

Literatur:

- 1) *Katalyse – eine Schlüsseltechnologie für nachhaltiges Wirtschaftswachstum, Roadmap der deutschen Katalyseforschung*, www.gecats.de.
- 2) K. Reuter, C. Stampfl, M. Scheffler, in *Handbook of Materials Modeling, Part A. Methods* (Hrsg: S. Yip), Springer, Berlin, 2005.
- 3) K. Reuter, in *Modelling Heterogeneous Catalytic Reactions: From the Molecular Process to the Technical System* (Hrsg: O. Deutschmann), Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- 4) K. Reuter, D. Frenkel, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 116105.
- 5) K. Honkala, A. Hellman, I. N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Science* 2005, 307, 555.
- 6) O. R. Inderwildi, S. J. Jenkins, D. A. King, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 129, 1751.
- 7) A. A. Gokhale, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 1402.
- 8) D. Vlachos, *AIChE J.* 1997, 43, 3031.
- 9) R. Kissel-Osterrieder, F. Behrendt, J. Warnatz, *Proc. Combust. Inst.* 1998, 27, 2267.
- 10) D. Majumder, L. J. Broadbelt, *AIChE J.* 2006, 52, 4214.
- 11) S. Matera, K. Reuter, *Catal. Lett.* 2009, 133, 156; *Phys. Rev. B* 2010, 82, 085446.
- 12) O. Deutschmann, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Auflage (Hrsg: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weinikamp), Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- 13) E. A. Carter, *Science* 2008, 321, 800.
- 14) G. Henkelman, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 9657.
- 15) F. El-Mellouhi, N. Mousseau, L. J. Lewis, *Phys. Rev. B* 2008, 78, 153202.
- 16) H. Meskine, S. Matera, M. Scheffler, K. Reuter, H. Metiu, *Surf. Sci.* 2009, 603, 1724.
- 17) M. Maestri, K. Reuter, *Angew. Chem.* 2011, 123, 1226.

Karsten Reuter, Jahrgang 1970, hält seit dem Jahr 2009 den Lehrstuhl für Theoretische Chemie an der TU München. Er studierte in Erlangen, York, und Madrid Physik und promovierte in Erlangen zur theoretischen Oberflächenphysik. Nach Aufenthalt am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (MPG) und am FOM-Institut in Amsterdam habilitierte er sich 2005 an der FU Berlin. Bis zu seiner Berufung nach München und seiner Arbeit am dortigen Zentralinstitut für Katalyseforschung leitete er eine selbstständige MPG-Nachwuchsgruppe. Seine Hauptarbeitsgebiete liegen in der quantitativen Multiskalen-Modellierung mit der heterogenen Katalyse als einem Anwendungsschwerpunkt. karsten.reuter@ch.tum.de



Quanten-Cluster-Gleichgewicht

Kondensierte Phase und elektronische Struktur

◆ Soll bei Berechnungen der flüssigen Phase die elektronische Struktur explizit behandelt werden, so geschieht dies heutzutage mit der Car-Parrinello- oder der Born-Oppenheimer-Molekulardynamik (CPMD bzw. BOMD) – beides wird unter dem Stichwort Ab-initio-Molekulardynamik (AIMD) in der Literatur geführt.¹⁾ Bei der AIMD wird ein Ensemble von Molekülen dynamisch behandelt, indem die Kräfte aus separaten Rechnungen – meist Dichtefunktionaltheorie – in der Simulation bestimmt werden. Dies ist sehr viel zeitaufwendiger als die Verwendung vorparametrisierter Potenziale wie in der traditionellen Molekulardynamik.

Verbesserungen der elektronischen Strukturrechnungen in solchen AIMD-Simulationen betreffen neuerdings unter anderem die Korrektur der mangelhaften Beschreibung von Dispersionswechselwirkungen bei den eingesetzten Dichtefunktionalen.^{2,3)} Röthlisberger und Mitarbeiter verfolgen einen Ansatz, bei dem ein effektiver, atomzentrierter, nicht-lokaler Term zum Austauschkorrelationsfunktional addiert wird.²⁾ Grimme und Mitarbeiter verwenden als Korrektur dagegen einen atompaarweisen, abstandsabhängigen Energieterm.³⁾ Dieser Term enthält einen Skalierungs- und einen Dämpfungsfaktor sowie atomabhängige Dispersionskoeffizienten. Im neuesten Korrekturmodell werden die Dispersionskoeffizienten mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie bestimmt. Dabei gehen Effekte der lokalen Molekülstruktur in die einzelnen Koeffizienten ein.⁴⁾

