

## Quantendynamik komplexer Systeme

◆ Die Beschreibung zeitabhängiger Prozesse in großen, molekularen Komplexen, beispielsweise des Energietransfers in Dendrimern oder des Ladungstransfers in Biomolekülen, ist ein wichtiger Schritt, um die Beziehung zwischen deren Struktur und Funktion zu verstehen. Teilweise ist die Komplexität dem nicht vernachlässigbaren Effekt der Umgebung geschuldet, also z. B. dem Wasser oder einer Proteinumgebung. Für rein quantenchemische Berechnungen sind diese Systeme in der Regel zu groß. Zwar können klassische Molekulardynamik(MD)-Simulationen gute Dienste leisten, wenn es darum geht, strukturelle Änderungen zu erklären, aber diese Technik versagt konstruktionsbedingt etwa bei der Berechnung optischer Spektren. Auf der experimentellen Seite gibt es jedoch ausgereifte zeitaufgelöste spektroskopische Techniken, die eine große Menge an Informationen zu eben diesen komplexen Szenarien liefert.<sup>1)</sup> Aktuell wird an theoretischen Methoden geforscht, um diese Experimente zu beschreiben.

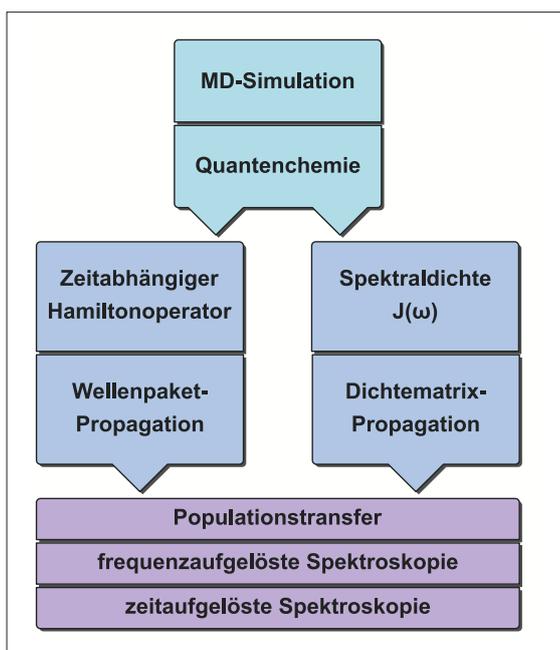


Abb. 1. Mögliche Simulationen komplexer Systeme: Von MD und quantenchemischen Rechnungen über Quantendynamik zu Populationstransfer und Spektroskopie.

### Dynamische Ab-initio-Methoden

◆ Eine Möglichkeit ist die vereinfachte Beschreibung der Moleküldynamik und der Elektronenstruktur-Theorie wie dies in Ab-initio-MD-Formalismen geschieht. Der prominenteste Vertreter dieser Richtung ist die Car-Parrinello-Methode. In ihrer ursprünglichen Form berücksichtigt sie die Bewegung der Kerne innerhalb des elektronischen Grundzustands.<sup>2)</sup> Mehrere hundert Atome lassen sich mit dieser Methode beschreiben; Kombinationen mit genäherten Dichtefunktionaltheorie(DFT) - Varianten wie DFTB (density-functional based tight-binding) lassen auch größere Systeme zu.<sup>3)</sup> Die Anwendung auf elektronisch angeregte Zustände ist derzeit durch die DFT beschränkt.

Eine komplementäre Technik, insbesondere für photoinduzierte Übergänge in komplexer Umgebung, ist die Ab-initio-Multiple-Spawning-Methode.<sup>4)</sup> Diese Technik wird mittlerweile direkt mit gemischt quantenmechanisch-molekulardynamisch (QM/MM) berechneten Potenzialenergieflächen genutzt. Sie liefert z. B. Ergebnisse für Chromophore und andere System mit konischen Durchschneidungen. Allerdings ist auch bei dieser Methode die Größe der zu behandelnden Systeme beschränkt.

