

Dobson und Mitarbeitern, das eine Lokalfeld-Korrektur zur RPA enthält.³¹⁾ Der relativ hohe Rechenaufwand der RPA galt bisher als Hindernis für eine breitere Anwendung in der Chemie. Neue algorithmische Entwicklungen verringern den Rechenaufwand der RPA aber substantiell; er entspricht dadurch dem der MP2-Methode.³²⁾ Es wurde zudem erkannt, dass RPA einer vereinfachten Coupled-Cluster-Methoden mit Doppelanregungen äquivalent ist, was die Implementierung in Coupled-Cluster-Programmen erheblich vereinfacht.³³⁾

Eine orbitalabhängige Methode, die statische Korrelationseffekte exakt behandelt, ist das kürzlich von Görling und Della Sala eingeführte Mehrkonfigurationsverfahren für optimierte effektive Potentiale (MCOEP).³⁴⁾

Filipp Furche ist seit dem Jahr 2008 Associate Professor in Chemie an der University of California, Irvine. Er studierte Chemie in Freiburg und Karlsruhe und promovierte bei Reinhart Ahlrichs. Seine Forschung konzentriert sich auf die Entwicklung und Anwendung quantenchemischer Methoden. Er ist wesentlich an der Entwicklung des Turbomole-Programms beteiligt.
filipp.furche@uci.edu



Dmitrij Rappoport studierte Chemie in Tübingen und Karlsruhe und promovierte 2007 bei Filipp Furche über Berechnung von Raman-Intensitäten im Rahmen zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie. Zur Zeit ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter an der University of California, Irvine.
d.rappoport@uci.edu



Literatur

- 1) J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100, 136406.
- 2) M. Ropo, K. Kokko, L. Vitos, *Phys. Rev. B* 2008, 77, 195445.
- 3) J. Tao, J. P. Perdew, L. M. Almeida, C. Fiolhais, S. Kümmel, *Phys. Rev. B* 2008, 77, 245107.
- 4) G. I. Csonka, A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, S. Grimme, *J. Chem. Theor. Comput.* 2008, 4, 888.
- 5) M. P. Johansson, A. Lechtken, D. Schooss, M. M. Kappes, F. Furche, *Phys. Rev. A* 2008, 77, 053202.
- 6) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* 2008, 41, 157.
- 7) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 184109.
- 8) H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 3540.
- 9) T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 393, 51.
- 10) O. A. Vydrov, J. Heyd, A. V. Krukau, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 2006, 125, 074106.
- 11) J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 8207.
- 12) M. J. G. Peach, P. Benfield, T. Helgaker, D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 044118.
- 13) D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. E. Scuseria, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Theor. Comput.* 2008, 4, 123.
- 14) J. Jaramillo, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 1068.
- 15) H. Bahmann, A. Rodenberg, A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, *J. Chem. Phys.* 2007, 126, 011103.
- 16) F. G. Cruz, K.-C. Lam, K. Burke, *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 4911.
- 17) J. P. Perdew, V. N. Staroverov, J. Tao, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. A* 2008, 78, 052513.
- 18) S. Grimme, *J. Chem. Phys.* 2006, 124, 034108.
- 19) T. Schwabe, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 4398.
- 20) T. Schwabe, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.* 2008, 41, 569.
- 21) F. Neese, T. Schwabe, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* 2007, 126, 124115.
- 22) S. Grimme, F. Neese, *J. Chem. Phys.* 2007, 127, 154116.
- 23) A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 154104.
- 24) E. R. Johnson, R. A. Wolkow, G. A. Dilabio, *Chem. Phys. Lett.* 2005, 401, 595.
- 25) A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 2007, 127, 124108.
- 26) E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 124105.
- 27) M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 92, 246401.
- 28) O. A. Vydrov, Q. Wu, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* 2008, 129, 014106.
- 29) J. F. Dobson in *Time-Dependent Density Functional Theory* (Hrsg.: M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, E. K. U. Gross), Springer, Berlin, 2006, Kap. 30, S. 443.
- 30) F. Furche, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 164106.
- 31) L. A. Constantin, J. M. Pitarke, J. F. Dobson, A. Garcia-Lekue, J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100, 036401.
- 32) F. Furche, *J. Chem. Phys.* 2008, 129, 114105.
- 33) G. E. Scuseria, T. M. Henderson, D. C. Sorensen, *J. Chem. Phys.* 2008, 129, 231101.
- 34) M. Weimer, F. Della Sala, A. Görling, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 144109.