Schon mit den älteren Grimme-Modellen wurden erstmalig sehr gute Werte bei der BOMD für die Dichte von Wasser erzielt.⁵⁾ Dass dennoch Probleme bestehen – und

zwar wenn gradientenkorierte (GGA) Funktionale⁶⁾ nicht genügen, um die elektronische Struktur zu beschreiben – zeigt die Publikation von McGrath, Kuo und Siepmann über AIMD-Simulationen im isotherm-isobaren Ensemble von Wasser, Methanol und Fluorwasserstoff.⁷⁾ Zwar wurde auch hier die experimentelle Dichte gut wiedergegeben, aber die Dichten von Methanol und Fluorwasserstoff lagen um 25 bzw. 50% zu hoch. Weiterhin fand man bei allen drei Flüssigkeiten Überstrukturierung; auch die kohäsiven Energien wurden in jedem der Fälle überschätzt.

Die Quanten-Cluster-Gleichgewichts-Methode

◆ Eine wenig bekannte Alternative zur AIMD, welche die elektronische Struktur in der kondensierten Phase explizit behandelt, bildet die Quanten-Cluster-Gleichgewichtsmethode (quantum cluster equilibrium, QCE) von Weinhold.^{8,9)} QCE beschreibt den flüssigen bis gasförmigen Aggregatzustand mit dem Modell eines schwach wechselwirkenden Gases. Dieses besteht aus N_ρ nichtpunktförmigen Clustern verschiedener Größe (mit $i(\rho)$ = Zahl der Monomere im Cluster ρ). Die Eingangsgrößen einer QCE-Rechnung sind somit elektronische Energien, Schwingungen und Clustergeometrien, die wiederum aus hochgenauen statischen Ab-initio-Rechnungen stammen können und die genäherten Zustandssummen q_ρ^{tot} der einzelnen Cluster ρ bestimmen.¹⁰⁾ In den QCE-Berechnungen dient die kanonische Zustandsfunktion des Clustersatzes als Produktnäherung für die Zustandsfunktion der flüssigen Phase. Dies liefert zusammen mit der Teilchenzahlerhaltung (N_1^{tot} = totale Anzahl der Monomere):

$$N_1^{\text{tot}} = \sum_{\rho=1}^{\infty} i(\rho) N_\rho$$

über das chemische Potenzial ein Populationspolynom, das beim iterativen Lösen eine Verteilung der Cluster an einem bestimmten zu untersuchenden Phasenpunkt ergibt:

$$0 = -1 + \sum_{\rho=1}^N i(\rho) \frac{q_{\rho}^{\text{tot}}}{(q_1^{\text{tot}})^{\rho} N_1^{\text{tot}}} N_1^{i(\rho)}$$

Um den Schritt von einem Clustergas zu realistischen Substanzen zu vollziehen, werden zwei zusätzliche Terme eingeführt. Diese beschreiben die Wechselwirkung der Cluster untereinander (a_{mf} -Term) und die Eigenvolumina (b_{xv} -Term). Meist werden hierfür konstante Funktionen benutzt – Matisz und Mitarbeiter führten allerdings auch temperaturabhängige Untersuchungen für den Eigenvolumina-Term durch¹¹⁾ – deren Wert mit experimentellen Isobaren ermittelt wird. Dabei lässt sich das Volumen über ein weiteres Polynom berechnen:

$$0 = -pV^3 + \left(\sum_{\rho=1}^N k_{\rho} T N_{\rho} + p b_{\text{xv}} N_1^{\text{tot}} v_1 \right) V^2 - a_{\text{mf}} N_1^{\text{tot}} V + a_{\text{mf}} b_{\text{xv}} (N_1^{\text{tot}})^2 v_1$$

Hierbei ist V das Phasenvolumen, p der Phasenruck, T die Temperatur und v_1 das Monomervolumen. Über die populationsgewichteten Zustandssummen lassen sich dann thermodynamische Größen wie Enthalpien und Entropien einfach berechnen. Zusätzlich ist es mit der QCE-Theorie möglich, einen Phasenübergang zu beschreiben und damit thermodynamische Größen wie Verdampfungsentropien zu erhalten.

