

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.

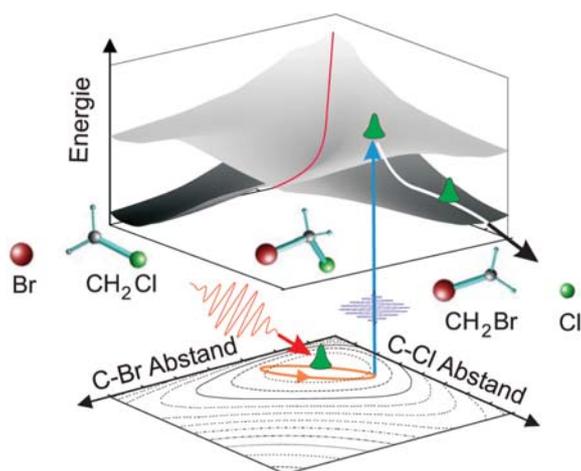
Aus diesen verschiedenen Zugängen hat sich ein „Werkzeugkasten der Quantenkontrolle“ entwickelt. Darin findet man u. a. Methoden, welche die konstruktive oder destruktive Interferenz quantenmechanischer Wege ausnutzen (kohärente Kontrolle), Pump-Dump-Prozesse auf der Femtosekundenzeitskala (1 fs =  $10^{-15}$  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.



**Abb. 1.** *Selektive Kontrolle der Dissoziation einer schwachen und einer starken Bindung in  $\text{CH}_2\text{BrCl}$ . Zu Anfang erzeugt ein Infrarot-Pump-Puls ein Wellenpaket im elektronischen Grundzustand. Nach einer definierten Wartezeit transferiert ein ultraviolettes Laserfeld Population direkt in eine Region des elektronisch angeregten Zustandes, von welcher aus der  $\text{CH}_2\text{Br}+\text{Cl}$ -Reaktionskanal erreicht werden kann. Direkte UV-Anregung des Systems führt dagegen zur Reaktion  $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Br}$ , wie sie z. B. in der Troposphäre beobachtet wird.* (T. Rozgonyi, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, und L. González, FU Berlin, 2006).

und der Simulation der Wellenpaketdynamik in multidimensionalen Systemen. Deswegen wurden bisher nur wenige Versuche unternommen, die experimentell erzeugten optimalen Laserpulse mit den entsprechenden chemischen Prozessen zu verknüpfen.<sup>3)</sup> Trotzdem ermutigen diese Arbeiten, bei denen die Betrachtung eines einzelnen Freiheitsgrades den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus teilweise sogar in kondensierter Phase erklären konnte.

### Neue Kontrollansätze

◆ Auf der Suche nach neuen Ansätzen zum Verständnis und zur Vorhersage von Experimenten wurden dem Werkzeugkasten intuitive Schemata zur Laserkontrolle hinzugefügt. Diese verwenden einfache Laserpulse, deren Wirkungsweise über die Kenntnis der Potentialenergieflächen verstanden werden kann. So ist zum Beispiel aus dem ursprünglichen Pump-Dump-Schema, bei dem zuerst ein (UV-)Laserpuls ein Wellenpaket in einem elektronisch angeregten Zustand erzeugt, welches dann durch einen zweiten Puls zu einem definierten Zeitpunkt in den Grundzustand zurückgebracht wird, ein Pump-Pump-Schema entstanden. Hierbei wird mit einem ersten (Infrarot-)Pump-Puls ein Wellenpaket im elektronischen Grundzustand generiert, das anschließend zu einem definierten Zeitpunkt in einen bestimmten Bereich eines elektronisch angeregten Zustandes überführt wird, von dem aus der gewünschte Reaktions-

kanal direkt erreicht werden kann (Abbildung 1). Typischerweise bestehen die hierbei verwendeten Infrarotpulse aus einigen wenigen optischen Zyklen, um überhaupt ein kompaktes Wellenpaket auf einer sehr kurzen Zeitskala erzeugen zu können. Dieses Vorgehen treibt Došlić auf die Spitze: mit Pulsen, die einen Bruchteil eines optischen Zyklus umfassen und die weit ausgelenkten Bewegungen beim Wasserstofftransfer in Acetylaceton steuern.<sup>4)</sup> Ein Doppelprotonentransfer lässt sich initiieren, indem man kohärente Kontrollmechanismen mit der Methode der adiabatischen Passage kombiniert. Dies wurde angewandt, um Basenpaarmutationen zu entdecken und automatisch zu reparieren.<sup>5)</sup>