Car-Parrinello-Molekulardynamik

◆ Seit jeher sind Energien und Gleichgewichtsgeometrien von Molekülen und Molekülverbänden zentrale Größen in der theoretischen Chemie. Daneben lassen sich die Kräfte auf die Atome auch einsetzen, um die molekulare Dynamik (MD) eines Systems bei endlicher Temperatur (also $T \neq 0$ K) zu modellieren. Solche Simulationen beruhen grundsätzlich auf der numerischen Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I = -\nabla_I E(\mathbf{R}_I).$$

Mit einem Integrationsalgorithmus lassen sich aus den Kräften die Atomgeschwindigkeiten und damit die Temperatur bestimmen:

$$\frac{1}{2} \sum_I M_I v_I^2 = \frac{3}{2} N_{\text{at}} k_B T$$

Durch nochmalige Integration der Geschwindigkeiten entsteht schließlich eine fortlaufende Trajektorie von Atomkoordinaten. Die dieser Bewegung zugrunde liegende Energiehyperfläche $E(\mathbf{R}_I)$ lässt sich entweder durch eine parametrisierte analytische Funktion der Atompositionen darstellen (Kraftfelder) oder aus Elektronenstrukturrechnungen ermitteln. Im letzteren Fall ist nach jedem MD-Zeitschritt eine neue Ab-initio-Berechnung der Energie und der Kräfte durchzuführen. Dieser rechenintensivere Ansatz heißt Born-Oppenheimer-Molekulardynamik (BOMD).

Die Car-Parrinello-Molekulardynamik (CPMD) hingegen optimiert nach einem solchen Zeitschritt die Elektronenorbitale nicht von Neuem, sondern propagiert sie ähnlich den Atomrümpfen nur in einem einzelnen Schritt.¹⁾ Formal ableiten lässt sich dies aus einer Lagrange-Funktion, die eine fiktive Dynamik der Orbitale enthält:

$$L = \frac{\mu}{2} \sum_i \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E_{\text{DFT}}[\phi_i, \mathbf{R}_I] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij})$$

Die zeitliche Evolution der Orbitale $|\dot{\phi}\rangle$ folgt dabei nicht der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Stattdessen oszillieren die Orbitale

um ihren Grundzustand. So ist es ihnen möglich, den Kernbewegungen auf besonders effiziente Weise zu folgen. Aufgrund dieser Oszillationen stimmen die aus den Car-Parrinello-Orbitalen berechneten Kräfte zwar zu keinem Zeitpunkt exakt mit den entsprechenden Born-Oppenheimer-Kräften überein, im zeitlichen Mittel jedoch sehr wohl. Es lässt sich darüber hinaus zeigen, dass die CPMD sogar besser mit dem Postulat der Energieerhaltung übereinstimmt.

Das Ziel der CPMD-Simulationen ist die quantitative Berechnung der Atombewegungen auf Zeitskalen von bis zu hundert Pikosekunden. Dafür sind viele hunderttausend Kraftberechnungen nötig und es ist von großer Bedeutung, diese Werte schnell zu erhalten. Die meisten etablierten Programme verwenden deshalb die Dichtefunktionaltheorie als Kompromiss zwischen Genauigkeit und Geschwindigkeit. Alternativ gibt es Ansätze, die Car-Parrinello-Idee auf die Tight-Binding-Methode zu übertragen, um die Simulationsgeschwindigkeit weiter zu steigern.²⁾