Vorteile des QCE-Modells liegen darin, dass es den Zugang zu hochgenauen Ab-initio-Daten wie Coupled-Cluster-Werten zur Berechnung der kondensierten Phase erlaubt. Dabei lässt sich die Qualität der elektronischen Strukturmethode systematisch untersuchen und zwischenmolekulare Effekte, die in kraftfeldbasierten MD-Simulationen oder in AIMD-Simulationen vernachlässigt werden, können berücksichtigt werden. Es ist so möglich, Substanzen auf Kooperativität und Korrelationseffekte sowie auf Struktur motive anhand bevorzugter Clustertopologien zu untersuchen. →

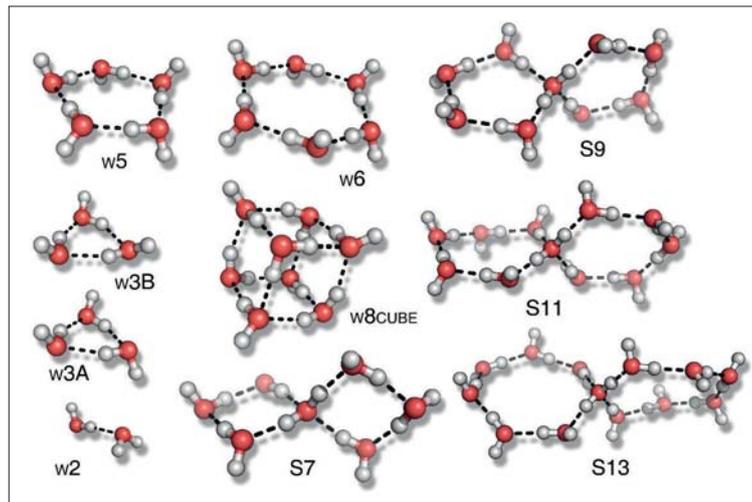


Abb. 1. Wasser-Clustersatz mit einfach- und zweifach koordinierten (w2 – w6), dreifach koordinierten (w8cube) sowie vierfach koordinierten (s7 – s13) Strukturen.

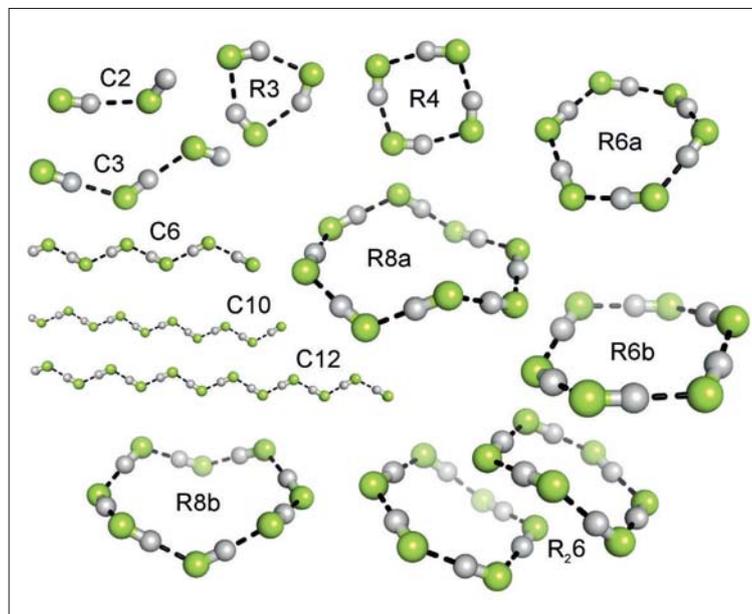


Abb. 2. Fluorwasserstoff-Clustersatz aus linearen und zyklischen Clustern sowie einem Sechsring-Dimer.

