

Dynamik

◆ Die Einbeziehung dynamischer Effekte in die Untersuchung von bioanorganischen Systemen steht noch am Anfang. Trotzdem wurden in den letzten Jahren wichtige Ergebnisse mit Carr-Parinello-Untersuchungen erzielt. Stellvertretend seien hier drei Arbeiten genannt,¹²⁾ die sich mit der Struktur von solvatisierten Semichinon-Radikalen, dem Mechanismus der metallvermittelten N₂-Spaltung sowie der Struktur und Dynamik von Nitrosyl-Myoglobin-Derivaten beschäftigen.

Fazit

◆ Theoretische Methoden liefern wichtige Beiträge zum Verständnis essentieller, durch Metallionen vermittelter Lebensfunktionen. Die Berechnung von Reaktions- und Übergangszustandsenergien vereinfachter Modellsysteme mit Standard-DFT-Methoden ist vorherrschend. Die Trends zu

- a) der Einbeziehung der Proteinumgebung durch QM/MM-Methoden,
- b) der Berechnung von anderen Eigenschaften als der Gesamtenergie, insbesondere spektroskopischer Eigenschaften,
- c) hochkorrelierten Ab-initio-Methoden und
- d) der Berücksichtigung von dynamischen Effekten



Frank Neese, Jahrgang 1967, promovierte 1997 in Konstanz in Biologie. Bis 1999 war er Postdoc in Stanford/USA.

2001 habilitierte er sich in Konstanz und erhielt die Venia legendi für bioanorganische und theoretische Chemie. Seit 2001 ist er Gruppenleiter am Max-Planck-Institut für bioanorganische Chemie in Mülheim/Ruhr. Seine Forschungsinteressen sind: experimentelle und theoretische Spektroskopie, Struktur und Reaktivität von Übergangsmetallen, Entwicklung quantenchemischer Methoden mit den Schwerpunkten EPR-Spektroskopie und MRCl-Methoden.

sind unübersehbar und werden sich vermutlich in den nächsten Jahren fortsetzen.

Frank Neese

Max-Planck Institut für
Bioanorganische Chemie

Mülheim an der Ruhr

neese@mpi-muelheim.mpg.de

- 1) T. Borowski, A. Bassan, N. G. Richards, P. E. M. Siegbahn, J. Chem. Theo. Comp. 2005, 1, 686.
- 2) R. Schrock, Acc. Chem. Res. 2005, 38(12), 955.
- 3) a) F. Studt, F. Tuczek, Angew. Chem. 2005, 117, 5783; b) B. Le Guennic, B. Kirchner, M. Reiher, Chem. Eur. J. 2005, 11, 7448; s. auch c) F. Neese, Angew. Chem. 2005, 118, 202.
- 4) T. A. Stich, N. R. Buan, J. C. Escalante-Semerena, T. C. Brunold, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 8710.
- 5) Y. Xiao, H. Wang, S. J. George, M. C. Smith, M. W. Adams, F. E. Jenney Jr., W. Sturhahn, E. E. Alp, J. Zhao, Y. Yoda, A. Dey, E. I. Solomon, S. P. Cremer, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 14596.
- 6) W.-G. Han, T. Liu, T. Lovell, L. Noodleman, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 15778.
- 7) N. Aliaga-Alcade, S. DeBeer Gorge, E. Bill, K. Wieghardt, F. Neese, Angew. Chem. 2005, 117, 2968.
- 8) A. Ghosh, P. R. Taylor, J. Chem. Theo. Comp. 2005, 1, 597.
- 9) a) J. C. Schöneboom, F. Neese, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 5840; b) H. Hirao, D. Kumar, W. Thiel, S. Shaik, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 13007; s. auch c) S. Shaik, D. Kumar, S. P. deVisser, A. Altun, W. Thiel Chem. Rev. 2005, 105, 2279.
- 10) T. H. Rod, U. Ryde, J. Chem. Theo. Comp. 2005, 1, 1240.
- 11) a) K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, Inorg. Chem. 2005, 44, 5345; b) K. Ray, A. Begum, T. Weyhermüller, S. Piligkos, J. van Slageren, F. Neese, K. Wieghardt, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 4403; c) C. Remenyi, M. Kaupp, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 11399.
- 12) a) J. R. Asher, N. L. Doltsinis, M. Kaupp, Mag. Res. Chem. 2005, 43, S237; b) B. Kirchner, M. Reiher, A. Hille, J. Hutter, B. A. Hess, Chem. Eur. J. 2005, 11, 574; c) D. R. Nutt, M. Karplus, M. Meuwly, J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 21118.

