

Theoretische Chemie 2004

Durch Kombination von klassischen und quantenmechanischen Theorien lassen sich Quantenphänomene mittlerweile auch in komplexen Systemen wie Flüssigkeiten, Nanostrukturen und Biomolekülen beschreiben. Die theoretische Spektroskopie ist das Bindeglied zwischen Molekülphysik und Reaktionsdynamik. Fortschritte in der Methodenentwicklung machen den routinemäßigen Einsatz in Analytik und Strukturchemie absehbar. Die Dichtefunktionaltheorie hat sich zu einem wichtigen Bestandteil der chemischen Forschung entwickelt. Die Suche nach Lösungen für fundamentale Probleme bleibt aber schwierig.

Quantendynamik komplexer Systeme

◆ Viele chemische Prozesse lassen sich durch quantenmechanische Elektronenstrukturrechnungen – etwa durch die Bestimmung eines Reaktionspfades – hinreichend erklären. Diesem Vorgehen liegen mehrere Annahmen zugrunde: Zum Einen muss die Reaktion so langsam verlaufen, dass das betrachtete System immer im Gleichgewicht ist. Zum Anderen muss der betrachtete Prozess durch klassische Trajektorien zu beschreiben sein. Diese Annahmen treffen durchaus nicht immer zu.

Zeitaufgelöste Laserexperimente zeigen, dass viele elementare Photoreaktionen wie interne Konversion, Isomerisierung, sowie Elektron- und Protontransfer auf einer Subpikosekunden-Zeitskala stattfinden. In diesen Prozessen spielen Quanteneffekte wie nichtadiabatische Übergänge, Tunneln und Interferenzphänomene oft eine wichtige Rolle. Als ein Paradebeispiel für eine ultraschnelle photochemische Reaktion gilt die nichtadiabatische Cis-trans-Photoisomerisierung (Abbildung 1), die über eine konische Durchschneidung der elektronischen Potential-

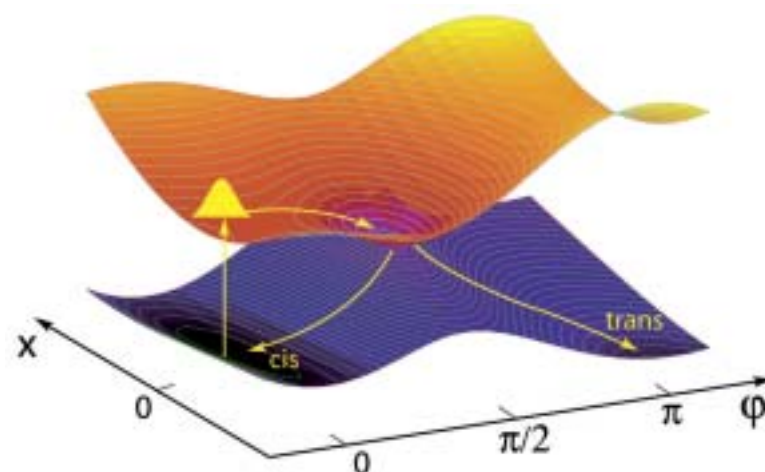


Abb. 1
Schema einer nicht-adiabatischen Cis-trans-Photoisomerisierungsreaktion. Durch Lichteinstrahlung wird auf der elektronischen S₁-Potentialfläche eine nichtstationäre Wellenfunktion (Wellenpaket) präpariert, die über eine konische Durchschneidung zurück in den elektronischen S₀-Grundzustand gelangt.

flächen abläuft.¹⁾ In diesen Fällen ist zusätzlich zur Berechnung der Elektronenstruktur (Quantenchemie) eine quantenmechanische Beschreibung der Atomkernbewegung (Quantendynamik) notwendig. Das bedeutet, dass, basierend auf der zuvor berechneten Potentialfläche, die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für die Atomkerne explizit zu lösen ist.

Im Vergleich zur Quantenchemie, für die viele Programme zu kaufen wie auch frei verfügbar sind, steckt die Software-Entwicklung für die molekulare Quantendynamik noch in den Kinderschuhen. Ein Beispiel

für ein frei verfügbares und erfolgreiches Software-Paket ist das Multi-Configuration-Time-Dependent-Hartree-Programm (MCTDH) einer Heidelberger Gruppe.²⁾ Diese Formulierung löst – ähnlich wie bei einer Full-CI-Beschreibung in der Quantenchemie – die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung exakt. Dynamische Probleme mit bis zu ca. zehn Schwingungsfreiheitsgraden lassen sich so mittlerweile routinemäßig behandeln.³⁾