Ein anderer Weg, den Ausgang chemischer Reaktionen zu kontrollieren, ist die Verwendung von starken, nichtresonanten Laserfeldern. Sie modifizieren Barrieren der Potentialenergiefläche, ohne selbst Übergänge zwischen Quantenzuständen zu induzieren. Die daraus resultierende laserinduzierte Dynamik kann durch die geschickte Beeinflussung des zeitlichen Verhaltens sowie der Orientierung von induzierten Stark-Effekten verstanden werden. Dieses Konzept diente dazu, den Populationstransfer in Modellsystemen<sup>6)</sup> sowie die nicht-adiabatische Dissoziation von  $\text{IBr}$  zu steuern.<sup>7)</sup> Die letztgenannte Arbeit zeigt sehr schön, wie die Geschwindigkeit und die Übergangswahrscheinlichkeit eines Wellenpakets durch die Veränderung einer Potentialbarriere über den Stark-Effekt beeinflusst werden kann. Auf diese Weise lässt sich die Generierung von  $\text{Br}$  oder  $\text{Br}^*$  kontrollieren. Erweiterungen dieser Art der Kontrolle auf Reaktionen im Grundzustand sind in naher Zukunft zu erwarten.

### Kontrolle durch konische Durchschneidungen

◆ Konische Durchschneidungen sind bei photochemischen Prozessen überall anzutreffen. Eine vollständige Kontrolle photochemischer und photobiologischer Vorgänge ist nur dann möglich, wenn man in der Lage ist,

nichtadiabatische Übergänge definiert zu unterbinden oder geschickt auszunutzen. Die Probleme entstehen dadurch, dass die zu erreichenden Zielzustände oftmals als dunkle Zustände nicht direkt mit dem Laserfeld gekoppelt sind. Von wenigen Ausnahmen abgesehen ist deshalb OCT das Mittel der Wahl, um die starken nichtadiabatischen Kopplungen einer konischen Durchschneidung zu kontrollieren. Die Analyse der daraus hervorgehenden optimalen Laserfelder liefert oft Ideen für alternative Reaktionswege.<sup>8)</sup> Die neuesten Arbeiten hierzu zeigen Möglichkeiten der Kontrolle der Photodissoziation von Phenol,<sup>9)</sup> der internen Konversion in Pyrazin<sup>10)</sup> oder des Ringöffnungsmechanismus von Cyclohexadien zu all-cis-Hexatrien, der photochemischen Reaktion in den photochromen Fulgiden.<sup>11)</sup> Diese Isomerisierung öffnet Möglichkeiten zur Bedienung von molekularen Schaltern, die in Nanomaschinen verwendet werden können.

### Jenseits der Kerndynamik

◆ Erst kürzlich wurde damit begonnen, die Kopplung zwischen den Kern- und den elektronischen Koordinaten zu berücksichtigen. Gräfe und Engel haben dazu die Theorie der lokalen optimalen Kontrolle auf ein Modellsystem einer Protonentransferreaktion angewandt.<sup>12)</sup> Behandelt man die Bewegungen der Kerne und der Elektronen in gleicher Weise, stellt man fest, dass der Wasserstofftransfer nur bei einem sehr starken Feld zu beobachten ist, das gleichzeitig ein Elektron löst. Selbst wenn dieses Ergebnis noch nicht verallgemeinert werden kann, zeigt es doch die Grenzen der Born-Oppenheimer-Näherung bei der Verwendung starker Felder.