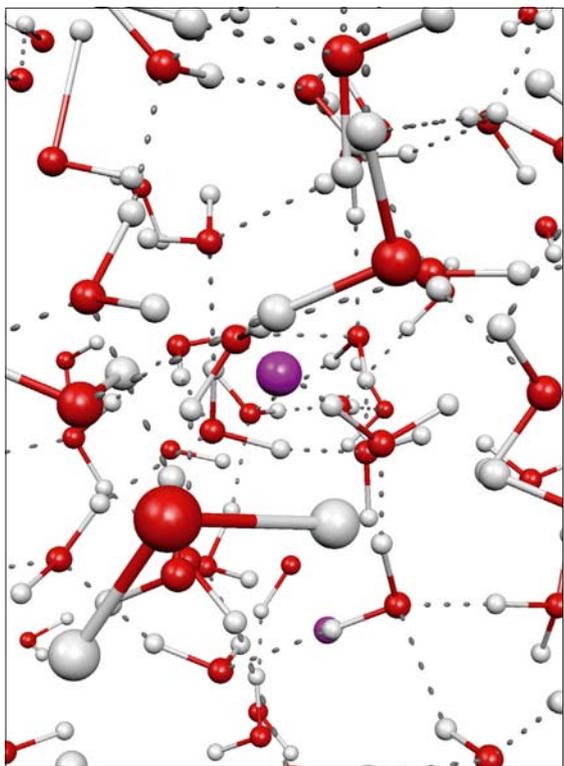


Abb. 1. Schnappschuss des Wasserstoffbrücken-Netzwerks in Salzsäure aus einer Car-Parrinello-Molekulardynamik-Simulation.^{7c)}

Methodische Verbesserungen

◆ Die ursprüngliche Idee von Roberto Car und Michele Parrinello wurde seit ihrer Entwicklung im Jahr 1985 vielfach modifiziert und erweitert. Neueren Datums ist eine algorithmische Verbesserung des BO-Ansatzes. Mit einem verbesserten Extrapolationsverfahren wird aus den Orbital-Koeffizienten der vorangegangenen MD-Konfigurationen ein verbesserter Startpunkt für die Orbitale des folgenden MD-Schrittes errechnet. Dies reduziert den Aufwand pro MD-Zeitschritt erheblich.³⁾

Weiterentwickelt werden auch zunehmend Techniken, um aktivierte Prozesse direkt zu verfolgen; so rücken Simulationen biologischer Faltungsprozesse mit einem verbesserten Metadynamik-Ansatz mit variablen Amplituden der Biasing-Potenzialfunktionen in greifbare Nähe – zumindest für nicht allzu komplexe Proteine.⁴⁾

Ungeordnete und fluktuierende Systeme

◆ Traditionell sind dynamisch ungeordnete Systeme, insbesondere Flüssigkeiten, ein Paradebeispiel für die Notwendigkeit, Elektronenstrukturrechnungen und Molekulardynamiksimulationen zu verbinden. Eine beinahe unüberschaubare Menge von Arbeiten untersucht die Komplexität des sehr schnell fluktuierenden H-Brückennetzwerks in Wasser (Abbildung 1), vor allem hinsichtlich struktureller Aspekte wie O-O- und O-H-Paarkorrelationsfunktionen. Neuere Publikationen beschäftigen sich zunehmend auch mit subtileren Eigenschaften wie den Kern-Quanteneffekten,⁵⁾ dem Verhalten von Wasser in eingeschränkten Umgebungen⁶⁾ und der Berechnung komplexer spektroskopischer Eigenschaften.⁷⁾ Darüber hinaus erlauben es die heute erreichbaren Systemgrößen, spezielle Orientierungsphänomene an Grenzflächen zwischen Wasser und unpolaren Oberflächen zu verstehen. Zu diesen Phänomenen gehört

beispielsweise der Effekt, dass die Wasserschicht im Kontakt mit einer hydrophoben Grenzfläche eine kleine negative Ladungsdichte aufweist.⁸⁾

Ionische Flüssigkeiten ließen sich bis vor kurzem fast nur durch klassische Kraftfeld-Simulationen erfassen. Da die gestiegene Rechnerleistung aber mittlerweile realistische Systemgrößen und Simulationsdauern erlaubt, setzen sich Car-Parrinello-Simulationen hier immer weiter durch. Die simulierten grundlegenden strukturellen Eigenschaften wie radiale Paarkorrelationsfunktionen stimmen hervorragend mit entsprechenden Röntgenstreuungsexperimenten überein; in den nächsten Jahren ist wohl die direkte Berechnung komplexerer Größen zu erwarten. Darüberhinaus werden CPMD-Rechnungen zunehmend auch zur Reparametrisierung der klassischen Kraftfelder verwendet.⁹⁾