Neuere Entwicklungen wie das Zusammenfassen mehrerer Schwingungsfreiheitsgrade in einer Einteilchenfunktion,³⁾ die Berücksichti-

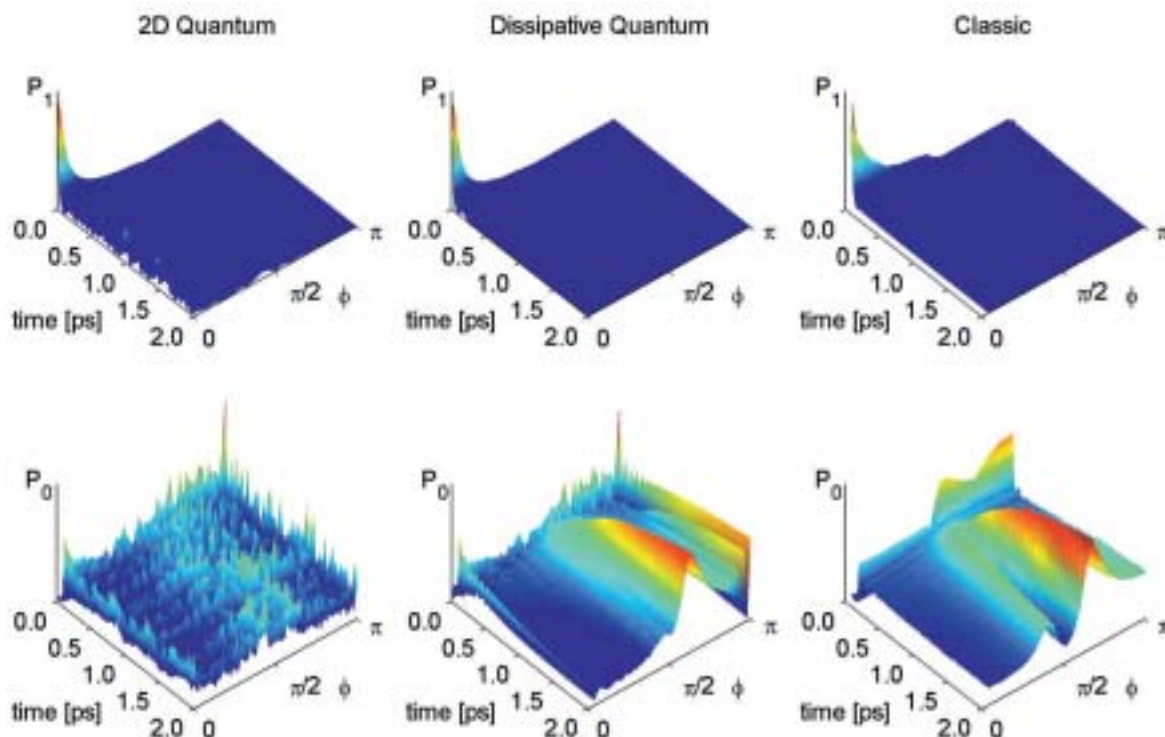


Abb. 2. Zeitliche Entwicklung des photoinduzierten Wellenpakets der Cis-trans-Photoisomerisierungsreaktion, dargestellt als Funktion der Reaktionskoordinate ϕ . Das Wellenpaket startet auf der elektronischen S1-Fläche (obere Bilder) und gelangt durch eine konische Durchschneidung in den elektronischen S0-Grundzustand (untere Bilder). Gezeigt sind eine ungedämpfte (links) und eine dissipative (Mitte) Quantenrechnung sowie eine klassische Modellierung (rechts) der dissipativen Photoreaktion.

gung allgemeiner Potentialflächen⁴⁾ sowie ein quanten-klassischer Hybridansatz und das Multi-layer-MCTDH-Verfahren⁵⁾ ermöglichen in speziellen Fällen die exakte quantenmechanische Behandlung von bis zu 1000 Freiheitsgraden.

