der untersuchten Literatur nach den am häufigsten verwendeten QM-Verfahren in Abbildung 1). Dies ist wesentlich auf den hohen Genauigkeits/Aufwand-Quotienten und die „Robustheit“ der DFT bei der Anwendung auf die verschiedensten Systeme zurückzuführen. Im Falle von größeren Übergangsmetallkomplexen, bei denen Korrelationseffekte außerordentlich wichtig sind, ist die DFT nahezu konkurrenzlos.⁹⁾ Nicht unerwähnt sollte allerdings bleiben, daß manchmal unerwartet große Fehler bei scheinbar einfachen Problemen auftreten.¹⁰⁾ In diesem Sinn ist auch die Etablierung einer Internetseite für „computationally sick molecules“¹¹⁾ zu begrüßen, auf der systematisch die Problemfälle der verschiedenen QM-Näherungsverfahren gesammelt werden sollen. Die Wichtigkeit solcher empirischer Untersuchungen zeigt sich beispielsweise bei der Berechnung von drei C_{20} -Isomeren, bei denen mit verschiedenen DFT-Methoden fast beliebige relative Stabilitäten innerhalb von 100(!) kcal·mol⁻¹ erhalten wurden.¹²⁾ Bei den angewendeten Dichtefunktionalen dominiert immer noch eindeutig das B3LYP-Hybridfunktional („B3LYP/6-31G*“-Standard¹³⁾), neben dem sich trotz intensiver Arbeiten¹⁴⁾ bisher kein weiteres etablieren konnte. Dazu muß allerdings bemerkt werden, daß aufgrund der marktbeherrschenden Stellung des Gaussian-Programmpaketes heutzutage leider nur Methoden Verbreitung erlangen, die dort implementiert sind. Ein zwar mittlerweile gut bekannter, aber immer noch nicht richtig behobener Fehler der gängigen Dichtefunktionale, ist das falsche (zu schnelle) Abklingverhalten des Austausch-Korrelationspotentials, das insbesondere bei der Behandlung von Charge-Transfer- und Elektronenanregungsprozessen in großen Systemen zu Problemen führt (siehe z.B. Lit. ¹⁵⁾).

Anwendungen

Bei den Anwendungen standen auch im letzten Jahr wieder Untersuchungen zu den grundlegenden Eigenschaften Energie, Struktur und Reaktivität im Vordergrund. Neben diesen treten spektroskopische Fragen (UV, IR und NMR) eindeutig zurück. Bei den untersuchten Systemen ist immer stärker die Hinwendung zu Molekülen mit Relevanz in den Nachbardisziplinen Biochemie, Pharmazie und Materialwissenschaften zu verzeichnen, was naturgemäß zur Behandlung immer größerer Strukturen führt. Als besonders „heiße“ Themen erscheinen zur Zeit die Bereiche biologische/enzymatische Reaktionen¹⁶⁾ und homogene und heterogene Katalyse mit (Übergangs)metallen (z. B.

Redoxsysteme,¹⁷⁾ Metallocene,¹⁸⁾ Adsorption auf Oberflächen, z. B. Silicium¹⁹⁾ und Kupfer,²⁰⁾ sowie Zeolithe²¹⁾). Mit effektiven DFT-Implementierungen lassen sich heutzutage nicht nur große Systeme berechnen, sondern auch leicht umfangreiche Strukturvariationen, z. B. bei der Solvatation von Grignard-Reagentien,²²⁾ untersuchen. Weitere Schwerpunkte des letzten Jahres bildeten Untersuchungen von DNS-Basenpaaren²³⁾ und Porphyrinderivaten.²⁴⁾ Allerdings werden gerade im „Bio-QM“-Bereich manchmal unkritisch Standard-DFT-Methoden, die gerade bei den dort wichtigen schwachen intermolekularen Wechselwirkungen ihre Schwächen zeigen, eingesetzt. Daß Fullerene und mögliche Vorläufermoleküle und deren Bildungsmechanismus immer noch aktuelles Forschungsgebiet sind, belegen einige interessante Arbeiten.²⁵⁾ Bei organischen Verbindungen sind theoretische Untersuchungen insbesondere an hoch ungesättigten Systemen mit teilweise ungewöhnlicher Struktur,²⁶⁾ deren intermolekulare Wechselwirkungen²⁷⁾ oder Polymermodelle²⁸⁾ von Interesse.

