

cher in der Proteinstruktur mit Wassermolekülen gefüllt werden.

Mehrere Verfahren machen es möglich, den Konfigurationsraum abzudecken (sampling): Neben Molekulardynamik und QM/MM-FEP werden auch Strukturoptimierungen mehrerer Schnappschüsse der klassischen Molekulardynamik durchgeführt. Diese enden im Allgemeinen auch in lokalen Minima, für die jeweils unabhängig eine Barriere berechnet wird. Der exponentielle Mittelwert dieser Barrieren wird als Näherung der realen Energiebarriere herangezogen.^{26,27)}

Wie überall in der theoretischen Chemie ist eine Validierung der Ergebnisse durch experimentelle Daten essenziell. Diese ist in typischen QM/MM-Anwendungen aber schwierig. Reaktionsraten in biologischen Systemen sind experimentell oft nur ungenau zugänglich. Auch die Reinheit der Proben – und damit die Reproduzierbarkeit – ist teils geringer als in Gasphasenreaktionen, die in der traditionellen Quantenchemie als Referenz dienen. Alternative Validierungsgrößen, beispielsweise Spektren, könnten in Zukunft eine bedeutendere Rolle spielen.

Johannes Kästner, Jahrgang 1978, ist seit 2008 Juniorprofessor am Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart. Er studierte Technische Chemie an der TU Wien und promovierte 2004 in theoretischer Physik bei Peter E. Blöchl. Dann wechselte er in den Bereich der Quantenchemie und spezialisierte sich auf QM/MM: Auf einen Postdocaufenthalt bei Walter Thiel am MPI für Kohlenforschung folgte eine Stelle als Staff Scientist am Daresbury Laboratory (Großbritannien). Er entwickelt Methoden zu Geometrieoptimierung, MD-sampling und zur Berechnung von Tunnelraten und untersucht damit biochemische Systeme mit QM/MM-Verfahren.

kaestner@theochem.uni-stuttgart.de



Literatur:

- 1) A. Warshel, M. Levitt, *J. Mol. Biol.* 1976, 103, 227.
- 2) J. Sauer, M. Sierka, *J. Comput. Chem.* 2000, 21, 1470.
- 3) J. Garrec, P. Fleurat Lessard, M. Cascella, U. Röthlisberger, *J. Chem. Theory Comput.* 2010, 6, 1369.
- 4) C. Rusu, H. Lanig, T. Clark, C. Krysch, *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 2445.
- 5) M. Sundararajan, C. Riplinger, M. Orto, F. Wennmohs, F. Neese, *Encyc. Inorg. Chem.* 2009, im Druck.
- 6) M. Mladenovic, K. Junold, R. F. Fink, W. Thiel, T. Schirmeister, B. Engels, *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 5458.
- 7) H. M. Senn, W. Thiel, *Top. Curr. Chem.* 2007, 268, 173.
- 8) K. Nam, J. Gao, D.M. York, *J. Chem. Theory Comput.* 2005, 1, 2.
- 9) P. Schaefer, D. Riccardi, Q. Cui, *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 014905.
- 10) T. Benighaus, W. Thiel, *J. Chem. Theory Comput.* 2009, 5, 3114.
- 11) V. Moliner, A.J. Turner, I. H. Williams, *Chem. Commun.* 1997, 14, 1271.
- 12) T. Vreven, K. Morokuma, Ö. Farkas, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* 2003, 24, 24760.
- 13) Y. Zhang, H. Liu, W. Yang, *J. Chem. Phys.* 2000, 112, 3483.
- 14) J. Kästner, S. Thiel, H.-M. Senn, P. Sherwood, W. Thiel, *J. Chem. Theory Comput.* 2007, 3, 1064.
- 15) T.K. Woo, P. Margl, P.E. Blöchl, T. Ziegler, *J. Chem. Phys. A* 2002, 106, 1173.
- 16) M. Guidon, J. Hutter, J. VandeVondele, *J. Chem. Theory Comput.* 2009, 5, 3010.
- 17) J. Kästner, H.-M. Senn, S. Thiel, N. Otte, W. Thiel, *J. Chem. Theory Comput.* 2006, 2, 452.
- 18) C. V. Sumowski, B. B. T. Schmitt, S. Schweizer, C. Ochsenfeld, *Angew. Chem.* 2010, 122, 10147.
- 19) C. Pfisterer, A. Gruia, S. Fischer, *J. Biol. Chem.* 2009, 284, 13562.
- 20) K. Sadeghian, M. Bocola, T. Merz, M. Schütz, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 16285.
- 21) R. Gutierrez, G. Cuniberti, R. Caetano, B. Woiczikowski, T. Kubar, M. Elstner, *New J. Phys.* 2010, 12, 023022.
- 22) S. Salzmann, M.R. Silva-Junior, W. Thiel, C. Marian, *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 15610.
- 23) T. Brakemann, G. Weber, M. Andresen, G. Groenhof, A. C. Stiel, S. Trowitzsch, C. Eggeling, H. Grubmüller, S. W. Hell, M. C. Wahl, S. Jakobs, *J. Biol. Chem.* 2010, 285, 14603.
- 24) F. Claeysens, J.N. Harvey, F. R. Manby, R. A. Mata, A. J. Mulholland, K. E. Ranaghan, M. Schütz, S. Thiel, H.-J. Werner, *Angew. Chem.* 2006, 118, 7010.
- 25) T. P. M. Goumans, C. R. A. Catlow, W. A. Brown, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 134709.
- 26) R. Lonsdale, J.N. Harvey, A.J. Mulholland, *J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 1156.
- 27) J. Kästner, P. Sherwood, *Mol. Phys.* 2010, 108, 293.