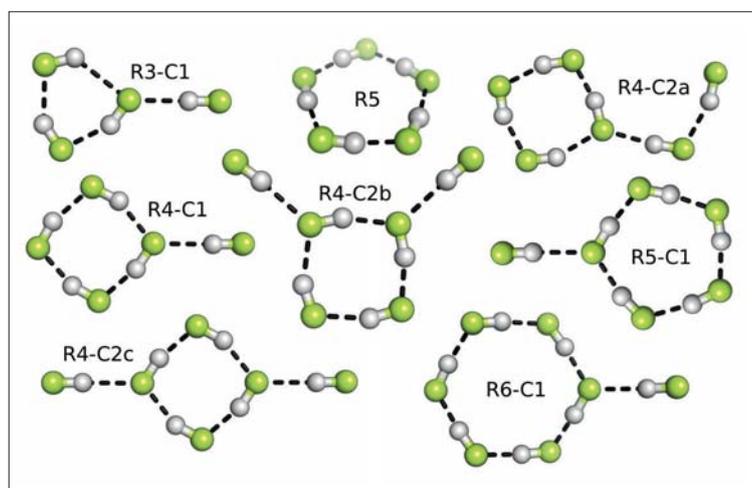


Abb. 3. Erweiterung zum Clustersatz aus Abbildung 2 mit verzweigten Strukturen sowie einem zyklischen Pentamer.

Validierung der QCE-Methode

◆ Bisher gibt es Studien von einigen reinen Substanzen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak und Schwefel.⁹⁾ Für Wasser wurde schon zu Beginn der Methodenentwicklung gezeigt, dass das Modell ohne Korrekturterme das grundlegende Verhalten reproduziert.¹²⁾ Auch wurden bereits zu diesem Zeitpunkt Beiträge und Argumente zu der bis heute anhaltenden Kontroverse¹³⁾ über die Zahl der Wasserstoffbrücken in flüssigem Wasser geliefert. Da die Ringstrukturen mit zwei Wasserstoffbrücken bei erhöhten Temperaturen hervorragende Ergebnisse lieferten, scheinen diese Strukturen von großer Bedeutung zu sein. Eine Koordinierung von Wasser mit vier Wasserstoffbrücken entspräche wohl einem zu extremen Bild.¹²⁾ Kurze Zeit später gelang es mit dieser Methode sogar, eine Wasserphase bei tiefen Temperaturen zu behandeln; sie lieferte einen Tripelpunkt.¹⁴⁾ Die thermodynamischen Größen dieses eisartigen Polymers wurden qualitativ korrekt berechnet.

Das fehlende Dichtemaximum dieser ursprünglichen Studien wurde in einer jüngeren Studie ergänzt, indem physikalisch relevantere Struktur motive einbezogen wurden. Außerdem ließ sich zeigen, dass nur unter Berücksichtigung von Clustern mit tetraedrischen, also vierfach koordinierten, Strukturen die Tieftemperaturphase richtig berechnet werden kann.¹⁴⁾ Die dadurch gewonnene Erkenntnis, dass Topologien zur Beschreibung des Phasenverhaltens von Bedeutung sind, die sich nicht durch die beiden Korrekturterme kompensieren lassen, wurde kürzlich vertieft.^{15,16)} Die Analyse der Zahl der Wasserstoffbrücken lieferte mit dem gewählten Clustersatz und der quantenchemischen Methode ein abfallendes Verhalten von 2,77 pro Wasser bei 274 K zu 2,26 bei 373 K. Die bisher umfassendsten Wasserberechnungen führten Lenz und Ojamäe durch.¹⁷⁾ Sie untersuchten Sätze aus bis zu 38 Clustern mit je-

weils bis zu 60 Wassermolekülen und gewannen so ein realistischeres Porträt der Wasserphase.

Coupled-Cluster-Rechnungen in kondensierter Phase

◆ Erste Coupled-Cluster-Rechnungen¹⁸⁾ am Basissatzlimit hielten unlängst am Beispiel von Fluorwasserstoff Eingang in die QCE-Methode.¹⁹⁾ Ohne die beiden Korrekturterme lieferten die Berechnungen mit den einfacheren quantenchemischen Methoden falsche Ergebnisse. Dies rührt daher, dass beispielsweise GGA-Dichtefunktionale zu starke Wechselwirkungsenergien ergeben. Daraus resultierte eine zu dichte flüssige Phase, die mit dem Überbinden der Cluster einhergeht und die mit dem oben beschriebenen Verhalten der AIMD-Simulation übereinstimmt. Dahingegen stimmen Coupled-Cluster-Rechnungen und Berechnungen mit Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung am Basissatzlimit gut mit den experimentellen Begebenheiten überein. Dies galt jedoch nicht für korrelierte Methoden mit kleinen Basissätzen. Interessanterweise zeigte sich auch bei dieser Substanz die Bedeutung der berücksichtigten Struktur motive. Berücksichtigung des zyklischen Pentamers lieferte signifikant verbesserte Resultate, sein Fehlen ließ sich dagegen nicht durch Verwendung der Korrekturterme kompensieren.²⁰⁾

Nachteile der Methode; Erweiterung auf binäre Gleichgewichte

◆ Trotz der ermutigenden Ergebnisse sollte nicht übersehen werden, dass die QCE-Methode wegen ihrer Näherungen einige Nachteile enthält.