Biomoleküle

◆ Molekulare Prozesse in Proteinen verlaufen oft auf sehr flachen Potenzialhyperflächen. Dabei kommt es auf die genaue Beschreibung komplexer Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, Koordinationsbindungen und Polarisations-effekte an, für die klassische Kraftfelder oft nicht flexibel genug sind. Durch die Kopplung mit CPMD-Simulationen in einem QM/MM-Ansatz können jedoch selbst in Proteinen komplexe quantenmechanische Phänomene modelliert werden [s. *Nachr. Chemie* 2007, 55, 317]. Reaktionsprofile der Andockvorgänge von Krebsmedikamenten (reale Wirkstoffe und nicht etwa nur Modelle) an DNA lassen sich so quantitativ berechnen, aber auch spektroskopische Parameter als Funktion der Protonierungszustände der funktionellen Säuregruppen in der unmittelbaren Umgebung des aktiven Zentrums.¹⁰⁾

Die CPMD kann zudem die Synthese wichtiger Peptide aus einfachen Aminosäuren direkt in wässriger Lösung simulieren. Allerdings muss der

Reaktionsfortschritt mit Hilfe der Metadynamik-Methode unterstützt werden. Dabei lässt sich insbesondere untersuchen, welche Einflüsse äußere thermodynamische Bedingungen wie Temperatur und Druck auf den Syntheseweg haben.¹¹⁾

Materialforschung

◆ Ursprünglich aus der Festkörperphysik stammend, haben sich CPMD-Simulationen nach einer Zeit der Fokussierung auf chemische Fragestellungen mittlerweile wieder physikalischen Problemen zugewandt. So konnte durch Bündelung der Parrinello-Rahman-, Car-Parrinello- sowie Metadynamik-Methoden erstmals der durch Druck induzierte Phasenübergang in Cristobalit (SiO_2) direkt simuliert werden – ohne Vorwissen über Reaktionsweg oder Zielstruktur (Abbildung 2). Darüberhinaus wurden die Strukturen einiger metastabiler Zwischenzustände im Lauf des Phasenübergangs gefunden.¹²⁾

Fazit

◆ Ab-initio-Molekulardynamik-Simulationen bringen die theoretische Chemie dem „Experiment im Computer“ einen Schritt näher, denn in der Realität findet letzteres in aller

Regel bei endlichen Temperaturen statt. Ebenso ist die Dynamik von Lösungsmittelmolekülen zentral für das Verständnis von Solvatationsmechanismen, die sich durch effektive dielektrische Modelle nur gemittelt beschreiben lassen. Inzwischen sind CPMD-Rechnungen mit vielen hundert Atomen über bis zu hundert Pikosekunden keine Seltenheit mehr.

In naher Zukunft werden wohl sogar für komplexe Biomoleküle quantitative Vorhersagen über die atomistischen Funktionsmechanismen biologischer Prozesse möglich sein.

Daniel Sebastiani, Jahrgang 1973, studierte Physik an der Universität Karlsruhe und der École Normale Supérieure de Lyon, bevor er 2001 in Stuttgart bei Michele Parrinello promovierte. Im Anschluss daran ging er als Gruppenleiter an das MPI für Polymerforschung in Mainz, wo er 2006 habilitierte. Seine Arbeitsgebiete sind First-Principles-Molekulardynamiksimulationen in supramolekularen Systemen, mit Schwerpunkten auf der Berechnung spektroskopischer Eigenschaften als Funktion von Struktur und Dynamik. sebastia@mpip-mainz.mpg.de