Reduzierte Dichtematrix-Formulierung

◆ Ein grundlegender Ansatz zur Beschreibung komplexer Moleküle ist die Aufteilung des Problems in ein System, das die wesentlichen Freiheitsgrade enthält und daher (möglichst) exakt behandelt werden soll, und ein „Bad“, welches näherungsweise die Effekte der restlichen Freiheitsgrade modelliert.⁶⁾ So bietet es sich bei der oben erwähnten Photoisomerisierungsreaktion an, die elektronischen Zustände sowie die beiden Reaktionskoordinaten als System und alle anderen Schwingungsfreiheitsgrade sowie die Fluktuationen des Lösungsmittels als Bad zu behandeln. Durch Ausintegrieren der Badfreiheitsgrade erhält

man ein Influenzfunktional, welches mit Pfadintegralverfahren exakt ausgewertet werden kann.⁷⁾

Alternativ erhält man durch eine Reihe von Näherungen die Redfield-Gleichungen. Diese beschreiben die Zeitentwicklung der reduzierten Dichtematrix durch ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen, wobei der Effekt der Badfreiheitsgrade durch zweizeitige Korrelationsfunktionen modelliert wird. Ein Beispiel sind Modellrechnungen für die erwähnte Cis-trans-Photoisomerisierungsreaktion, welche zur Modellierung von Retinal in Rhodopsin und von molekularen Photoschaltern herangezogen wurden.⁸⁾

Abbildung 2 zeigt dazu die zeitliche Entwicklung eines laserinduzierten Wellenpakets, das über eine konische Durchschneidung ultraschnell und irreversibel in den elektronischen Grundzustand gelangt. Das Zusammenwirken von konischer Durchschneidung und dissipativer Umgebung ermöglicht dabei eine effektive Cis-trans-Isomerisierung.⁹⁾

Durch State-of-the-art-Dichtematrix-Methoden wurden photoinduzierte Transferreaktionen modelliert, z. B. von Elektronen in polarer Lösung,¹⁰⁾ von Exzitonen in photosynthetischen Lichtsammelkomplexen¹¹⁾ und von Schwingungsenergie in Wasserstoffbrückenbindungen.¹²⁾ Ist man wie bei der Cis-trans-Isomerisierung hauptsächlich an der Dynamik des Systems interessiert, genügt es zumeist, das Bad durch einen harmonischen Ansatz mit analytisch bekannten Korrelationsfunktionen zu modellieren.

In anderen Fällen ist hauptsächlich die Dynamik des Bades, die das System misst, von Interesse. So dienen beispielsweise die C=O-Schwingungen von Peptiden (die Amid-I-Bande) als spektroskopische Sonde für die Konformationsdynamik von Peptiden und Proteinen.¹³⁾ In dieser Art von Problem ist eine molekülspezifische mikroskopische Berechnung der Korrelationsfunktionen wesentlich, wie sie durch eine Kombination von Molekulardynamik-(MD)-Simulationen des betrachte-

ten Systems und Ab-initio-Berechnungen der Schwingungskopplungen zu erhalten sind.^{13–15} Quantenstatistische Effekte können sowohl durch einfache Korrekturfaktoren als auch durch thermische Pfadintegralrechnungen berücksichtigt werden, quantendynamische Effekte werden oft durch die Wignerdarstellung der betrachteten Operatoren genähert.¹⁶

Quanten-klassische Beschreibung

◆ Während der Rechenaufwand quantenmechanischer Basissatzverfahren exponentiell mit der Anzahl der nichtseparierbaren Schwingungsfreiheitsgrade steigt, verhalten sich klassische Formulierungen in dieser Hinsicht linear. Ein effizienter Ansatz zur Modellierung komplexer Systeme ist daher, die klassischen Freiheitsgrade, z.B. die Bewegung der schweren Atomkerne, mit einer klassischen Theorie und die Quantenfreiheitsgrade, z.B. die Bewegung der Elektronen und Protonen, mit einer quantenmechanischen Theorie zu beschreiben.¹⁷ Die beliebtesten Verfahren sind die Mean-field-trajectory-Methode, in der sich klassische Trajektorien in einem über die Quantenfreiheitsgrade gemittelten Potential bewegen, sowie die Surface-Hopping-Methode, in der quantenmechanische Übergänge durch das Hüpfen von Trajektorien zwischen Potentialflächen modelliert werden.

Als weiteres Verfahren wurde das Mapping-Verfahren¹⁷ vorgeschlagen, das ein System mit diskreten Quantenfreiheitsgraden exakt in ein System mit kontinuierlichen Variablen transformiert, das einen definierten klassischen Limes besitzt und somit auch eine semiklassische Behandlung der Dynamik¹⁸ ermöglicht. Mit diesem Verfahren ist es gelungen, die komplexe nichtadiabatische Wellenpaketdynamik (Abbildung 2) durch klassische Trajektorien zu interpretieren.¹⁹ Zu aktuellen Anwendungsbeispielen quanten-klassischer Methoden gehören auch die Modellierung der nichtadiabatischen Cis-trans-Photoisomerisierung in Rhodopsin²⁰ und photoaktivem gelben Protein²¹ sowie des Protonentransfers in Enzymen.²²

Perspektiven

◆ Quantenmechanische Ansätze wie MCTDH und Dichtematrix-Methoden bemühen meist eine Modellbeschreibung des Systems, haben aber den Vorteil, dass Kohärenzeffekte sowie nichtlineare Spektren problemlos zu erhalten sind.