Die Verfügbarkeit von Attosekundenpulsen ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ) erweitert allerdings auch das Potential der Quantenkontrolle von der Kerndynamik hin zur gezielten Beeinflussung der Elektronendynamik. So wurde zum ersten Mal das Verhältnis zwischen der dissoziativen und der nicht-dissoziativen Ionisierung von

H<sub>2</sub> kontrolliert.<sup>13)</sup> Diese sechsdimensionale Simulation berücksichtigt sowohl alle elektronischen und Schwingungsfreiheitsgrade als auch die Elektronenkorrelation. Weiterhin konnten Barth et. al. zeigen, dass sich durch die Übertragung der Chiralität von zirkular polarisierten Laserpulsen auf das Molekül unidirektionale Ringströme erzeugen lassen, die einige Größenordnungen stärker sind als solche, die durch permanente magnetische Felder hervorgerufen werden<sup>14)</sup> (Abbildung 2).

## Fazit

◆ Im Rahmen dieses Trendberichtes wurden ausschließlich theoretische Arbeiten vorgestellt. Trotzdem ist es offensichtlich, dass Experiment und Theorie Hand in Hand gehen, wenn man die Möglichkeiten, Licht als chemisches Reagens einzusetzen, erweitern möchte. Die meisten Konzepte der Quantenkontrolle sind universell verwendbar, so dass es nicht verwundert, dass sie in immer mehr Anwendungsgebieten zum Einsatz kommen. So wird OCT bei Problemen aus der Nanowissenschaft angewandt, wie Nanopartikel und Quantenringe.<sup>15)</sup> Auch offene Quantensysteme, wie die Antennenkomplexe der Photosynthesezentren von grünen Bakterien, lassen sich damit behandeln.<sup>16)</sup>

Darüber hinaus treiben immer kürzere Laserpulse das neue Gebiet der Kontrolle der Elektronendynamik weiter voran, das sich in absehbarer Zeit der Werkzeuge der Laserkontrollstrategien bedienen wird.

Leticia González

Institut für Chemie und Biochemie  
Freie Universität Berlin  
leti@chemie.fu-berlin.de

- 1) M. Shapiro, P. Brumer, Principles of the Quantum Control of Molecular Processes, Wiley, New York, 2003; S. A. Rice, M. Zhao, Optical Control of Molecular Dynamics, Wiley, New York, 2000; B. Lاسorne, G. A. Worth, Coherent Control of Molecules, CCP6, Daresbury Laboratory, 2006.
- 2) A. Assion et al., Science 1998, 282, 919; V. Lozoyoy, M. Dantus, Chem. Phys. Chem. 2003, 5, 1970; T. Brixner, G. Gerber, ChemPhysChem. 2003, 4, 418.

- 3) C. Daniel, J. Full, L. González, C. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, S. Vajda, L. Wöste, Science 2003, 299, 536; K. Hoki, P. Brumer, Phys. Rev. Lett. 2005, 95, 168305.
- 4) N. Došlić, J. Phys. Chem. A. 2006, 110, 12400.
- 5) I. Thanopoulos, M. Shapiro, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 14434.
- 6) J. González-Vázquez, I. R. Sola, J. Santamaría, J. Phys. Chem. 2006, 110, 1586.
- 7) B. J. Sussman, D. Townsend, M. Y. Ivanov, A. Stolow, Science 2006, 314, 278.
- 8) D. Geppert, L. Seyfarth, R. de Vivie-Riedle, Appl. Phys. B 2004, 79, 987; V. Bonacic-Koutecký, R. Mitri, M. Hartmann, J. Pittner, Int. J. Quant. Chem. 2004, 99, 408; M. Sukharev, T. Seideman, Phys. Rev. Lett. 2004, 93, 093004; M. Abe, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura, W. Domcke, J. Chem. Phys. 2005, 123, 144508.
- 9) M. Abe, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura, Z. Lan, W. Domcke, J. Chem. Phys. 2006, 124, 224316.
- 10) L. Wang, H.-D. Meyer, V. May, J. Chem. Phys. 2006, 125, 014102; P. S. Christopher, M. Shapiro, P. Brumer, J. Chem. Phys. 2006, 125, 124310.
- 11) D. Geppert, R. de Vivie-Riedle, J. Photochem. Photobiol. 2006, 180, 282; D. Geppert, R. de Vivie-Riedle, Ultrafast Phenomena XV, Springer Series in Chemical Physics, 88 (Hrsg.: P. Corkum, D. Jonas, D. Miller, A. M. Weiner), Springer, Heidelberg 2006.
- 12) S. Gräfe, V. Engel, Chem. Phys. 2006, 329, 118.
- 13) A. Palacios, H. Bachau, F. Martín, Phys. Rev. Lett. 2006, 96, 143001.
- 14) I. Barth, J. Manz, Angew. Chem. 2006, 45, 2962; I. Barth et al., J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 7043.
- 15) M. Sukharev, T. Seideman, J. Chem. Phys. 2006, 124, 144707; A. Matos-Abiadue, J. Berakdar, Phys. Rev. Lett. 2005, 94, 166801; E. Räsänen, A. Castro, J. Werschnik, A. Rubio, E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 2007, im Druck.
- 16) B. Brüggemann, T. Pullerits, V. May, J. Photochem. Photobiol. 2006, 180, 322.

