

## Theoretische Spektroskopie

◆ Die Molekülspektroskopie eröffnet einen besonders eleganten Weg, dynamische Prozesse auf molekula-rem Niveau zu untersuchen. Das reicht von der Energieumverteilung, wie sie den Verlauf jeder chemischen Reaktion bestimmt, über die Konformationsdynamik bis hin zur Umlagerung chemischer Bindungen. Um experimentelle Beobachtungen in ein detailliertes Bild molekularer Quantendynamik zu übersetzen, bedarf es der theoretischen Modellierung, womit die theoretische Spektroskopie das entscheidende Bindeglied zur chemischen Reaktionsdynamik liefert. Entsprechend schwunghaft und facettenreich entwickelt sich dieses interdisziplinäre Gebiet. Diese Übersicht beschränkt sich auf einige zentrale Aspekte der theoretischen Behandlung molekularer Bewegungsabläufe.

### Methodenentwicklung

◆ Die methodischen Entwicklungen der jüngsten Zeit konzentrieren sich auf die drei zentralen Probleme der molekularen Quantendynamik:

- die Konstruktion geeigneter Koordinatensysteme und die zugehörige quantenmechanische Formulierung der kinetischen Energie;
- die effiziente und verlässliche Konstruktion vieldimensionaler Potentialhyperflächen;
- die effiziente Lösung der Bewegungsgleichungen mit anschließender Spektrensimulation.

### Koordinatensysteme

Die numerisch exakte Beschreibung der molekularen Quantendynamik drei- bis vieratomiger Systeme repräsentiert den gegenwärtigen Stand der Wissenschaft. Aufgrund ihrer großen Flexibilität werden hier immer häufiger polysphärische Koordinaten verwendet,<sup>1)</sup> eine Verallgemeinerung der in der Quantenchemie verbreiteten Z-Matrix. Be-

sonders einfache Produktformen ergeben sich für den Operator der kinetischen Energie mit orthogonalen Koordinatensystemen, da keine gemischten Ableitungen auftreten. Für die vollständige, numerisch exakte Behandlung mehratomiger Systeme bewähren sich hier die der Himmelsmechanik entlehnten Radaukoordinaten.<sup>2,3)</sup> Damit ist es erstmals gelungen, das vollständige Schwingungsrotationsproblem eines fünfatomigen Moleküls, und zwar von Methan, numerisch exakt zu lösen – ein zwölfdimensionales Problem.<sup>3)</sup>

Für die Beschreibung größerer Moleküle behaupten allerdings die altbewährten Normalkoordinaten ihren Platz,<sup>4)</sup> vor allem wenn keine Winkelbewegungen mit großer Amplitude auftreten.

### Potentialhyperflächen

Trotz der Fortschritte in Quantenchemie und Computertechnik bleibt die Konstruktion verlässlicher Potentialflächen einer der größten Engpässe in der molekularen Quantendynamik. Ein neuer Ansatz zielt darauf ab, die Anpassungsprozedur zu automatisieren. Die erforderliche Flexibilität der funktionalen Form wird durch eine große Zahl anpassbarer Parameter (>1000) erreicht, was eine vergleichsweise große Anzahl von Ab-initio-Punkten (>10000) und effiziente Optimierungsverfahren erfordert.

Erste spektakuläre Erfolge sind damit beispielsweise für das

CH<sub>5</sub><sup>+</sup>-Molekülion erzielt worden.<sup>5)</sup> Für größere Moleküle erweist es sich als vorteilhafter, die analytische Anpassung durch direkte lokale Interpolation der Ab-initio-Punkte zu ersetzen.<sup>1)</sup> Kombiniert mit der Vielkörperzerlegung des Potentials und geschickter Konstruktion der Interpolationsgitter lassen sich inzwischen die Schwingungsspektren organischer Moleküle mit bis zu zehn Atomen ab initio vorhersagen. Dabei liegen die Abweichungen zu den experimentellen Wellenzahlen bei wenigen cm<sup>-1</sup>.<sup>6)</sup>

Es ist davon auszugehen, dass technische Verbesserungen den Anwendungsbereich dieser Methode in naher Zukunft erheblich erweitern werden, so dass solche Rechnungen für analytische und strukturchemische Fragen routinemäßig eingesetzt werden können.