### Reduzierte Beschreibungen

◆ Reduzierte Dichtematrixtheorien und gemischt quantenklassische Simulationsmethoden gehören zu den wenigen heute verfügbaren Methoden, die wesentliche Quanteneffekte in die Beschreibung großer molekularer Systeme einbauen können („groß“ meint Systeme, die inklusive Umgebung bis zu hunderttausend Atome enthalten). Bei diesen Verfahren teilt man das Gesamtsystem auf in ein quantenmechanisch zu beschreibendes Teilsystem und den Einfluss der Umgebung, „Bad“ genannt. Üblicherweise wird der Einfluss der Umgebung mit stochastischen Prozessen modelliert, oder es

werden Spektraldichten angenommen, welche die frequenzabhängige Kopplung zwischen System und Bad widerspiegeln.<sup>5)</sup> In den letzten Jahren entstanden vermehrt Techniken, um diese statistischen Annahmen durch eine zeitabhängige Kombination von klassischen MD-Simulationen und quantenchemischen Rechnungen zu ersetzen. Im Wesentlichen resultiert der Einfluss der Umgebung in thermischen Fluktuationen der Energien und Kopplungen im reduzierten System.

Eine Möglichkeit, diese Fluktuationen in ein Modell zu integrieren, ist deren Transformation in die Spektraldichte. Anwendung findet diese dann in Zeitentwicklungen der reduzierten Dichtematrix (Abbildung 1). Dieser Zugang dient unter anderem der Berechnung der Absorption von Lichtsammelkomplexen von Purpurbakterien.<sup>6)</sup> Es sei darauf hingewiesen, dass die genaue Berechnung von Absorptionsspektren solcher großer Komplexe sehr aufwendig sein kann und neue Methoden zur Lösung des Problems entwickelt wurden, die Hierarchien von Dichtematrixgleichungen verwenden.<sup>7)</sup> Ein Vorteil der Dichtematrixmethoden ist, dass sie das korrekte thermische Gleichgewicht erreichen. Nachteilig sind die notwendige Mittelungen bei der Aufstellung des Modells. Dabei gehen viele der Details aus den MD-Simulationen und den quantenchemischen Rechnungen verloren.

### Gemischt quantenklassische Ansätze

◆ Alternativ zur reduzierten Beschreibung können wellenpaketbasierte Methoden verwendet werden (Abbildung 1). Hierbei sind insbesondere die Formalismen der Ehrenfest-Dynamik und das Surface Hopping zu nennen, mit jeweils breiten, aber zumeist komplementären Anwendungsgebieten. Beide Methoden heben einige der fundamentalen Grenzen der klassischen MD-Simulationen auf. Zum einen machen sie es möglich, elektronische Übergänge zu beschreiben, und zum

anderen bieten sie eine Strategie, um Quanteneffekte der Kernbewegungen wie Nullpunktsenergien und Tunneln einzubauen. Aktuelle Beispiele der Surface-Hopping-Methode sind die Simulation des Photoschaltens eines Fluoroproteins im Rahmen einer QM/MM-Simulation<sup>8)</sup> oder die Verbindung mit DFT-Methoden zur Berechnung des Ladungstransfers in Quantenpunkten.<sup>9)</sup> Beide Methoden, die Ehrenfest-Dynamik und die Surface-Hopping-Technik, sind Näherungsmethoden. So enthält die Ehrenfest-Dynamik eine implizite Hochtemperaturnäherung, d. h. sie erreicht in vielen Fällen nicht das korrekte thermische Gleichgewicht. Zur Korrektur wurden unter anderem Ad-hoc-Faktoren eingeführt<sup>10)</sup> oder MD-Simulationen mit quantenmechanischen Bädern vorgeschlagen.<sup>11)</sup>

### Energie- und Ladungstransfer

◆ Wellenpaketbasierte Methoden, die an MD-Simulationen gekoppelt sind, wurden in letzter Zeit auf sehr unterschiedliche Systeme und Fragen angewandt. Dazu zählen:

- lineare und nichtlineare Spektroskopie von Dendrimern in Lösung,<sup>12)</sup>
- kohärente zweidimensionale Infrarotspektroskopie von Schwingungsmoden und der Populationstransfer zwischen diesen Moden in Polypeptiden,<sup>13,14)</sup>
- zweidimensionale Infrarotspektroskopie für die Kopplungen in Wasser,<sup>15)</sup>
- elektronischer Anregungsenergietransfer in Lichtsammelkomplexen (Abbildung 2).

