

# Theoretische Chemie 2006

*Mit Sorgfalt angewendet, ist die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie ein Verfahren zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände, das bei der Interpretation experimenteller Spektren helfen kann. Die Laserkontrolle von chemischen Reaktionen befasst sich immer mehr mit Beispielen aus Biologie und Nanotechnologie. Quantenmechanische und empirische Kraftfeldmethoden sind Werkzeuge zur Aufklärung von Struktur und Dynamik von Biomolekülen.*

## Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

◆ Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl. time-dependent density functional theory, TDDFT) ist die am weitesten verbreitete quantenchemische Methode zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände mittlerer und großer Moleküle mit 20 bis 200 Atomen. Im Jahre 1984 legten Runge und Gross durch die Formulierung der Runge-Gross-Theoreme den theoretischen Grundstein für die Entwicklung der TDDFT-Methode.<sup>1)</sup> Basierend auf diesen Theoremen konnte die zeitabhängige Kohn-Sham-Gleichung abgeleitet werden, welche die Grundlage der TDFT bildet:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(\mathbf{r}, t) = \hat{F}_{KS}(\mathbf{r}, t) \varphi_i(\mathbf{r}, t)$$

Spricht man heute von TDDFT, meint man im Allgemeinen die „linear-response“-TDDFT. Hierbei wird die Antwort der Elektronendichte auf eine zeitabhängige Störung analysiert, typischerweise ein oszillierendes elektrisches Feld. Es handelt sich bei der TDDFT also um eine Störungstheorie erster Ordnung. Die mathematische Herleitung liefert ein nicht-hermitesches Gleichungssystem, als dessen Lö-

sung sich die Anregungsenergien  $\omega$  und Übergangsvektoren  $(XY)$  der angeregten Zustände ergeben:<sup>2,3)</sup>

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix}$$

In allen Standardrechnungen werden konventionelle energieunabhängige Austausch-Korrelations-Potentiale (xc-Potentiale), beispielsweise B3LYP, BP86 oder SVWN, anstelle des eigentlichen, energieabhängigen xc-Potentials verwendet. Diese Näherung bezeichnet man als adiabatische Lokale-Dichte-Approximation.

Die theoretische Analyse und die formalen Grundlagen der TDDFT sind bis heute aktuelle Forschungsgebiete in der Theoretischen Chemie. TDDFT-Rechnungen haben sich bereits als eine der Standardmethoden im Repertoire des theoretischen Chemikers etabliert. Die breite Akzeptanz und die Euphorie, mit der die TDDFT aufgenommen wurde, ist sicherlich eng mit der Erwartung verknüpft, dass TDDFT-Berechnungen für elektronisch angeregte Zustände bei gleichzeitiger Effizienz ähnlich genau sind wie konventionelle DFT-Rechnungen

Abb. 1. Vergleich des experimentellen und des mit TDDFT/B3LYP berechneten, schwingungsaufgelösten Absorptionsspektrums des  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$ -Übergangs von Anthracen.<sup>5)</sup>