### Bewegungsgleichungen und Spektrensimulation

Die Behandlung der Dynamik molekularer Systeme führt letztlich auf das zentrale Problem: die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Die direkte Lösung über die Propagation eines Anfangszustandes in der Zeit – analog zu den Trajektorien der klassischen Moleküldynamik – liefert zunächst die zeitliche Variation der molekularen Eigenschaften und durch Fourier-Transformation die zugehörigen Spektren. Diese Vorgehensweise hat es in der Verbindung mit semi-klassischen Näherungsverfahren erstmals erlaubt, den Tunnelprozess in Malonaldehyd in 21 Dimensionen vollständig zu beschreiben.<sup>7)</sup> Ein besonders attraktiver Aspekt der semi-klassischen Näherung ist die Möglichkeit, das Potential auf sehr hohem quantenchemischen Niveau „on the fly“ zu berechnen (direkte Dynamik).

Der bevorzugte Weg der theoretischen Spektroskopie führt allerdings nach wie vor über die stationären Zustände des Systems – also die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators. Für vieldimensionale Systeme ergeben sich Eigenwertprobleme



**David Luckhaus**, Jahrgang 1961, studierte Chemie in Köln und Göttingen und promovierte 1991 bei Martin Quack an der ETH Zürich. Nach Forschungsaufenthalten bei F. Fleming Crim in Madison mit experimentellen Arbeiten zur zeitaufgelösten Spektroskopie habilitierte er sich 1999 an der ETH Zürich. Seit 2001 ist er Gastwissenschaftler an der Universität Göttingen. Sein Arbeitsgebiet kombiniert die experimentelle und theoretische Molekülspektroskopie.

von enormer Größe. Neben sukzessiven Kontraktionsverfahren, um optimal korrelierte Basisfunktionen zu erzeugen,<sup>1)</sup> haben sich vor allem iterative Diagonalisierungsmethoden vom Typ des Lanczos-Algorithmus durchgesetzt. Immer raffinierte Varianten erlauben es inzwischen, Billionen von Basisfunktionen zu verwenden.<sup>2,3)</sup>

## Anwendungen

◆ Die beschriebenen methodischen Entwicklungen haben ihre Anwendung in allen Gebieten der Spektroskopie gefunden – von der „klassischen“ Rotationsschwingungsspektroskopie über hoch schwingungsangeregte Moleküle bis hin zur Spektroskopie von Protonenübertragungsreaktionen in größeren molekularen Systemen.

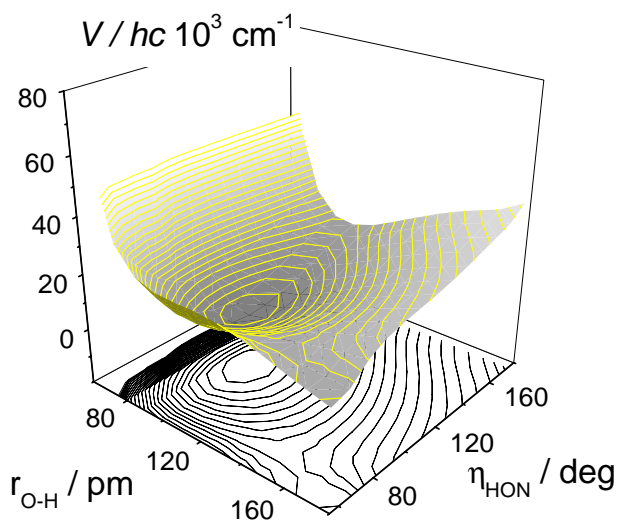
Die erstmalige vollständige, numerisch exakte Berechnung des Rotationsschwingungsspektrums von Methan eröffnet den Zugang zu einer detaillierten Analyse der Quantendynamik des vielleicht fundamentalsten Bausteins der organischen Chemie. Dieser Aspekt ist besonders wichtig für grundsätzliche Fragen zum Ursprung der Chiralität und zur Spektroskopie der paritätsverletzenden schwachen Wechselwirkung.<sup>8)</sup>

Ein Beispiel für die Spektroskopie bei chemisch relevanten Anregungsenergien sind die Modellierung und die Analyse des Schwingungsobertonspektrums der salpetrigen Säure (HONO).<sup>9)</sup> Hier gelang es, anhand der modellierten Spektren den Protonenaustausch zwischen den Sauerstoffatomen aufzuklären, den selbst oberhalb der Barriere von ca. 100 kJ·mol<sup>-1</sup> ausgeprägt modenselektive Tunnelbeiträge dominieren. Diese Ergebnisse sind relevant für die NO<sub>x</sub>-Reaktionskinetik in Verbrennungsprozessen.