Reaktionsdynamik

◆ Theoretischen Zugang zum detaillierten Verständnis chemischer Reaktionen bietet die Behandlung der Dynamik auf einer oder mehreren Potentialflächen. Hierbei bleibt die Quantenmechanik Methode der Wahl, denn Nullpunktsenergie, Quantisierung innerer Zustände, Tunneln durch Potentialbarrieren, Resonanzeffekte und nicht-adiabatische Übergänge lassen sich mit klassischen Ansätzen nicht beschreiben. Während für Reaktionen von Atomen und zweiatomigen Molekülen in der Gasphase genaue Rechnungen bereits seit 30 Jahren vorliegen, sind Fortschritte bei größeren Systemen erst in den letzten 10 Jahren zu verbuchen. Im Mittelpunkt des Interesses stehen komplexere molekulare Systeme. In der Methoden-Entwicklung traten vor allem Arbeiten zur Stereodynamik und zu nicht-adiabatischen Übergängen in Wellenpaketen hervor.¹⁾

Elementarreaktionen mit drei Atomen

◆ Obwohl die Behandlung von Reaktionen mit insgesamt drei Atomen inzwischen zum Standardrepertoire gehört, gibt es immer noch Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment. Dabei ist die Qualität der zugrunde liegenden Potentialflächen entscheidend. So ergeben Modifikationen der Stark-Werner-Potentialfläche für die gut untersuchte Reaktion $F+H_2 \rightarrow FH+H$ eine bessere Exothermizität und einen flacheren Van-der-Waals-Topf im Ausgangskanal. Dies führt dazu, dass die zugehörigen Resonanzen verschwinden und sich die differentiellen Reaktionsquerschnitte drastisch ändern.²⁾

Für offenschalige Atome und Moleküle spaltet das Potential während der Reaktion in mehrere Komponenten mit unterschiedlichen Barrieren auf. Dieser Einfluss mehrerer mit dem Grundzustand korrelierter elektronischer Zustände wurde am Beispiel von $Cl(^2P)+HCl \rightarrow ClH+Cl$ untersucht.³⁾

Van-der-Waals-Resonanzen beeinflussen die Dynamik aufgrund ihrer großen Lebensdauern durch eine stark erhöhte Tunnelwahrscheinlichkeit, wie ein einfaches Modell für die Reaktion $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}(^2\text{P})$ zeigt.⁴⁾

Für dreiatomige Modellsysteme wurde der Einfluss konischer Durchschneidungen auf quantenmechanische Streurechnungen und semiklassische Trajektorien verglichen, wobei der relative Fehler der letzteren teils bei über 60% liegt.⁵⁾ Während der Einfluss der geometrischen oder Berry-Phase auf reaktive Prozesse bisher als verschwindend gering galt, sagen Althorpe et al. einen beobachtbaren Effekt für Energien nahe der konischen Durchschneidung voraus.⁶⁾ Die experimentelle Bestätigung steht noch aus.

Systeme aus vier bis fünf Atomen

◆ Bei Reaktionen mit vier Atomen treten vermehrt Konkurrenzprozesse auf. Gleich zwei Arbeiten⁷⁾ beschäftigten sich mit dreidimensionalen (3D) zeitabhängigen Wellenpaket-Rechnungen für das System $\text{H}_2 + \text{H}_2$. Hier spielen Vierzentrenreaktion und stoßinduzierte Dissoziation bei unterschiedlichen Stoßenergien und internen Schwingungsanregungen jeweils dominierende Rollen. Bei der Reaktion $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}/\text{N}_2 + \text{O}_2$ beeinflusst der Anfangs-Orientierungswinkel die Produktverteilung, wie eine gemischt-quantenmechanisch-klassische 5D-Studie ergab.⁸⁾

Reaktionen mit fünf oder mehr Atomen bereiten nach wie vor erhebliche Schwierigkeiten. Es gelang in einer zeitabhängigen Rechnung, bis auf eine Torsionsmode acht von neun inneren Freiheitsgraden der Reaktion $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}$ zustandsaufgelöst zu erfassen.⁹⁾