Aktuelles aus der Quantendynamik

◆ Seit den grundlegenden Arbeiten zur Gaußschen Wellenpaketdynamik in den 1970er Jahren¹⁾ und der Einführung gitterbasierter Verfahren in den 1980er Jahren²⁾ ist in der Quantendynamik ein vielfältiges Spektrum effizienter Methoden entwickelt worden. So lassen sich heute Reaktionsraten oder Tunnelaufspaltungen in vier- bis siebenatomigen Molekülen hochpräzise berechnen,³⁾ und typische System-Umgebungsmodelle lassen sogar Rechnungen für Hunderte von Freiheitsgraden zu.⁴⁾ Gleichzeitig werden eine Reihe semiklassischer und quanten-klassischer Verfahren auf große Systeme wie Molekül-Solvenskomplexe angewandt.

Aktuelle Herausforderungen betreffen neben der exakten Dynamik kleiner molekularer Systeme vor allem Quanteneffekte in komplexen molekularen Systemen wie biologischen Chromophoren und Aggregaten oder organischen Materialien aus der Photovoltaik. Nicht-adiabatische Kopplungsphänomene, Transfer (de)lokalisierter Anregungen (Exzitonen) und schließlich Dissipation und Dekohärenz infolge der Kopplung an die Umgebung beeinflussen die hier relevanten Energie- und Ladungstransferprozesse maßgeblich. Ultrakurzzeitspektroskopien im optischen und infraroten Bereich liefern vielfältige Informationen über kohärente Transfermechanismen. Zum Beispiel geben neuere Experimente einzigartigen Aufschluss über langlebige Quantenkohärenzen in Lichtsammelkomplexen⁵⁾ und halbleitenden Polymeren.⁶⁾