- Man verwendet zur Beschreibung der kondensierten Phase Cluster, was keinem wirklichkeitsnahen Bild entspricht.
- Das Modell hat Probleme bei solchen thermodynamischen Größen, die durch mehrfache Temperaturableitung entstehen.

Dies rührt daher, dass eine harmonische Näherung verwendet wird und Kopplungsterme in der Zustandssummenzerlegung vernachlässigt werden.

- Die Methode beschreibt das System nicht dynamisch, so dass Transporteigenschaften nicht berechnet werden können.
- Die beiden empirischen Korrekturterme sind zu berücksichtigen, und das Modell war bisher nur auf Reinsubstanzen anwendbar.

Letzterem konnte jüngst Abhilfe geschaffen werden, indem die QCE-Methode auf binäre Mischungen erweitert und am Beispiel des DMSO-Wasser-Systems getestet wurde.²¹⁾ Anstelle der einfachen Teilchenzahlerhaltung wird nun die Teilchenzahlerhaltung durch zwei Substanzen bestimmt (mit N_1^{tot} = totale Anzahl Monomere der Substanz 1 und N_2^{tot} = totale Anzahl Monomere der Substanz 2; $j(\wp)$ = Anzahl der Monomere im Cluster \wp der Substanz 2):

$$N_1^{\text{tot}} + N_2^{\text{tot}} = \sum_{\wp=1}^N (i(\wp) + j(\wp)) N_{\wp}$$

Das Populationspolynom ergibt sich zu:

$$0 = -1 + \sum_{\wp=1}^N \frac{i(\wp) + j(\wp)}{N_1^{\text{tot}} + N_2^{\text{tot}}} \frac{q_{\wp}^{\text{tot}}}{(q_1^{\text{tot}})^{i(\wp)} (q_2^{\text{tot}})^{j(\wp)}} N_1^{i(\wp)} N_2^{j(\wp)}$$

wobei q_1^{tot} und q_2^{tot} jeweils die Zustandssummen der Cluster aus Substanz 1 und 2 sind. Auch das Volumenpolynom wird modifiziert zu:

$$0 = -pV^3 + \left(\sum_{\wp=1}^N k_{\wp} TN_{\wp} + pb_{\text{sv}} (v_1 N_1^{\text{tot}} + v_2 N_2^{\text{tot}}) \right) V^2 - a_{\text{mf}} (N_1^{\text{tot}} + N_2^{\text{tot}}) V + a_{\text{mf}} b_{\text{sv}} (N_1^{\text{tot}} + N_2^{\text{tot}}) (v_1 N_1^{\text{tot}} + v_2 N_2^{\text{tot}})$$

Hierbei ist v_2 das Monomer-Volumen der Substanz 2. Dieser Ansatz lieferte bei der DMSO-Wasser-Untersuchung eine gute Übereinstimmung mit der experimentellen freien Mischungsenthalpie. Da Mischungen immer noch große Probleme für die Behandlung mit klassischen MD-Simulationen bereiten, könnte sich dieser Ansatz als Alternative erweisen. Wie bedeutend diese Rechnungen aber für binäre Mischungen tatsächlich sein werden, müssen zukünftige Untersuchungen zeigen.