Für eine weitgehend mikroskopische Beschreibung komplexer Systeme werden auch in Zukunft klassische MD-Simulationen mit Molecular-Mechanics-(MM)-Kraftfeldern die Standardmethode bleiben. Daneben werden klassische Simulationen auf der Basis einer Ab-initio-(QM)- oder einer gemischten QM/MM-Berechnung der Potentialflächen für immer größere Systeme möglich.^{23,24} Die Kombination dieser Verfahren mit quanten-klassischen Methoden wie dem Surface-Hopping-Ansatz wird in naher Zukunft die dynamische Beschreibung vieler chemisch interessanter Probleme ermöglichen.

- 1) Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy (Hrsg.: W. Domcke, D. R. Yarkony, H. Köppl), World Scientific, Singapore, 2004.
- 2) www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/mctdh.
- 3) H. D. Meyer, G. A. Worth, Theor. Chem. Acc. 2003, 109, 251.
- 4) T. Wu, U. Manthe, J. Chem. Phys. 2003, 119, 14.
- 5) H. Wang, M. Thoss, J. Phys. Chem. A 2003, 107, 2126; J. Chem. Phys. 2003, 119, 1289.
- 6) V. May, O. Kühn, Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems, Wiley-VCH, Berlin, 2004.
- 7) N. Makri, Annu. Rev. Phys. Chem. 1999, 50, 167.
- 8) S. Hahn, G. Stock, J. Phys. Chem. B 2000, 104, 1146; J. Chem. Phys. 2002, 116, 1085.
- 9) B. Balzer, S. Hahn, G. Stock, Chem. Phys. Lett. 2003, 379, 351.
- 10) D. Egorova, W. Domcke, Chem. Phys. Lett. 2004, 384, 157.
- 11) U. Kleinekathöfer et al., J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14094.
- 12) K. Heyne et al., J. Phys. Chem. A 2004, 108, 6083.
- 13) S. Woutersen et al., J. Phys.: Condens. Matter 2002, 14, 1025; J. Chem. Phys. 2002, 117, 6833.
- 14) S. Hahn, H. Lee, M. Cho, J. Chem. Phys. 2004, 121, 1849.
- 15) S. A. Corcelli, C. P. Lawrence, J. L. Skinner, J. Chem. Phys. 2004, 120, 8107.
- 16) Q. Shi, E. Geva, J. Phys. Chem. A 2003, 107, 9070; A. Nakayama, N. Makri, J. Chem. Phys. 2003, 119, 8592; J. A. Poulson, G. Nyman, P. J. Rossky, J. Chem. Phys. 2003, 119, 12179; I. R. Craig, D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. 2004, 121, 3386.
- 17) G. Stock, M. Thoss, Adv. Chem. Phys. 2005, 134, und in Lit.¹⁾ PDF-Files unter www.theochem.uni-frankfurt.de.
- 18) M. Thoss, H. Wang, Annu. Rev. Phys. Chem. 2004, 55, 299.
- 19) B. Balzer et al., J. Chem. Phys. 2003, 119, 4204.
- 20) J. Saam, E. Tajkhorshid, S. Hayashi, K. Schulten, Biophys. J. 2002, 83, 3097.
- 21) G. Groenhof et al., J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4228.
- 22) S. Hammes-Schiffer, Curr. Opin. Struct. Biol. 2004, 14, 192.
- 23) D. Marx, J. Hutter, in Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation (Hrsg.: J. Grotendorst), NIC, FZ Jülich, 2000, 301, www.fz-juelich.de/nic-series/Volume1/.
- 24) P. Carloni, U. Rothlisberger, M. Parrinello, Acc. Chem. Res. 2002, 35, 455.



Gerhard Stock, Jahrgang 1962, promovierte 1990 bei Wolfgang Domcke an der TU München, wo er 1996 auch habilitierte. Er arbeitete 1991 bis 1992 bei William H. Miller in Berkeley/USA und war 1997 bis 1999 Heisenberg-Stipendiat in Freiburg. Seit 2000 ist er C4-Professor für theoretische Chemie in Frankfurt. Er beschäftigt sich mit ultraschnellen nichtadiabatischen Prozessen sowie mit der Konformationsdynamik und nichtlinearer Spektroskopie von Biomolekülen.

Gerhard Stock
Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie
Universität Frankfurt
www.theochem.uni-frankfurt.de