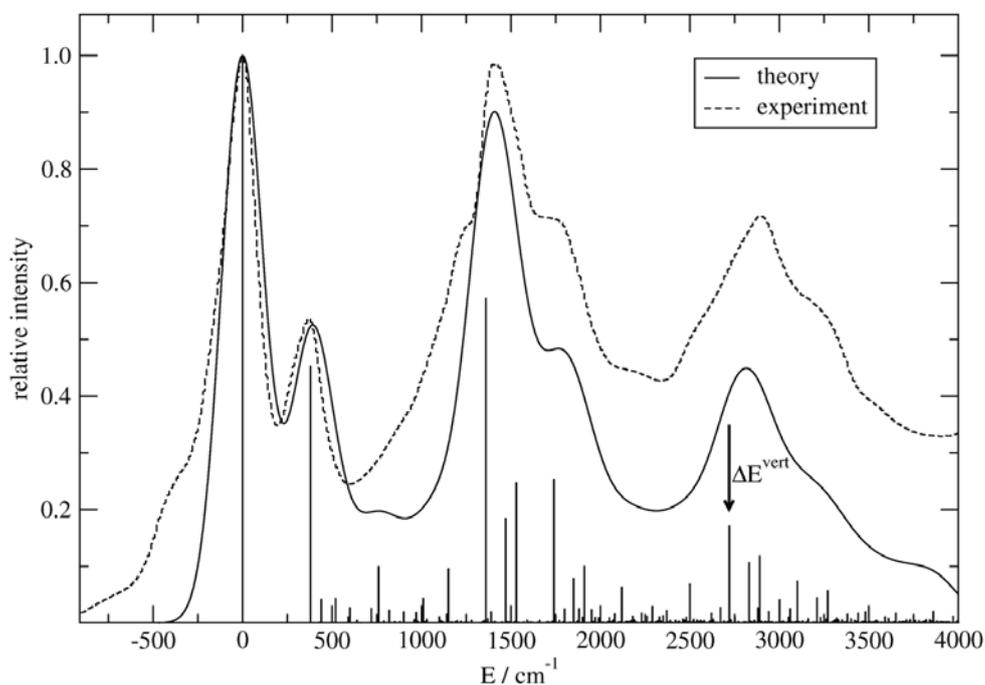
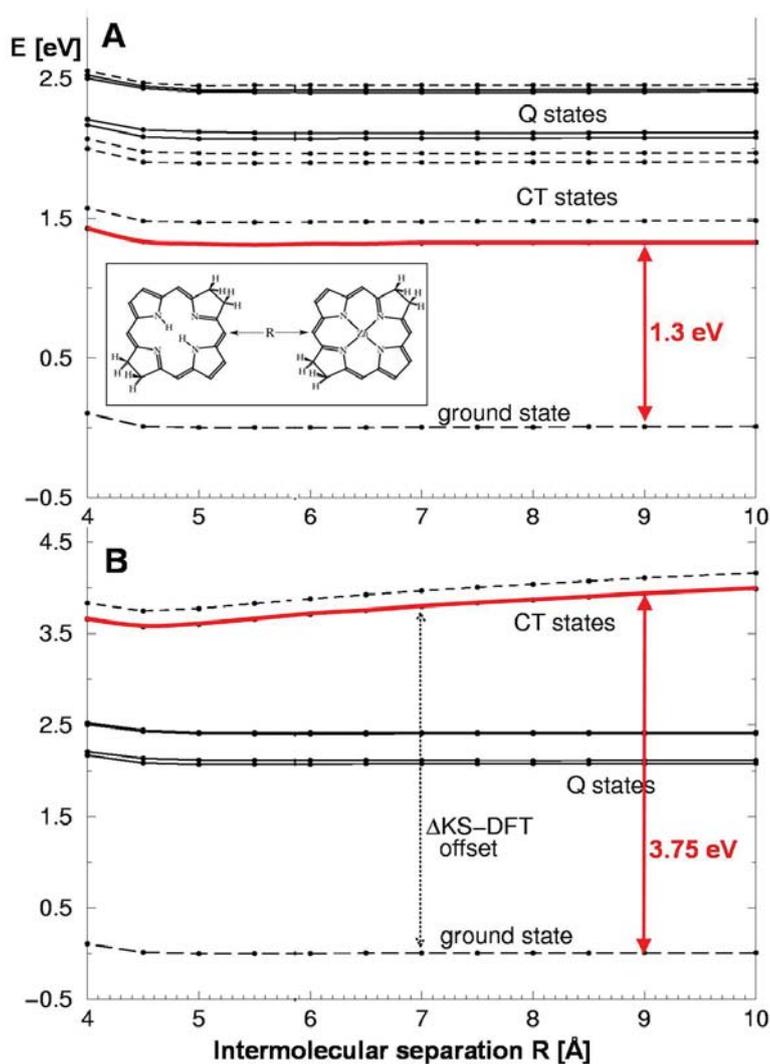


Abb. 2.  
Potentialflächen eines Zinkporphyrin-Porphyrin-Systems (siehe Einschub) berechnet mit der TDDFT/BLYP-Methode (A) oder mit dem TDDFT/CIS-Verfahren (B) im Vergleich. Während TDDFT/BLYP-Rechnungen energetisch zu tief liegende Charge-Transfer-Zustände liefern, erhält man mit TDDFT/CIS-Rechnungen physikalisch richtige CT-Zustände. Die roten Kurven entsprechen den tiefsten CT-Zuständen, und die roten Pfeile entsprechen den jeweiligen Anregungsenergien bei 9 Å.



für den elektronischen Grundzustand. Außerdem ist die Durchführung einer TDDFT-Rechnung sehr einfach, denn es müssen nur die Molekülparameter eingegeben, ein xc-Potential und ein Basissatz ausgewählt werden. Aufgrund des vergleichsweise geringen Aufwands erlaubt TDDFT darüber hinaus das Studium der angeregten Zustände großer Moleküle. Dies war vorher mit anderen Ab-initio-Verfahren nicht möglich, sondern blieb semiempirischen Methoden vorbehalten.