Maßgeschneiderte Basissatz-Methoden

◆ Konventionelle Basissatzmethoden sind infolge der exponentiellen Skalierung des numerischen Aufwands auf typischerweise vier bis sechs Freiheitsgrade beschränkt. Einen wesentlichen Fortschritt erziel-

ten Multikonfigurationsverfahren; dabei ist insbesondere die Multiconfiguration-Time-Dependent-Hartree (MCTDH)-Methode⁷⁾ zu nennen. Sie nutzt flexible Basisfunktionen, deren Zeitabhängigkeit durch ein Variationsprinzip bestimmt wird. Typische Anwendungen erlauben Rechnungen mit bis zu 50 Freiheitsgraden; Abbildung 1 zeigt eine repräsentative Rechnung zum ultraschnellen Exzitonzerfall in halbleitenden Polymeren.⁸⁾

Eine Weiterentwicklung ist das mehrschichtige (multi-layer) ML-MCTDH-Verfahren,⁴⁾ das bereits erfolgreich auf einfache System-Umgebungsmodelle mit bis zu 1000 Freiheitsgraden angewandt wurde. Zukünftig sollte das Verfahren auch auf kompliziertere Potenziale anwendbar sein.⁹⁾ Eine andere MCTDH-Variante benutzt parametrisierte Basisfunktionen, insbesondere Gauß-Basen wie im G-MCTDH-Hybrid-Verfahren.¹⁰⁾

Zeitabhängige Gauß-Basen

◆ Das erwähnte G-MCTDH Verfahren interpoliert zwischen den flexiblen Basissätzen der MCTDH-Methode und einer alternativen Kategorie von Methoden, die zeitabhängige, nichtorthogonale Gauß-Basen benutzen. Die Mehrzahl dieser Methoden setzt jedoch keine variationalen, sondern stattdessen quasi-klassische Gauß-Funktionen ein. So werden in der Coupled-Coherent-States (CCS)-Methode¹¹⁾ kohärente Zustände, also Gauß-Funktionen mit fester Breite, entlang klassischer Bahnen propagiert und durch variationell bestimmte, zeitabhängige Koeffizienten gekoppelt. Diese und ähnliche Methoden sind eng mit semiklassischen Verfahren verwandt. Ihre besondere Stärke liegt in der On-the-fly-Berechnung der elektronischen Struktur, das heißt in der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung entlang der durch das Gauß-Paket beschriebenen Bahn.^{12,13)} So verwendet die Full-Multiple-Spawning (FMS)-Methode¹²⁾ eine adaptive Basis: neue Basisfunktionen werden hinzugefügt, wenn es zu

