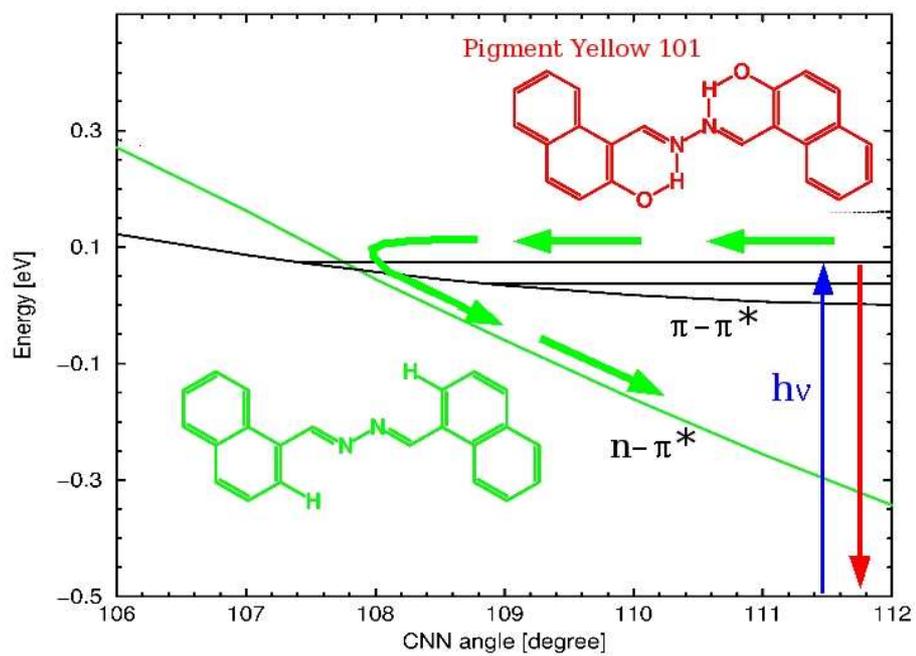


Info Theoretische Chemie



Ausgabe November 2006

Titelbild: Das Titelbild zeigt einen Schnitt durch die Potentialhyperflächen des fluoreszierenden Pigment Yellow 101 (rot) und eines nicht-fluoreszierenden Derivates (grün). Im nicht-fluoreszierenden Derivat existiert ein optisch verbotener $n\pi^*$ Zustand, in den die Farbstoffmoleküle nach Anregung in den optisch erlaubten $\pi\pi^*$ Zustand strahlungslos zerfallen können. Verfolgt man diesen $n\pi^*$ Zustand weiter entlang der dargestellten CNN-Beugungsmode, dann findet man eine weitere Zustandskreuzung mit dem Grundzustand bei 131° . Durch die OH-Gruppen in Pigment Yellow 101 und die Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken wird das n-Orbital energetisch stark abgesenkt, und der zugehörige $n\pi^*$ Zustand angehoben, so dass dieser energetisch weit oberhalb des optisch erlaubten $\pi\pi^*$ Zustands liegt. Da dieser Zustand damit nicht für strahlungslosen Zerfall zur Verfügung steht, wird Pigment Yellow 101 hauptsächlich durch Fluoreszenz in den elektronischen Grundzustand zurückkehren. Damit konnte erklärt werden, welche Rolle die OH-Gruppen in Pigment Yellow 101 für die beobachtete Fluoreszenz spielen. [Plötner et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2005, 44, 7783; Plötner & Dreuw *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 1197]

Inhaltsverzeichnis

1 Editorial	4
2 Nachrichten	4
2.1 Tagungsvorschau	4
2.1.1 Januar-Dezember 2007	4
2.2 Klatsch und Tratsch	5
2.3 Nachrufe	5
3 Verschiedenes	7
3.1 Stellenanzeigen	7
3.1.1 Doktorandenstellen in Theoretischer Chemie an der Universität Heidelberg	7
4 42. Symposium für Theoretische Chemie in Erkner bei Berlin	8
5 Mitgliederversammlung der Arbeitsgemeinschaft Theoretische Chemie	15
6 Arbeitsgruppen stellen sich vor	18
6.1 Theoretische Chemie an der Universität Regensburg	18
6.2 Theoretische Chemie an der Universität Potsdam	20
6.3 Theoretische Organische Chemie an der Universität Duisburg-Essen	23

1 Editorial

Liebe Kolleginnen und Kollegen,

Sie halten die dritte und letzte Ausgabe des Infos TC in Ihren Händen, welches wir für Sie zusammenstellen durften. Wir möchten uns an dieser Stelle bei allen Kollegen und Kolleginnen bedanken, die interessante Beiträge zu diesen Ausgaben geliefert haben. Mit der nächsten Ausgabe wird Wim Klopper und seine Arbeitsgruppe an der Uni Karlsruhe das TC Info übernehmen.