Trotz des geringen Aufwands ist die Genauigkeit der TDDFT für typische angeregte  $\pi\pi^*$ - und  $n\pi^*$ -Zustände erstaunlich. Sie kommen in allen Chromophoren und optisch aktiven Molekülen vor. Oftmals wird hier eine Genauigkeit der Anregungsenergien von 0,1 bis 0,5 eV erreicht, die ansonsten nur durch ge-

naue, aber um ein Vielfaches aufwändigere, wellenfunktionsbasierte Ab-initio-Verfahren erreicht wird. Mit der Entwicklung und Implementierung analytischer geometrischer Gradienten, d. h. analytischer Ableitungen der Potentialflächen bezüglich der Kernkoordinaten der Atome, für die angeregten Zustände ist es heute außerdem möglich, Geometrien, Reaktionspfade, Dipolmomente und – unter Verwendung numerischer Verfahren – Schwingungsfrequenzen für angeregte Zustände zu berechnen.<sup>4)</sup> Allerdings hängt die Qualität der Ergebnisse stark vom jeweiligen elektronischen Zustand und vom gewählten xc-Potential ab. Für  $\pi\pi^*$ -Zustände erreicht die TDDFT auch in diesem Bereich häufig eine erstaunliche Qualität. Tatsächlich sind in den allermeisten Fällen die  $\pi\pi^*$ -Zustände die optisch erlaubten Zustände in experimentel-

len Spektren. Ein Beispiel für die hervorragende Genauigkeit der TDDFT für die Berechnung von  $\pi\pi^*$ -Zuständen ist z. B. der schwingungsaufgelöste  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$ -Übergang im Absorptionsspektrum von Anthracen. Mit TDDFT/B3LYP-Rechnungen kann dessen Schwingungsfineinstruktur hervorragend reproduziert werden (Abbildung 1).<sup>5)</sup>

### Berechnung elektronischer Zustände

◆ Allerdings hat sich bei vielen Anwendungen herausgestellt,<sup>3)</sup> dass TDDFT-Rechnungen für eine Reihe von Klassen elektronischer Zustände sehr unbefriedigende Ergebnisse liefern. Beispiele hierfür sind Rydberg-Zustände, Zustände mit signifikantem Doppelanregungscharakter und angeregte „Charge-Transfer“ (CT)-Zustände. Vor allem CT-Zustände haben sich als besonders problematisch erwiesen,<sup>6)</sup> denn Anregungsenergien von CT-Zuständen werden teilweise um mehrere Elektronenvolt unterschätzt. Die Größe des Fehlers hängt von der Vollständigkeit des Ladungstransfers ab und wird umso drastischer, je vollständiger er ist. Darüber hinaus haben die Potentialhyperflächen von angeregten CT-Zuständen eine falsche, zu flache Form entlang geometrischer Veränderungen der Molekülstruktur, bei denen der Abstand zwischen den getrennten Ladungen verändert wird. Dieses hängt mit der Elektronentransfer - Selbstwechselwirkung zusammen.<sup>7)</sup>

Ein Beispiel, an dem man diesen Sachverhalt gut erkennen kann, ist das in Abbildung 2 dargestellte Zinkporphyrin-Porphyrin (ZnP-P)-System. Es wird als mögliche Komponente eines photovoltaischen Systems diskutiert. Um auf diese Weise zu funktionieren, muss zwischen den Molekülen ein photoinduzierter Elektronentransfer (PI-ET) stattfinden können. TDDFT/BLYP-Rechnungen deuten daraufhin, dass das ZnP-P-System mehrere energetisch tiefliegende angeregte CT-Zustände aufweist, die PI-ET erlauben. Die Anregungsenergie des tiefsten Ni-

veaus beträgt nur 1,3 eV bei 9 Å intermolekularem Abstand (rote Kurve in Abbildung 2A). Kombinierte Rechnungen mit TDDFT und „Configuration Interaction Singles“ (CIS), mit der die Elektronentransfer-Selbstwechselwirkung beseitigt worden ist, zeigen deutlich (Abbildung 2B): Die tiefsten CT-Zustände liegen energetisch oberhalb der optisch erlaubten Q-Zustände des Systems. Der tiefste hat eine Anregungsenergie von 3,75 eV bei 9 Å, so dass PI-ET in der Realität nicht möglich ist. Ein Vergleich der beiden Rechnungen zeigt, dass die tiefliegenden CT-Zustände Artefakte der TDDFT-Rechnung sind, und dass die Form ihrer Potentialflächen entlang der Abstandscoordinate zu flach ist.

### Verbesserungen, Resümee und Ausblick

◆ Zur Zeit versucht man TDDFT-Rechnungen durch Entwicklung neuer xc-Potentiale für angeregte CT-Zustände zu verbessern. Dazu versucht man häufig, einen exakten nicht-lokalen Hartree-Fock-Austausch in das xc-Potential einzubauen, so dass die Elektronentransfer-Selbstwechselwirkung verschwindet. Die grundlegende Idee ist dabei die Elektron-Elektron-Wechselwirkung in einen kurzreichweitigen DFT-Anteil und einen langreichweitigen Hartree-Fock-Anteil aufzuspalten. Erste Implementierungen solcher Ansätze zeigen deutliche