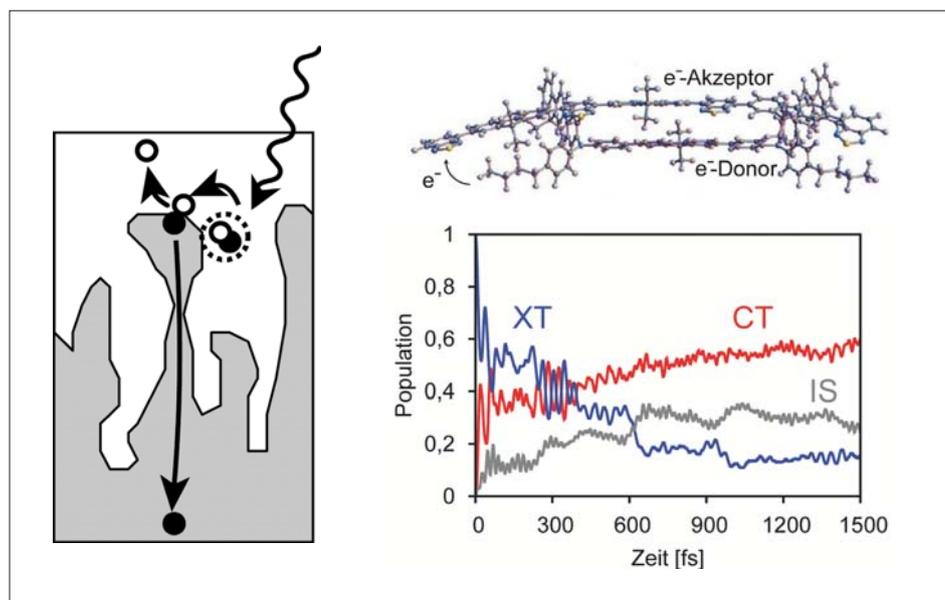


Abb. 1. Quantendynamische MCTDH-Rechnungen (3 Zustände, 28 Moden) zur Dissoziation von Exzitonen an der Grenzfläche halbleitender Polymere.⁸⁾ Links: Illustration des Exzitonzerfalls an einer Bulk Heterojunction (adaptiert nach Lit.²⁵⁾), rechts: molekulare Struktur der Donor-Akzeptor-Grenzfläche und zeitliches Profil des ultraschnellen Transfers vom exzitonischen Zustand (XT) in den ladungsseparierten Zustand (CT). (IS: Intermediärer Zustand)

Übergängen zwischen elektronischen Zuständen kommt.

Trajektorienbasierte Verfahren

◆ Die Darstellung der Dynamik durch klassische Trajektorien bringt einen Verlust der Phaseninformation mit sich. Dies führt zu den bekannten Defiziten der beiden verbreitetsten gemischt quanten-klassischen Verfahren, der Ehrenfest-(Mean-Field)-Methode und der Trajectory-Surface-Hopping (TSH)-Methode.¹⁴⁾ Dennoch ist beispielsweise die TSH-Methode, gekoppelt mit Quantum-Mechanics-Molecular-Mechanics (QM/MM)-Rechnungen, heute ein Standardverfahren für die Beschreibung photochemischer Phänomene in großen Systemen.^{15,16)} Abbildung 2 zeigt eine repräsentative Anwendung, wiederum aus der organischen Photovoltaik.¹⁶⁾

Ein grundlegend verbessertes quanten-klassisches Bild ergibt sich aus der Quantum-Classical Liouville Equation (QCLE),¹⁷⁾ die äquivalent zu linearisierten Pfadintegralmethoden ist und die TSH-Methode als Grenzfall im Limit schneller Dekohärenz ergibt. Allerdings erfordert die Implementierung der QCLE-Methode zur Zeit noch verschiedene

Näherungen. Schließlich sind Quantentrajektorienmethoden (Bohmische Mechanik)¹⁸⁾ zu erwähnen, die zwar von den grundlegenden Konzepten her attraktiv sind, sich in der Praxis jedoch als problematisch erweisen.

Quantenstatistische Beschreibungen

◆ Mit sehr vielen neuen Anwendungen für große Systeme rücken quantenstatistische und quantenklassische Methoden in den Fokus. Hier steht die zeitliche Evolution von Dichtematrizen, also statistischen Gemischen reiner Zustände (Wellenfunktionen), im Mittelpunkt. Umgebungseffekte sind dabei entweder durch die explizite Behandlung diskretisierter Bäder^{4,10)} oder als klassische Umgebungen berücksichtigt oder aber durch reduzierte Beschreibungen in Form von Mastergleichungen. Letztere sind attraktiv, da sie nur das relevante molekulare Subsystem explizit behandeln. Allerdings ist bei (ultra)schnellen Phänomenen häufig eine nicht-Markovsche Behandlung notwendig, da die charakteristischen Zeitskalen von System und Umgebung nicht getrennt sind. →