Quantendynamik von Reaktionen mit sechs Atomen

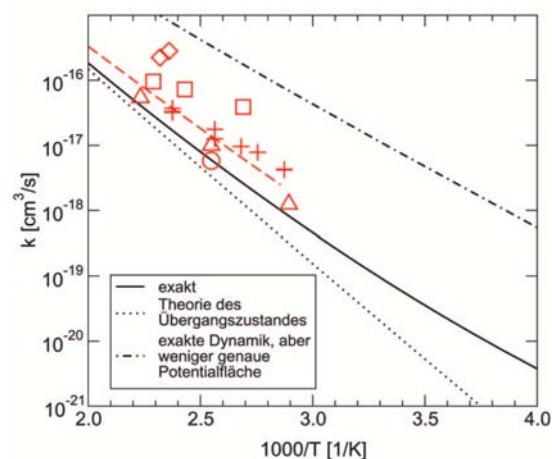
◆ Während Experimente die Zustandsselektivität von Reaktionen mit sechs Atomen, etwa $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$,¹⁰⁾ belegen, sind voll-

dimensionale Dynamikrechnungen für zustandsaufgelöste Messgrößen (Reaktionswahrscheinlichkeiten, -querschnitte oder -geschwindigkeiten) für derartige Systeme noch nicht möglich. Bei der Berechnung thermischer Geschwindigkeitskonstanten, also stark gemittelter Größen, gab es jedoch deutliche Fortschritte. Für die mit $\text{F} + \text{H}_2$ isoelektronische Reaktion $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$ haben Wu, Werner und Manthe mit Flusskorrelationsfunktionsrechnungen die Genauigkeit des Experiments erreicht (Abbildung 1).¹¹⁾

In der zustandsaufgelösten Dynamik werden dimensionsreduzierte Modelle verwendet, die nur die unbedingt notwendigen sowie wenige weitere Koordinaten heranziehen. Diese dienen dazu, zu klären, welche Moden bei der Reaktion nur „Zuschauer“ sind und nicht zum Reaktionsverlauf beitragen oder wie man die Reaktion durch selektive Anregung spezifischer Schwingungszustände der Reaktanten beschleunigen und kontrollieren kann. Besondere Herausforderungen sind komplexbildende Reaktionen, bei denen intermediäre Spezies langlebige Resonanzen bedingen und der Energietransfer zwischen den Moden die Reaktivität bestimmt. Für die $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Br}^-$ (Abbildung 2) haben Hennig und Schmatz gefunden, dass so genannte Zuschauermoden durchaus die Reaktivität beeinflussen. Ihre geringe Bedeutung für die Reaktionsgeschwindigkeit geht lediglich auf die schwache thermische Population zurück. Synergistische Effekte bei Anregung verschiedener Schwingungen im Reaktanden lassen sich durch die Ähnlichkeit mit klassischen Übergangsmoden erklären.¹²⁾

Größere Systeme

◆ Kerkeni und Clary haben eine Reihe von Wasserstoffabstraktionsreaktionen an komplexeren Molekülen ($\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6$, $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$) untersucht und dabei gebildete und gebrochene Bindungen sowie zusätzlich eine Torsionsmode berücksichtigt.¹³⁾



Bei großen Systemen beschränkt man sich auf das Reaktionszentrum, etwa in einer 2D-Wellenpaket-Propagation für eine Diels-Alder-Reaktion, die Dimerisierung von Cyclopentadien.¹⁴⁾ Das Studium eines Modells eines CO-Häm-Komplexes in 4D mit der zeitabhängigen Multi-Konfigurations - Hartree - Methode (MCTDH) ergab, dass die geringe anharmonische Kopplung zwischen den CO- und Fe-CO-Koordinaten einen ultraschnellen Fe-C-Bindungsbruch verhindert.¹⁵⁾

Fazit

◆ Die Anforderungen an die Beschreibung des zustandsselektiven Ablaufs polyatomarer Reaktionen sind hoch und die Ergebnisse immer wieder überraschend. Daher bleibt die Reaktionsdynamik innovativ und spannend. Kritischer Faktor ist die Bereitstellung genauer Potentialflächen, da „on the fly“-Berechnun-