Gerhard Stock
Andreas Dreuw

2 Nachrichten

2.1 Tagungsvorschau

[siehe auch die Zusammenstellung <http://www.tu-berlin.de/insi/theofach/tagungen.html> von Prof. Dr. K. Helfrich]

2.1.1 Januar-Dezember 2007

- 6.-9.03.2007, Heidelberg:
DPG-Frühjahrstagung
<http://www.dpg-physik.de/veranstaltungen/tagungen/kalender.html>
- 11.-14.03.2007, Halle (Saale):
Chemiedozententagung 2007
email: tg@gdch.de
- 19.-23.03.2007, Düsseldorf:
DPG-Frühjahrstagung des AMOP
<http://www.dpg-physik.de/veranstaltungen/tagungen/kalender.html>
- 22.-24.3.2007, Bad Herrenalb:
SPP 1145 Workshop:
“Highly Accurate Calculations of Molecular Electronic Structure“
<http://www.ipc.uni-karlsruhe.de/tch/spp1145>
- 17.-19.05.2007, Graz /AU
Bunsentagung gemeinsam mit der Gesellschaft österreichischer Chemiker GÖCh

„Neuartige Kohlenstoffstrukturen“

<http://www.bunsen.de>

- 29.05-03.06.2007, Budapest, HU:
„Molecular Quantum Mechanics - Analytic Gradients and Beyond:
An International Conference in Honor of Prof. Peter Pulay“
<http://www.ccqc.uga.edu/pulay>
- 27.-30.8.2007, Ansterdam, NL:
12. International Conference on the Applications of Density Functional Theory
<http://www.dft2007.nl/dft2007/welcome.php>
- 16.-19.9.2007, Ulm:
Wissenschaftsforum Chemie 2007 - GDCh-Jahrestagung
www.gdch.de/vas/tagungen/tg/5570.htm
- 16.-20.9.2007, Saarbrücken:
43. Symposium für Theoretische Chemie:
„Computational Chemistry of Large Systems: Clusters, Chains, Surfaces and Solids“

2.2 Klatsch und Tratsch

- Prof. Martin Kaupp hat einen Ruf auf eine W3-Professur für Physikalische und Theoretische Chemie an die Friedrich-Schiller Universität Jena erhalten.
- Sigrid Peyerimhoff (Bonn) wurde im Mai in Kyoto zur Präsidentin der International Academy of Quantum Molecular Science gewählt. Die Amtszeit beträgt 3 Jahre. Vizepräsident ist Pekka Pyykkö (Helsinki), Sekretär Kimihiko Hirao (Tokyo), Schatzmeister Mark Gordon (Ames) und Board-Mitglied Rodney Bartlett (Gainesville). Die Homepage der Akademie findet man unter <http://www.iaqms.org>.

2.3 Nachrufe

- Prof. Raymond Daudel (Paris) ist am 21. Juni 2006 im Alter von 86 Jahren verstorben. Er war Schüler von Irene Joliot-Curie und Louis de Broglie. Er war einer der Pioniere der Quantenchemie und begründete 1954 das Centre de Mecanique Ondulatoire Appliquee des CNRS. Er organisierte den ersten International Congress of Quantum Chemistry 1973 in Menton.
- Prof. Camille Sandorfy (Montreal und Paris) ist am 6. Juni im Alter von 85 Jahren verstorben. Sandorfy war gleichermaßen in der Theorie wie im Experiment (Spektroskopie

und Wasserstoffbrücken) beheimatet. Er war 1985 der Organisator des International Congress of Quantum Chemistry in Montreal und war bis zuletzt (Lyon und Kiew 2006) als eingeladener Redner auf Kongressen aktiv.