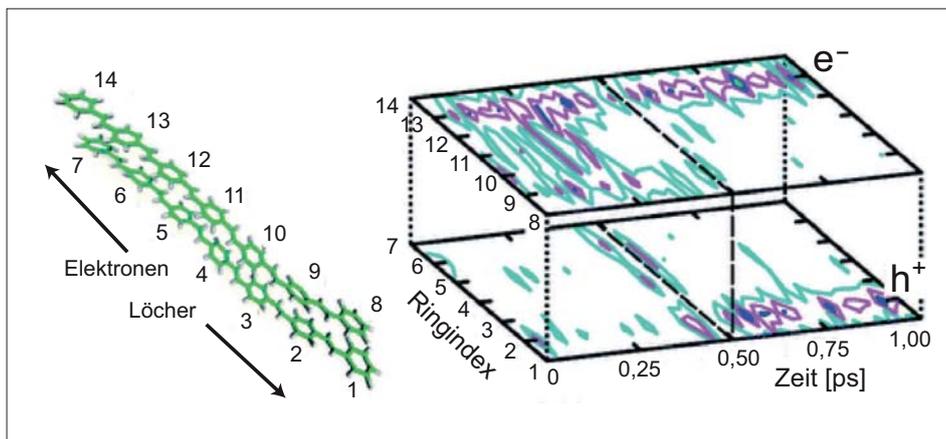


Abb. 2. Trajectory-Surface-Hopping (TSH)-Rechnungen für einen Stapel von Poly-Phenylene-Vinylene (PPV)-Oligomeren.¹⁶⁾ Ähnlich wie in Abbildung 1 wird die Dissoziation eines exzitonischen Zustands betrachtet, in diesem Falle unter dem Einfluss eines externen Feldes. Die geometrische Deformation, die über einen Ring-Ordnungsparameter erfasst wird, reflektiert die Lokalisierung des Exzitons und der resultierenden polaronischen Spezies.

Neben hierarchischen Dichtematrixmethoden¹⁹⁾ besteht hier eine mögliche Strategie darin, nur eine begrenzte Anzahl effektiver Umgebungsmoden explizit zu behandeln. Solche Moden lassen sich ausgehend von typischen System-Bad-Modellen²⁰⁾ oder vibronischen Kopplungsmodellen für konische Durchschneidungen²¹⁾ als Kollektivmoden konstruieren.

Ausblick und Fazit

◆ Quantendynamische und quanten-klassische Methoden erlauben heute vielfach die quantitative Interpretation experimenteller Resultate aus der nichtlinearen optischen Spektroskopie sowie das Design von Experimenten zur kohärenten Laserkontrolle. Angesichts der wachsenden Komplexität der relevanten Systeme, die eine Vorabkonstruktion von Potenzialflächen nicht zulässt, werden universell anwendbare Verfahren jedoch seltener.

Kombinationen verschiedener Näherungsverfahren können sich als vielversprechend erweisen: So lassen sich beispielsweise Potenzialflächen durch On-the-fly-Trajektorien systematisch sondieren, was die Grundlage für die verbesserte Konstruktion parametrisierter Modellpotenziale liefert.

Die vielen neuen Ansätze zur Ab-initio-MD (AIMD)²²⁾ mit Quantenkorrekturen, zur simultanen Lösung

der zeitabhängigen Schrödingergleichung für Elektronen und Kerne, z. B. über zeitabhängige Kohn-Sham-Dichtefunktionalrechnungen,²³⁾ und zur Elektronendynamik im Atto- und Femtosekundenbereich, etwa mit Multikonfigurationsmethoden,²⁴⁾ unterstreichen: Die Lösung der Schrödingergleichung für Elektronen und Kerne ist letztendlich als Gesamtproblem zu betrachten.