Auch Ladungstransfer in und Ladungstransport durch komplexe molekulare System sind diffizile Probleme, die man beispielsweise mit DFT-Methoden angehen kann.<sup>16)</sup> Modellansätze haben den Vorteil, dass sich komplexe Zeitabhängigkeiten modellieren lassen,<sup>17)</sup> wobei die Parameter solcher Studien aus Ab-initio-Rechnungen extrahiert werden können.<sup>18)</sup> Spielen allerdings Lösungsmittelleffekte eine große Rolle, bieten sich quantenklassische

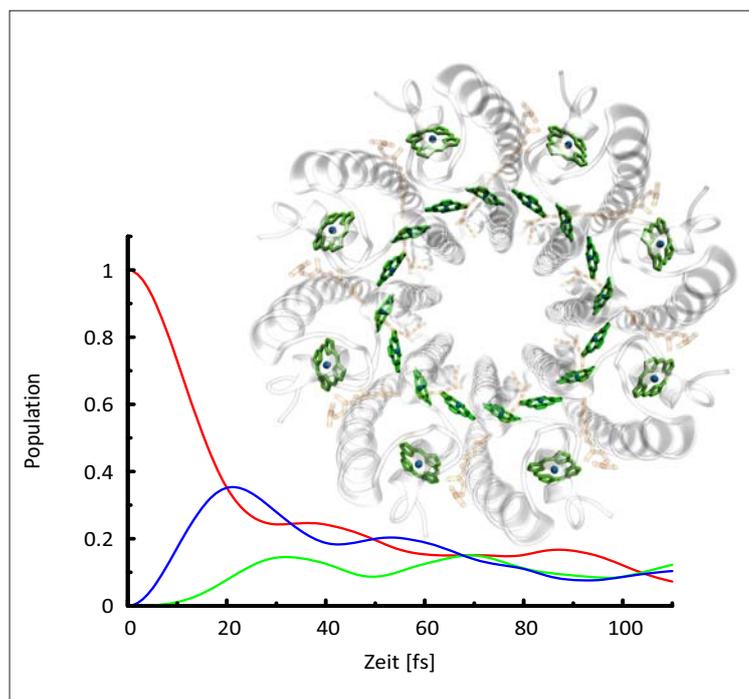


Abb. 2. Anregungsenergietransfer in einem Lichtsammelkomplex LH2 von Purpurbakterien: Die Anregung startet an einem Bakteriochlorophyll und verteilt sich danach auf mehrere Pigmente. Die Rechnungen basieren auf dem in Abbildung 1 gezeigten Schema mit Wellenpaket-Propagation. (Erstellt mit freundlicher Hilfe von Carsten Olbrich und Jörg Liebers.)

Methoden an: Beispielsweise kann der Ladungstransfer in DNA mit dieser Methode modelliert werden.<sup>19)</sup> Dabei zeigt sich ein drastischer Effekt der Lösungsmittelmobilität auf die Energetik und damit die Dynamik des Prozesses. Dies spiegelt sich auch im Ladungstransport durch DNA wieder, bei dem, anders als beim Ladungstransfer, die DNA mit zwei Elektroden verbunden ist.<sup>20)</sup> Auch in dieser Konstellation lassen sich MD-Simulationen mit DFT-Rechnungen verbinden.

Handelt es sich bei den Ladungsträgern um Ionen, also Teilchen, die in guter Näherung klassisch beschreibbar sind, kommt man mit den derzeitigen Computerressourcen mit MD-Methoden schon recht weit.<sup>21,22)</sup> Quantenmechanische Eigenschaften wie Polarisierungseffekte und dynamische Protonierungszustände einzelner Aminosäuren bedürfen allerdings einer genaueren Behandlung. Dies ist unter anderem mit Ab-initio-MD-Simulationen möglich.<sup>23)</sup> Auch für diese Art von Problemen wäre eine effektive Kopplung von klassischen und quantenmechanischen Methoden hilfreich.