Literatur

- 1) R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 1985, 55, 2471.
- 2) M. Rapacioli, R. Barthel, T. Heine, G. Seifert, J. Chem. Phys. 2007, 126, 124103.
- 3) T. D. Kühne, M. Krack, F. R. Mohamed, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 2007, 98, 066401.
- 4) a) A. Barducci, G. Bussi, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 2008, 100, 020603; b) A. Laio, M. Parrinello, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 2006, 59, 12562.
- 5) J.A. Morrone, R. Car, Phys. Rev. Lett. 2008, 101, 017801.
- 6) M. Sharma, D. Donadio, E. Schwegler, G. Galli, Nano Lett. 2008, 8, 2959.
- 7) a) J. Schmidt, J. Hutter, H. W. Spiess, D. Sebastiani, ChemPhysChem 2008, 9, 2313; b) J. A. Morrone, V. Srinivasan, D. Sebastiani, R. Car, J. Chem. Phys. 2007, 126, 234504; c) T. Murakhtina, J. Heuft, E. J. Meijer, D. Sebastiani, ChemPhysChem 2006, 7, 2578; d) J. M. Heuft, E. J. Meijer, Phys. Chem. Chem. Phys. 2006, 8, 3116.
- 8) K. N. Kudin, R. Car, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 3915.
- 9) a) B. L. Bhargava, S. Balasubramanian, M. L. Klein, Chem. Comm. 2008, 29, 3339; b) S. Zahn, B. Kirchner, J. Phys. Chem. A 2008, 112, 8430; c) C. Spickermann, J. Thar, S. B. C. Lehmann, S. Zahn, J. Hunger, R. Buchner, P. A. Hunt, T. Welton, B. Kirchner, J. Chem. Phys. 2008, 129, 104505.
- 10) a) C. Gossens, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 10921; b) U. Röhrig, D. Sebastiani, J. Phys. Chem. B 2008, 112, 1267.
- 11) E. Schreiner, N. N. Nair, D. Marx, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 2768.
- 12) D. Donadio, R. Martonak, P. Raiteri, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 2008, 100, 165502.

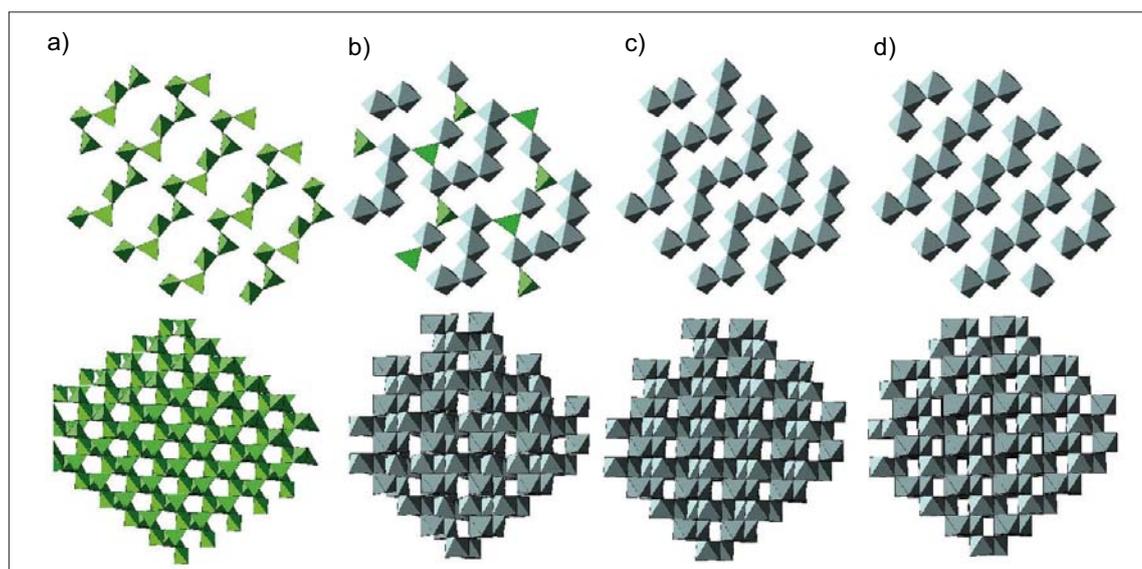


Abb. 2. Phasenübergänge in SiO_2 von der α -Cristobalit-Phase a) über zwei metastabile Zwischenzustände b) und c) bis hin zur PbO_2 -Struktur d). Die obere Reihe zeigt jeweils Schnitte durch die (112)-Ebene, darunter die entsprechenden Seitenansichten.

(Aus Lit.¹²⁾ mit freundlicher Genehmigung der APS.)