Irene Burghardt, Jahrgang 1964, ist seit dem Jahr 2007 Directeur de Recherche (CNRS) an der Ecole Normale Supérieure (ENS) in Paris. Sie studierte Chemie an der Universität Bonn, legte ihre Diplomarbeit an der Universität Oxford ab, und promovierte 1992 an der Universität Lausanne. Von 1992 bis 1995 war sie als EU- und Nato-Stipendiatin bei Pierre Gaspard an der Freien Universität Brüssel. Im Anschluss an Forschungsaufenthalte bei Bernd Hess in Bonn (1996–97) und bei Lorenz Cederbaum in Heidelberg (1998) trat sie 1999 eine Forschungsstelle als Chargée de Recherche beim französischen CNRS an und ist seitdem an der ENS Paris tätig. Sie habilitierte sich im Jahr 2006 an der Universität Paris VI und 2007 an der Universität Heidelberg. 2010 erhielt sie einen Ruf an die Universität Frankfurt. Ihre Forschungsinteressen gelten der Beschreibung elementarer dynamischer Prozesse in komplexen molekularen Systemen und methodischen Entwicklungen im quantendynamischen und quanten-klassischen Bereich. irene.burghardt@ens.fr



Literatur

- 1) E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* 1975, 62, 1544.
- 2) R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 2087.
- 3) a) O. Vendrell, F. Gatti, H.-D. Meyer, *Angew. Chem.* 2007, 46, 6918; b) A. Viel, M. D. Coutinho-Neto, U. Manthe, *J. Chem. Phys.* 2007, 126, 024308.
- 4) H. Wang, M. Thoss, *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 1289; *ibid.* 2006, 124, 034114.
- 5) H. Lee, Y.-C. Cheng, G. Fleming, *Science* 2007, 316, 1462.
- 6) E. Collini, G. D. Scholes, *Science* 2009, 323, 369.
- 7) a) H.-D. Meyer, U. Manthe, L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* 1990, 165, 73; b) M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, H.-D. Meyer, *Phys. Rep.* 2000, 324, 1.
- 8) H. Tamura, J. G. S. Ramon, E. R. Bittner, I. Burghardt, *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100, 107402.
- 9) U. Manthe, *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 054109.
- 10) a) I. Burghardt, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* 1999, 111, 2927; b) G. A. Worth, H.-D. Meyer, H. Köppel, L. S. Cederbaum, I. Burghardt, *Int. Rev. Phys. Chem.* 2008, 27, 569.
- 11) a) D. V. Shalashilin, M. S. Child, *Chem. Phys.* 2006, 322, 127; b) D. V. Shalashilin, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 244111.
- 12) a) T. J. Martínez, M. Ben-Nun, R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* 1996, 100, 7884; b) B. G. Levine, T. J. Martínez, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 2007, 58, 613.
- 13) G. A. Worth, M. A. Robb, B. Lasorne, *Mol. Phys.* 2008, 106, 20772.
- 14) J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* 1990, 93, 1060.
- 15) M. Boggio-Pasqua, M. A. Robb, G. Groenhof, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 13580.
- 16) M. J. Bedard-Hearn, F. Sterpone, P. J. Rossky, *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 7661.
- 17) a) R. Kapral, G. Ciccotti, *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 8919; b) R. Grunwald, R. Kapral, *J. Chem. Phys.* 2007, 126, 114109.
- 18) R. E. Wyatt, *Quantum Dynamics with Trajectories*, Springer Interdisciplinary Applied Mathematics Series, Vol. 18, Springer, New York, 2005.
- 19) a) D. Wang, L. Chen, R. Zheng, L. Wang, Q. Shi, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 081101; b) M. Schröder, M. Schreiber, U. Kleinekathöfer, *J. Chem. Phys.* 2007, 126, 114102.
- 20) R. Martinazzo, B. Vacchini, K. H. Hughes, I. Burghardt, *J. Chem. Phys.* 2011, 134, 011101.
- 21) L. S. Cederbaum, E. Gindensperger, I. Burghardt, *Phys. Rev. Lett.* 2005, 94, 113003.
- 22) D. Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- 23) a) C. F. Craig, W. R. Duncan, O. V. Prezhdo, *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95, 163001; b) S. A. Perara, P. M. McLaurin, T. V. Grimes, J. A. Morales, *Chem. Phys. Lett.* 2010, 496, 188.
- 24) T. Klamroth, M. Nest, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 349.
- 25) P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature* 2003, 425, 158.