Die Protonendynamik steht auch im Mittelpunkt der Spektroskopie größerer molekularer Systeme. Das Interesse konzentriert sich vor allem auf den biologisch bedeutsamen Protonentransfer in Wasserstoffbrücken, der selbst bei Zimmertempera-

tur durch große, quantenmechanische Tunnelbeiträge charakterisiert ist. Die Frage, wie die Gerüst-dynamik den Protonentransfer beeinflusst, ist von essentieller Bedeutung für die molekulardynamische Simulation enzymatischer Vorgänge. Die klassischen Modellsysteme, das Malonaldehyd für intramolekulare und die Ameisensäuredimere für intermolekulare Prozesse, waren bisher nicht vollständig theoretisch zu behandeln. Im vergangenen Jahr ist es nun erstmals gelungen, den Tunnelprozess für beide Systeme in allen Dimensionen gekoppelt zu beschreiben. Die Ergebnisse semiklassischer Rechnungen<sup>7)</sup> stimmen für Malonaldehyd gut mit dem Experiment überein.

Erstmals ist für ein System dieser Größe auch der Vergleich mit streng quantenmechanischen Rechnungen gelungen.<sup>4)</sup> Angesichts der Abweichungen bleibt die Genauigkeit semi-klassischer Ansätze zur Beschreibung vieldimensionaler Tunnelprozesse umstritten. Im Fall des Ameisensäuredimeren sind jüngst voll-dimensionale semi-klassische Rechnungen veröffentlicht worden.<sup>10,11)</sup> Die Ergebnisse verschiedener Ansätze weichen noch signifikant voneinander ab, so daß auch die Zuordnung der wenigen experimentellen Daten offen bleiben muß. Um dieses Problem zu lösen, sind zusätzliche Experimente und vor allem genauere Rechnungen für schwingungsangeregte Zustände erforderlich.



Ausschnitt aus der 6D-Potentialhyperfläche für die 1,3-Protonenwanderung in HONO.

## Fazit

◆ Die aktuellen Beispiele illustrieren, wie breit der Anwendungsbereich der theoretischen Spektroskopie ist: Er reicht von den kleinsten Details der Molekülphysik bis zu biochemischen Fragen. Gerade bei Wasserstoffbrücken- und Protonentransferdynamik bleiben eine Reihe aktueller Probleme, deren Lösung aber durch die methodischen und theoretischen Fortschritte der jüngsten Zeit in greifbare Nähe gerückt ist.

David Luckhaus  
Institut für Physikalische Chemie  
Universität Göttingen  
dluckha@gwdg.de

- 1) M. Mladenovic, *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 11513.
- 2) H.-G. Yu, *J. Chem. Phys.* 2004, 120, 2270.
- 3) X.-G. Wang, T. Carrington, Jr., *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 2937.
- 4) M. D. Coutinho-Neto, A. Viel, U. Manthe, *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 9207.
- 5) A. Brown, A. B. McCoy, B. J. Braams, Z. Jin, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 4105.
- 6) G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 9313.
- 7) K. Yagi, G. V. Mil'nikov, T. Teketsugu, K. Hirao, H. Nakamura, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 397, 435.
- 8) R. Berger, *Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 14 (Hrsg. P. Schwerdtfeger)*, Elsevier, Amsterdam 2004, 188.
- 9) D. Luckhaus, *Chem. Phys.* 2004, 304, 79.
- 10) C. S. Tautermann, A. F. Voegelé, K. R. Liedl, *J. Chem. Phys.* 2004, 120, 631.
- 11) Z. Smedarchina, A. Fernandez-Ramos, W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 395, 339.