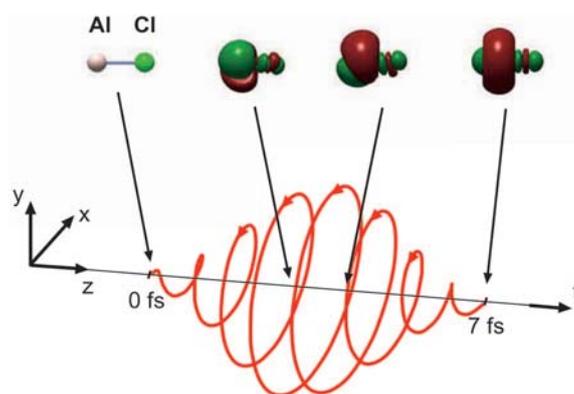


Abb. 2. Ein unidirektionaler toroidaler Ringstrom in Al-Cl kann durch einen ultrakurz, zirkular polarisierten Laserpuls induziert werden. Die Richtung des Ringstroms lässt sich über die Phase der Trägerfrequenz des Laserpulses steuern. (I. Barth, J. Manz, FU Berlin, und L. Serrano-Andrés, Universität de València, 2006).

## QM/MM-Simulationen biologischer Prozesse

◆ Empirische Kraftfeldmethoden (Molecular Mechanics, MM) sind wichtige Werkzeuge bei der Aufklärung von Struktur und Dynamik von Biomolekülen. Seit der ersten Molekulardynamik(MD)-Simulation eines kleinen Proteins (BPTI, Bovine Pancreatic Trypsin Inhibitor) mit 58 Aminosäuren über 9,2 ps<sup>1)</sup> haben Weiterentwicklungen der Hardware und neue Algorithmen zu einer gewaltigen Effizienzsteigerung geführt. Heute sind MD-Simulationen von Systemen mit zehn- bis hunderttausend Atomen im Nanosekunden-Bereich Routine. Dadurch werden die für viele biologische Fragen relevanten Längen- und Zeitskalen erreicht.<sup>2)</sup>

### Teile und herrsche: QM/MM-Methoden

◆ Quantenmechanische Phänomene wie Energie- und Ladungstransfer oder (photo)chemische Reaktionen sind den klassischen MM-Methoden nicht zugänglich. Mit ihnen lassen sich auch nicht alle spektroskopischen Daten berechnen. Quantenmechanische (QM)-Methoden hingegen erreichen aufgrund der benötigten Rechenzeit nicht ansatzweise



Leticia González

(Jahrgang 1971) studierte Chemie in Madrid. Nach einem Aufenthalt am King's College London promovierte sie 1998 an der Universidad Autónoma de Madrid. 1999 wechselte sie an die Freie Universität Berlin, wo sie sich 2004 in Theoretischer Chemie bei Jörn Manz habilitierte. Von 2005 bis 2006 war sie Gastprofessorin an der FU Berlin. Zur Zeit ist sie Heisenberg-Stipendiatin. Ihre Arbeitsgebiete umfassen Quantenchemie, Photochemie, Reaktionsdynamik und Laserkontrolle.