Literatur

- 1) D. Sebastiani, Nachr. Chem. 2009, 57, 307; B. Kirchner, P. J. di Dio, J. Hutter, Top. Curr. Chem. 2012, 307, 109.
- 2) O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Röthlisberger, D. Sebastiani, Phys. Rev. Lett. 2004, 93, 153004; E. Tapavicza, I.-C. Lin, O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, M. Coutinho-Neto, U. Röthlisberger, J. Chem. Theory Comput. 2007, 3, 1673.
- 3) S. Grimme, J. Comput. Chem. 2004, 25, 1463; S. Grimme, J. Comput. Chem. 2006, 27, 1787.
- 4) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys. 2010, 132, 154104.
- 5) J. Schmidt, J. VandeVondele, I.-F. W. Kuo, D. Sebastiani, J. I. Siepmann, J. Hutter, C. J. Mundy, J. Phys. Chem. B 2009, 113, 11959.
- 6) D. Rappoport, F. Furche, D. Sebastiani, T. Fleig, Nachr. Chem. 2009, 57, 305.
- 7) M. J. McGrath, I.-F. W. Kuo, J. I. Siepmann, Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 19943.
- 8) F. Weinhold, J. Chem. Phys. 1998, 109, 367.
- 9) B. Kirchner, C. Spickermann, S. B. C. Lehmann, E. Perlt, J. Langner, M. von Domaros, P. Reuther, F. Uhlig, M. Kohagen, M. Brüssel, Comput. Phys. Commun. 2011, 182, 1428.
- 10) B. Kirchner, J. Chem. Phys. 2005, 123, 204116.
- 11) G. Matisz, W. M. F. Fabian, A.-M. Kelterer, S. Kunsági-Máté, J. Mol. Struct. Theoret. Chem. 2010, 956, 103.
- 12) F. Weinhold, J. Chem. Phys. 1998, 109, 373.
- 13) A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, Chem. Phys. 2011, 389, 1.
- 14) R. Ludwig, F. Weinhold, J. Chem. Phys. 1999, 110, 508.
- 15) S. B. C. Lehmann, C. Spickermann, B. Kirchner, J. Chem. Theory Comput. 2009, 5, 1640.
- 16) S. B. C. Lehmann, C. Spickermann, B. Kirchner, J. Chem. Theory Comput. 2009, 5, 1650.
- 17) A. Lenz, L. Ojamäe, J. Chem. Phys. 2009, 131, 134302; A. Lenz, L. Ojamäe, Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7, 1905.
- 18) J. Friedrich, E. Perlt, M. Roatsch, C. Spickermann, B. Kirchner, J. Chem. Theory Comput. 2011, 7, 843.
- 19) C. Spickermann, E. Perlt, M. von Domaros, M. Roatsch, J. Friedrich, B. Kirchner, J. Chem. Theory Comput. 2011, 7, 868.
- 20) E. Perlt, J. Friedrich, M. v. Domaros, B. Kirchner, ChemPhysChem 2011, 12, 3474.
- 21) M. Brüssel, E. Perlt, S. B. C. Lehmann, M. v. Domaros, B. Kirchner, J. Chem. Phys. 2011, 135, 194113.

Barbara Kirchner übernahm im Jahr 2007 den Lehrstuhl für Theoretische Chemie an der Universität Leipzig. Ihr Arbeitsgebiet reicht von der Untersuchung von Lösungsmitteln und Reaktionen sowie intermolekularen Kräften über quantenchemische Berechnungen interessanter Moleküle bis hin zu Progammentwicklung. Sie ist Herausgeberin der Bände „Ionic Liquids“ und „Multiscale Molecular Methods in Applied Chemistry“ in der Reihe „Topics in Current Chemistry“, für die sie außerdem die „Electronic Effects in Organic Chemistry“ bearbeitet. bkirchner@uni-leipzig.de



Eva Perlt, Jahrgang 1987, schloss im Jahr 2011 ihr Chemiestudium an der Universität Leipzig ab. Seit 2008 gehört sie der Arbeitsgruppe von Barbara Kirchner an, wo sie ihre Bachelor- und Masterarbeit anfertigte und aktuell als Promotionsstudentin tätig ist. Ihre Forschungsschwerpunkte sind die Quanten-Cluster-Gleichgewichts-Methode und Methodenentwicklung. Derzeit ist Eva Perlt als Mitglied einer Graduiertenschule Stipendiatin des Europäischen Sozialfonds. eva.perlt@chemie.uni-leipzig.de



STELLENANGEBOTE, VERANSTALTUNGEN, INFORMATIONEN

RUND UM STUDIUM, BERUF UND KARRIERE

GDCh-Karriereservice und Stellenmarkt
 Varrentrappstraße 40-42
 60486 Frankfurt am Main

Tel. 0 69/7917-665
 Fax 0 69/7917-322

E-Mail karriere@gdch.de
 stellenmarkt@gdch.de

KARRIERESERVICE • STELLENMARKT