### Fazit

◆ Die Kombination von klassischen und quantenmechanischen Zugängen in einem Multiskalenansatz erlaubt es heutzutage, quantenmechanische Prozesse in komplexen Systemen auf atomarer Skala zu simulieren. Die meisten teilweise auf spezielle Ziele hin formulierten Methoden haben allerdings noch ihre Grenzen; Ansätze für Weiterentwicklung sind erkennbar. →

Ulrich Kleinekathöfer, Jahrgang 1968, ist seit dem Jahr 2006 Professor für Theoretische Physik an der privaten Jacobs University Bremen. Er studierte Physik in Göttingen



und promovierte 1996 am dortigen MPI für Strömungsforschung. Von 1996 bis 1997 war er als Minerva-Stipendiat bei David J. Tanner am Weizmann Institut, Israel. Danach wechselte er an die TU Chemnitz in die Arbeitsgruppe von Michael Schreiber, wo er sich im Jahr 2002 habilitierte. Seine Forschungsinteressen gelten der Quantendynamik kleiner und großer Systeme, klassischen biomolekularen Simulationen sowie der gemischt quantenklassischen Beschreibung komplexer Aggregate.  
u.kleinekathoef@jacobs-university.de

## Literatur

- 1) H. Lee, Y.-C. Cheng, G. Fleming, *Science* 2007, 316, 1462.
- 2) D. Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- 3) M. Rapacioli, R. Barthel, T. Heine, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* 2007, 126, 124103.
- 4) A. M. Virshup *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 3280.
- 5) V. May, O. Kühn, *Charge and Energy Transfer in Molecular Systems*, Wiley-VCH, Berlin, 2004.
- 6) A. Damjanović, I. Kosztin, U. Kleinekathöfer, K. Schulten, *Phys. Rev. E* 2002, 65, 031919.
- 7) L. Chen, R. Zheng, Q. Shi, Y. Yan, *J. Chem. Phys.* 2009, 131, 094502.
- 8) L. V. Schäfer, G. Groenhof, M. Boggio-Pasqua, M. Robb, H. Grubmüller, *PLoS Comp. Biol.* 2008, 4, e1000034.
- 9) S. V. Kilina, D. S. Kilin, O. V. Prezhdo, *ACS Nano* 2009, 3, 93.
- 10) A. Bastida, J. Zuniga, A. Requena, B. Miguel, *J. Chem. Phys.* 2008, 129, 154501.
- 11) H. Dammak, Y. Chalopin, M. Laroche, M. Hayoun, J.-J. Greffet, *Phys. Rev. Lett.* 2009, 103, 190601.
- 12) H. Zhu, B. Röder, V. May, *Chem. Phys.* 2009, 362, 19.
- 13) M. Kobus, R. D. Gorbunov, P. Nguyen, G. Stock, *Chem. Phys.* 2008, 347, 208.
- 14) T. L. C. Jansen, J. Knoester, *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, 1405.
- 15) A. Paarmann, T. Hayashi, S. Mukamel, R. J. Miller, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 191103.
- 16) J. R. Reimers, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 5692.
- 17) S. Kohler, P. Hänggi, *Nat. Nanotech.* 2007, 2, 675.
- 18) C. Benesch *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 9880.
- 19) T. Kubař, U. Kleinekathöfer, M. Elstner, *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 13107.
- 20) P. B. Woiczikowski *et al.*, *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 215104.
- 21) E. R. Cruz-Chu, A. Aksimentiev, K. Schulten, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 1850.
- 22) S. Pezeshki, C. Chimere, A. Bessenov, M. Winterhalter, U. Kleinekathöfer, *Biophys. J.* 2009, 97, 1898.
- 23) D. Bucher, L. Guidoni, U. Röthlisberger, *Biophys. J.* 2007, 93, 2315.