Verbesserungen in der Beschreibung der CT-Zustände, während die von TDDFT mit großer Genauigkeit beschriebenen lokalen  $\pi\pi^*$ -Zustände beinahe unverändert bleiben.<sup>8)</sup>

Die ursprüngliche Euphorie im Zusammenhang mit TDDFT-Berechnungen ist inzwischen ein wenig abgeklungen, da TDDFT bei Verwendung üblicher xc-Potentiale keineswegs die erhoffte Zuverlässigkeit für angeregte Zustände hat. Leider kommen angeregte CT-Zustände in fast allen größeren molekularen Systemen vor, sei es als intermolekulare oder intramolekulare CT-Zustände. Dadurch ist eine Verwendung von TDDFT-Rechnungen als „Black-box“-Methode bisher noch nicht möglich. Stattdessen muss man bei der Analyse von TDDFT-Rechnungen große Vorsicht walten lassen und für jeden berechneten angeregten Zustand einzeln analysieren, ob es sich dabei um einen CT- oder einen anderen Problemfall für TDDFT handelt. Führt man diese Analyse jedoch umsichtig durch, so ist TDDFT eine wertvolle Methode zur Berechnung angeregter Zustände großer Moleküle und kann zum Beispiel bei der Interpretation experimenteller Spektren wertvolle Dienste leisten.

Andreas Dreuw

Institut für Physikalische und  
Theoretische Chemie  
Universität Frankfurt  
andreas.dreuw@  
theochem.uni-frankfurt.de

## Laserkontrolle

◆ In der Natur wirkt Licht als eine Kraft, die molekulare Strukturen verändert (z. B. Isomerisierung) und dadurch eine chemische Reaktion auslösen (z. B. Photosynthese) oder Funktionen steuern kann (z. B. Phototropismus). Daher liegt es nahe, Licht auch zur Manipulation von chemischen und biologischen Prozessen einzusetzen. Anfang der 1980er Jahre entstanden die ersten theoretischen Konzepte, hierzu geformte Laserpulse zu verwenden.<sup>1)</sup> Ziel heutiger Verfahren ist es, bestimmte Teile eines Moleküls abzuspalten, ein Molekül von einer in eine andere Konfiguration umzuwandeln, einen Elektronen- oder Energietransfer zu vermitteln oder eine spezifische molekulare Funktion zu induzieren.

Aus diesen verschiedenen Zugängen hat sich ein „Werkzeugkasten der Quantenkontrolle“ entwickelt. Darin findet man u. a. Methoden, welche die konstruktive oder destruktive Interferenz quantenmechanischer Wege ausnutzen (kohärente Kontrolle), Pump-Dump-Prozesse auf der Femtosekundenzeitskala (1 fs =  $10^{-15}$  s) auslösen oder sich der Phänomene der adiabatischen Passage bedienen.<sup>1)</sup> Bei diesen einfachen Kontrollszenarien kommen analytische Laserpulse zum Einsatz, die mit wenigen kontrollierbaren Parametern beschrieben werden können.

Im Gegensatz dazu strebt die Theorie der optimalen Kontrolle (OCT) durch ein Funktional iterativ die maximale Überlappung der Laserpuls-getriebenen Moleküldynamik mit dem Kontrollziel an [vgl. auch *Nachr. Chem.* 2003, 51, 323]. Daraus resultieren oft hochkomplexe Laserpulse, und die zugrunde liegenden Mechanismen sind nur schwer zu verstehen. Dies trifft besonders dann zu, wenn man Laserpulse experimentell mit genetischen Algorithmen in geschlossenen Regelkreisläufen erzeugt.<sup>2)</sup> Die Schwierigkeiten beim Verständnis dieser Mechanismen beruhen oft auf Problemen mit der exakten Beschreibung der Potentialenergieflächen großer Moleküle



**Andreas Dreuw**, Jahrgang 1972, studierte Chemie in Düsseldorf und Heidelberg. Er promovierte in theoretischer Chemie bei Lorenz Cederbaum und ging als Postdoc zu Martin Head-Gordon nach Berkeley. Seit November 2003 leitet er an der Universität Frankfurt eine Emmy-Noether-Nachwuchsgruppe. Sein Haupttätigkeitsfeld ist die Entwicklung quantenchemischer Verfahren zum Studium elektronisch angeregter Zustände großer Moleküle und deren Anwendung auf photochemische und photobiologische Fragen.

- 1) E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 1984, 52, 997.
- 2) M. E. Casida in *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I* (Hrsg: D. P. Chong), *World Scientific, Singapore*, 1995.
- 3) A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* 2005, 105, 4009.
- 4) F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 2001, 117, 7433.
- 5) M. Dierksen, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* 2004, 120, 3544.
- 6) A. Dreuw, J. L. Weisman, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 2943.
- 7) A. Dreuw, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 4007.
- 8) Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 8425.