Fazit

Große Moleküle und eine Vielzahl ihrer Eigenschaften und Reaktionen können heutzutage mit hoher Genauigkeit durch rein quantenmechanisch fundierte Methoden beschrieben werden. Auch bedingt durch die immer noch rasante Entwicklung bei Hard- und Software dringt die Theoretische Chemie immer stärker in Bereiche vor, die früher die experimentelle Forschung dominierte. Diese Entwicklung verlangt auch eine Verstärkung der Theoretischen Chemie in der Lehre. Da die meisten QM-Näherungsverfahren auch heute noch keine „Black-Box“-Automatismen zum Lösen komplizierter chemischer Fragestellungen sind, sollten Anwender fundierte Theoriekenntnisse haben. Solange keine bahnbrechenden Erfolge bei der Dichtefunktionalentwicklung erzielt werden, wird diese Methodik in Zukunft wahrscheinlich den (Nischen)Platz der älteren semiempirischen Verfahren einnehmen. Obwohl die traditionellen Ab-initio-Methoden gerade bei großen Systemen mit grundsätzlichen Problemen (Basissatz-Konvergenz, Skalierungsverhalten) konfrontiert sind, beinhaltet ihre systematische Verbesserbarkeit jedoch einen nicht zu unterschätzenden Vorteil. Dabei sollte allerdings auch beachtet werden, daß für „realitätsnahe“ Simulationen von großen Systemen nicht nur genaue QM-Lösungen des elektronischen Problems benötigt werden, sondern auch dynamische²⁹⁾ und Umgebungseffekte³⁰⁾ stärker einzubeziehen sind.

Stefan Grimme, Theoretische Organische Chemie, Universität Münster, E-Mail grimmes@uni-muenster.de