## Quantenchemie für Moleküle mit 1000 und mehr Atomen

◆ Seit Einführung der Schrödinger-Gleichung im Jahre 1926 ist zumindest im Prinzip bekannt, wie molekulare Systeme und ihre Eigenschaften im nicht-relativistischen Sinne exakt beschrieben werden können. Zwar ist für die meisten chemisch-interessanten Moleküle eine analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung nicht möglich, jedoch wurden seit 1926 eine Vielzahl hierarchischer Näherungen entwickelt, die eine systematische (und prinzipiell beliebig genaue) Annäherung der exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung erlauben.

Gleichzeitig ist die Quantenchemie ein verhältnismäßig junges und sehr dynamisches Forschungsgebiet, welches sich mittlerweile zu einem breit einsetzbaren und wichtigen Werkzeug der molekularen Wissenschaften entwickelt hat. Die Berechnungen können nicht nur experimentelle Studien ergänzen und die Interpretation experimenteller Daten erleichtern, sondern auch Einblicke in molekulare Vorgänge liefern, die durch experimentelle Studien nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind.

Eine zentrale Schwierigkeit der genäherten Lösung der Schrödinger-Gleichung ist der in konventionellen Formulierungen stark mit der Molekülgröße ( $M$ ) ansteigende Rechenaufwand (Abbildung): Selbst die einfachsten Methoden wie Hartree-Fock (HF) oder die Dichtefunktional-Theorie (DFT) skalieren beispielsweise für die Energieberechnung asymptotisch kubisch mit der Molekülgröße. Bei genaueren Methoden wie der Coupled-Cluster(CC)-Theorie liegt der Anstieg bei mindestens  $M^6$ , und wächst mit zunehmender Genauigkeit der gewählten Hierarchiestufe weiter. Zudem kann sich der Aufwand weiter erhöhen, je nachdem welche Eigenschaft berechnet werden soll.

Daher ist es für die Berechnung großer Moleküle essenziell, das Skalenverhalten des Rechenaufwandes mit der Molekülgröße zu reduzieren.

Ein erster hierfür entscheidender Schritt wurde bereits in den 80er Jahren für die HF-Methode durch die Einführung direkter Verfahren durch Almlöf<sup>1)</sup> sowie effizienter Integralabschätzungen durch Ahlrichs<sup>2)</sup> erzielt: Der formal mit  $M^4$  skalierende Aufwand zur Berechnung der Fock-Matrix reduziert sich damit auf  $M^2$ .

Eine weitere Reduktion nicht nur für HF sondern auch für viele andere quantenchemische Näherungsverfahren, konnte durch die Entwicklung neuer Methoden in den letzten 10 bis 15 Jahren erzielt werden, deren Rechenaufwand asymptotisch lediglich linear mit der Molekülgröße skaliert. Dadurch lässt sich heute mit konventionellen Einprozessor-Computern, die Energetik von Molekülen mit mehr als 1000 Atomen und 10 000 Basisfunktionen auf HF- und DFT-Niveau sowie auf störungstheoretischem Niveau (MP2: Møller-Plesset zweite Ordnung Störungstheorie) berechnen. Zudem können auf HF- und DFT-Niveau bereits heute weitere Moleküleigenschaften für derart große Moleküle berechnet werden.

Gemeinsamer Grundgedanke der meisten dieser linear-skalierenden Ab-initio-Methoden ist die Ausnutzung der elektronisch-lokalen Struktur von Molekülen. Dabei unterscheiden sich allerdings die Vorgehensweisen für die verschiedenen Teilschritte der Berechnungsmethoden zum Teil stark. Insgesamt haben sich insbesondere Methoden durchgesetzt, die das lokale Verhalten der Elektronen rigoros oder möglichst genau abschätzen und ausnutzen. Dabei werden weiterhin alle signifikanten Kopplungen der Elektronen untereinander im Rahmen der quantenchemischen Näherung berücksichtigt, so dass die Genauigkeit und Vorhersagekraft für die Eigenschaften des Gesamtmoleküls erhalten bleibt. Ein dabei entscheidender genereller Aspekt linear-skalierender Methoden ist die Vermeidung der in konventionellen Ab-initio-Formulierungen auftretenden kanonischen, delokalisierten Molekülorbitale. Allerdings existieren deutliche Unterschiede in der Vorgehensweise für Neuformulierungen von HF- und DFT-Methoden sowie von wellenfunktions-