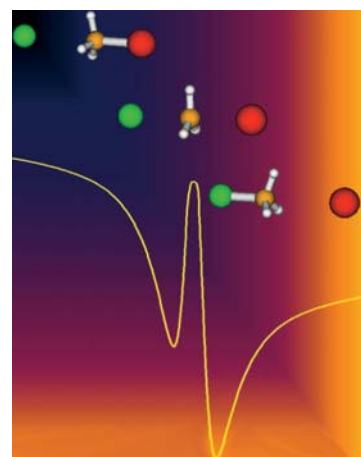


Abb. 1
Quantenmechanisch berechnete Geschwindigkeitskonstanten für polyatomare Reaktionen – hier $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$ – erreichen die Genauigkeit des Experiments (rot). Mit einer exakten dynamischen Theorie lässt sich die Güte von Potentialflächen beurteilen.¹¹⁾

Abb. 2
Komplizierte Potentialverläufe mit zu intermediären Komplexen gehörenden Töpfen – wie hier bei der $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Br}^-$ – sind für quantendynamische Rechnungen eine Herausforderung, denn der Speicherbedarf ist hoch und die Rechenzeit lang.

gen der potentiellen Energie wenig realistisch erscheinen.

Stefan Schmatz

Institut für Physikalische Chemie

Georg-August-Universität Göttingen

sschmat@gwdg.de

- 1) M. P. de Miranda, F. J. Aoz, Phys. Rev. Lett. 2004, 93, 083201; J. Aldegunde, M. P. de Miranda, J. M. Haigh, B. K. Kendrick, V. Saez-Rabanos, F. J. Aoz, J. Phys. Chem. A 2005, 109, 6200; G. V. Mil'nikov, S. Zou, H. Nakamura, J. Chem. Phys. 2005, 123, 141101.
- 2) M. Hayes, M. Gustafson, A. M. Mebel, R. T. Skodje, Chem. Phys. 2005, 308, 259.
- 3) M. Hankel, J. N. L. Connor, G. C. Schatz, Chem. Phys. 2005, 308, 225.
- 4) J. M. Bowman, Chem. Phys. 2005, 308, 255; T. Xie, J. Bowman, J. W. Duff, M. Braunschtein, B. Ramachandran, J. Chem. Phys. 2005, 122, 014301.
- 5) A. W. Jasper, D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. 2005, 122, 044101.
- 6) J. C. Juanes-Marcos, S. C. Althorpe, J. Chem. Phys. 2005, 122, 204324; J. C. Juanes-Marcos, S. C. Althorpe, E. Wrede, Science 2005, 309, 1227.
- 7) Y. Lu, D. H. Zhang, S.-Y. Lee, Chem. Phys. 2005, 308, 217. M. Bartolomei, M. I. Hernandez, J. Campos-Martinez, J. Chem. Phys. 2005, 122, 064305.
- 8) T. Takayanagi, Chem. Phys. 2005, 308, 211.
- 9) D. Wang, J. Chem. Phys. 2005, 123, 194302.
- 10) Z. H. Kim, H. A. Bechtel, J. P. Camden, R. N. Zare, J. Chem. Phys. 2005, 122, 084303.
- 11) T. Wu, H.-J. Werner, U. Manthe, Science 2004, 306, 2227.
- 12) C. Hennig, S. Schmatz, J. Chem. Phys. 2005, 122, 234307; S. Schmatz, J. Chem. Phys. 2005, 122, 234306.
- 13) B. Kerkeni, D. C. Clary, J. Chem. Phys. 2004, 121, 6809; B. Kerkeni, D. C. Clary, J. Chem. Phys. 2005, 123, 064305.
- 14) B. Lasorne, G. Dive, M. Desouter-Lecomte, J. Chem. Phys. 2005, 122, 184304.
- 15) O. Kühn, Chem. Phys. Lett. 2005, 402, 48.



Stefan Schmatz, Jahrgang 1968, studierte Chemie und Physik in Göttingen. Nach der Promotion 1997 in theoretischer Chemie bei Peter Botschwina und Jürgen Troe verbrachte er zwei Jahre als BASF-Forschungsstipendiat bei David C. Clary am University College London. Er habilitierte sich 2002 mit einer Arbeit über die theoretische Untersuchung nukleophiler Substitutionsreaktionen. Seine Forschungsinteressen umfassen theoretische Reaktionsdynamik, Reaktionsmechanismen in der anorganischen und organischen Chemie sowie theoretische Molekülspektroskopie.