- 1) Im folgenden wird der Begriff „große Moleküle“ für Systeme mit mehr als acht bis zwölf Nicht-Wasserstoffatomen verwendet. Diese etwas willkürliche Einteilung beruht auf der Tatsache, daß Systeme dieser Größe für genaue Rechnungen (z.B. CCSD(T)/cc-pVTZ) mit den heute üblichen Rechenkapazitäten eine Grenze bilden. Periodische Systeme, die eine ganz eigene Methodik verlangen, wurden nicht berücksichtigt.
- 2) Eine gute Übersicht aus dem letzten Jahr über QM/MM- und IMOMO(integrierte MO)-Methoden ist in einer Sonderausgabe des J. Comp. Chem. Band 21 (16) zu finden.
- 3) F. Weigend, S. Wirth, R. Ahlrichs, D. Fenske, Chem. Eur. J. 2000, 6, 545.
- 4) A. Lüchow, Nachr. Chem. 2000, 48, 309.
- 5) M. Schütz, G. Hetzer, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 1999, 111, 5691; G. Hetzer, M. Schütz, H. Stoll, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 2000, 113, 9443. M. Schütz, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 2000, 318, 370.
- 6) R. D. Adamson, J. P. Dombroski, P. M. W. Gill, J. Comp. Chem. 1999, 20, 921.
- 7) P. Celani, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 2000, 112, 5546. S. Grimme, M. Waletzke, Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 2, 2075.
- 8) Eine gute Übersicht zu aktuellen Entwicklungen der DFT gibt eine Sonderausgabe des J. Comp. Chem. Band 20(1).
- 9) Der Band 100 (2) der Chem. Rev. (2000) widmet sich ausführlich diesem Themengebiet.
- 10) G. Talarico, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, J. Comp. Chem. 2000, 21, 398.
- 11) <http://srdata.nist.gov/sicklist/>
- 12) S. Sokolova, A. Lüchow, J. B. Anderson, Chem Phys. Lett. 2000, 323, 229.
- 13) In der Praxis ist B3LYP leider kein Standard, da verschiedene QM-Programme verschiedene Varianten des lokalen Korrelationsfunktional (VWN vs. VWN5) verwenden, wodurch die Reproduzierbarkeit von Ergebnissen stark behindert wird.
- 14) A. J. Cohen, N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. 2000, 316, 160; R. Ahlrichs, F. Furche, S. Grimme, Chem. Phys. Lett. 2000, 325, 317. F. Abu-Awwad, P. Polizer, J. Comp. Chem. 2000, 21, 227.
- 15) D. Sundholm, Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 2, 2275.
- 16) B. D. Dunietz, M. D. Beachy, Y. Cao, D. A. Whittington, S. J. Lippard, R. A. Friesner, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 2828; N. Díaz, D. Suárez, K. M. Merz, Jr., J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 4197; I. Tvaroska, I. André, J. P. Carver, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 8762.
- 17) M.-H. Baik, T. Ziegler, C. K. Schauer, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 9143.
- 18) J.-G. Lee, H. Y. Jeong, Y. H. Ko, J. H. Jang, H. Lee, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 6476.
- 19) D. C. Sorescu, K. D. Jordan, J. Phys. Chem. B 2000, 104, 8259. G. W. Watson, R. P. K. Wells, D. J. Willock, G. J. Hutchings, J. Phys. Chem. B 2000, 104, 6439.
- 20) Z. Hu, R. J. Boyd, J. Chem. Phys. 2000, 112, 9562; A. Clotet, J. M. Ricart, F. Illas, G. Pacchioni, R. M. Lambert, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 7573.
- 21) J. A. Ryder, A. K. Chakraborty, A. T. Bell, J. Phys. Chem. B 2000, 104, 6998.
- 22) A. W. Ehlers, G. P. M. van Klink, M. J. van Eis, F. Bickelhaupt, P. H. J. Nederkoorn, K. Lammertsma, J. Mol. Model. 2000, 6, 186.
- 23) C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, J. G. Snijders, E. J. Baerends, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 4117; D. Barsky, M. E. Colvin, J. Phys. Chem. A 2000, 104, 8570; P. Hobza, J. Šponer, E. Cubero, M. Orozco, F. J. Luque, J. Phys. Chem. B 2000, 104, 6286.
- 24) P. J. O'Malley, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 7798. D. Sundholm, Chem. Phys. Lett. 2000, 317, 392; A. B. J. Parusel, S. Grimme, J. Phys. Chem. B 2000, 104, 5395.

- 25) Z. Slanina, F. Uhlik, X. Zhao, E. Osawa, *J. Chem. Phys.* **2000**, *12*, 4933; J. Cioslowski, N. Rao, D. Moncrieff, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8265; C. H. Choi, M. Kertesz, L. Mihaly, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 102.
- 26) F. Furche, R. Ahlrichs, C. Wachsmann, E. Weber, A. Sobanski, F. Vögtle, S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1717; A. Niemz, A. Cuello, L. K. Steffen, B. F. Plummer, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4798; C. Kind, M. Reiher, J. Röder, B. A. Hess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2205; V. Galasso, D. Jones, A. Modelli, M. L. Trudell, *Chem. Phys.* **2000**, *254*, 375.
- 27) C. Ochsenfeld, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2153; S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Matsumura, M. Mikami, K. Tanabe, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 547; C. Gonzalez, E. C. Lim, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 382.
- 28) U. Salzner, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 195. R. Colle, A. Curioni, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8546.
- 29) M. Mohr, D. Marx, M. Parrinello, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4009.
- 30) A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz, F. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2187.

Abb.1. **Prozentuale Anteile der in der untersuchten Literatur verwendeten QM-Näherungsverfahren (HF: Hartree-Fock, DFT: Dichtefunktionaltheorie, MPn: Møller-Plesset-Störungstheorie, CC: Coupled-Cluster, CAS: Complete Active Space Self Consistent Field). Der relativ hohe Anteil der HF-Methode resultiert wesentlich aus Mehrfachnennungen bei methodisch vergleichenden Untersuchungen. Nicht berücksichtigt sind semiempirische und QM/MM-Verfahren.**