Coupled-Cluster-Methoden

◆ In den vergangenen 10 bis 15 Jahren haben sich Coupled-Cluster(CC)-Methoden von Expertenmethoden, die nur wenige Gruppen verwenden, zu einem Standard für genaue Rechnungen an mehratomigen Molekülen entwickelt. Neben der Dichtefunktionaltheorie und der Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung (MP2) sind CC-Methoden heute die am häufigsten verwendeten quantenchemischen Methoden. Dies liegt zum einen an der Genauigkeit und zum anderen an der einfachen Anwendbarkeit. Durch exponentielle Parametrisierung der Wellenfunktion konvergiert CC schneller mit der Anregungsklasse (z. B. Doppel- oder Dreifachanregungen) zur exakten Lösung der elektronischen Schrödingergleichung als linear parametrisierte Konfigurationswechselwirkungsmethoden (CI). Im Vergleich zu Störungstheorie höherer Ordnung (MP3, MP4) liefern sie bei ähnlichem Rechenaufwand genauere und zuverlässigere Ergebnisse.

Die Anwendungsbereiche von CC-Methoden umfassen neben Strukturbestimmungen, der Berechnung von thermodynamischen Größen und Rotations- und Schwingungsspektren die Berechnung statischer und frequenzabhängiger elektrischer und magnetischer Eigenschaften sowie von Energien und Eigenschaften angeregter oder ionisierter Zustände. Ein Schwachpunkt von CC ist bis heute die Beschreibung von Multireferenzproblemen.

Multireferenzansätze

◆ Der Anregungsoperator, der die CC-Wellenfunktion aus einer unkorrelierten Referenzwellenfunktion (meist SCF) erzeugt, ist exponentiell parametrisiert. Dies macht es schwieriger, CC-Methoden zu Multireferenzverfahren zu verallgemeinern, als dies bei CI-Methoden mit linearem Wellenfunktionsansatz der Fall ist. Sollen mehrere Referenzdeterminanten gleich behandelt wer-

den und die Produktseparabilität der Wellenfunktion (Größenkonsistenz) erhalten bleiben, führt dies zu einer sehr komplexen Beschreibung. Dadurch erhöht sich der numerische Aufwand für Multireferenz(MR)-CC, z. B. State-Universal- oder Valence-Universal-CC, so, dass diese kaum mit MRCI-Methoden konkurrieren können. 2005 hat Hanrath¹⁾ jedoch gezeigt, wie das State-Universal-CC durch Reduktion der Parameter zu einen zustandsspezifischen Ansatz modifiziert werden kann und sich einige der numerischen Komplikationen vermeiden lassen.

Eine Alternative ist für viele Anwendungen die Einführung mehrerer Orbitalräume mit der Möglichkeit, höhere Anregungen – ähnlich wie in RASSCF-Varianten von MCSCF (s. Kasten, S. 281) – auf eine geringe Anzahl aktiver Orbitale zu beschränken. Mit diesen Ansätzen lässt sich auch der Rechenaufwand für viele typische Singlereferenz-Anwendungen verringern, etwa für elektronisch angeregte Zustände.²⁾

Hochgenaue Rechnungen

◆ Beeindruckende Fortschritte gab es in den vergangenen Jahren bei hochgenauen Rechnungen an mehratomigen Molekülen. Ein Schlüssel hierzu sind korrelationskonsistente Basissätze. Mit den effizienten Implementierungen von CCSD, CCSD(T) und CCSDT lassen sich damit heute für mehratomige Moleküle beispielsweise Geometrien und thermodynamische Eigenschaften mit einer Genauigkeit rechnen,^{3,4)} die der experimenteller Untersuchungen gleich kommt. Die Kalibrierung solcher Rechnungen erfordert die Möglichkeit, verbleibende Fehler an Testsystemen durch noch genauere Benchmarks zu überprüfen. Wichtige Werkzeuge sind hier CC-Programme, die beliebig hohe Anregungsklassen berücksichtigen und mit denen Korrelationseffekte jenseits von Dreifachanregungen, z. B. auf Atomisierungsenergien⁵⁾ und Bindungsabstände,⁶⁾ untersucht werden können.

Für elektronisch angeregte Zustände und optische Eigenschaften sind