- Prof. Frederick Albert (Al) Matsen (Austin) ist am 30. Mai 2006 im Alter von 92 Jahren verstorben. Er war ebenfalls ein Pionier der Quantenchemie, hat bereits 1950 die University of Texas überzeugt, ein Computer Center zu installieren und hat über 40 Jahre lang Vorlesungen über Quantenchemie gehalten.
- Am 28. August 2006 ist Professor Edgar Heilbronner, emeritierter Ordinarius der Universität Basel, im Alter von 85 Jahren verstorben. Prof. Heilbronner ist bei Generationen von organischen und theoretischen Chemikern durch sein dreibändiges Werk (zusammen mit Hans Bock) „Das HMO Modell und seine Anwendung“ bekannt. Die erste Auflage erschien 1968. Das Buch wurde in die englische, japanische und chinesische Sprache übersetzt.

3 Verschiedenes

3.1 Stellenanzeigen

3.1.1 Doktorandenstellen in Theoretischer Chemie an der Universität Heidelberg

Am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Heidelberg sind in der **Arbeitsgruppe Köppel**

2 Doktorandenstellen (BAT IIa/2)

zum nächstmöglichen Zeitpunkt zu besetzen.

Stelle 1: Aufgabe ist die quantendynamische Behandlung homogenkatalytischer Elementarprozesse (Insertionsreaktionen, β -Eliminierung), wie sie z. B. bei der Olefinpolymerisation eine zentrale Rolle spielen. Für eine einschlägige Arbeit, die bereits wichtige neue Einsichten in die Zeitabhängigkeit dieser Reaktionen geliefert hat, siehe M. Bittner und H. Köppel, *J. Phys. Chem. A* *108*, 11116 (2004). Es handelt sich um ein Teilprojekt im Rahmen des SFB 623, *Molekulare Katalysatoren: Struktur und Funktionsdesign*, an der Universität Heidelberg. - Die Besetzung dieser Stelle ist besonders dringlich.

Stelle 2: Hier geht es um die Untersuchung der nichtadiabatischen Dynamik bei konischen Durchschneidungen von Potentialflächen in Makrosystemen, z. B. Molekülen in einer Umgebung. Für neuere relevante Arbeiten siehe H. Köppel und B. Schubert, *Mol. Phys.* *104*, 1069 (2006) oder E. Gindensperger et al, *J. Chem. Phys.* *124*, 144104 (2006). Auch dieses Projekt wird von der DFG finanziell gefördert.

Geboten wird eine sehr gute technische Ausstattung (Arbeitsplatzrechner, allgem. Infrastruktur) sowie Arbeiten in einer vielfältig aktiven Abteilung mit intensiver Vernetzung sowie Möglichkeiten der Kooperation (auch mit externen Arbeitsgruppen). Wenn Sie Interesse am numerischen Arbeiten und Programmieren haben, melden Sie sich bitte baldmöglichst bei:

Prof. Dr. H. Köppel

Theoretische Chemie, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg

Im Neuenheimer Feld 229, 69117 Heidelberg

Tel. 06221-545214; Fax: 06221-545221

Email: horst.koeppe@pci.uni-heidelberg.de

Web: www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/horst

4 42. Symposium für Theoretische Chemie in Erkner bei Berlin

„*Quantum Chemistry – Methods and Applications*“ war das Thema des 42. Symposium für Theoretische Chemie (STC), das vom 3. bis 6. September 2006 in Erkner bei Berlin stattfand. Prof. Joachim Sauer und sein Organisatorenteam (Dr. Marek Sierka, Dr. Alexander Hofmann, Jens Döbler, Torsten Kerber, Mike Wesemann, Silvana Pophal und Monika Urban) wählten das Bildungszentrum Erkner als Veranstaltungsort, eine ideale Tagungsstätte, auch aufgrund der Anbindung an die Berliner Infrastruktur, mit ausreichenden Kapazitäten, das mit 280 Teilnehmern recht große STC auszurichten. Der Charakter der Konferenz wurde auch in diesem Jahr internationaler, die Wahl von Englisch als Konferenzsprache motivierte Wissenschaftler aus 20 Ländern am STC teilzunehmen. Traditionsgemäß wurde das Symposium wieder in einer Session abgehalten. Trotz der Vielzahl von 12 Plenarvorträgen, 18 Kurzvorträgen, der Hellmann-Vorlesung und 198 Postern ließ die geschickte Organisation der Veranstaltung genügend Zeit für Diskussionen. Thematisch konzentrierten sich die Vorträge auf die Entwicklung von ab initio-Methoden zur Behandlung von großen Systemen. Hier sollen lokale ab initio-Methoden, moderne Implementierungen der Dichtefunktionaltheorie (DFT), neue Methoden der Störungstheorie, Methoden, die Vorteile der Darstellung der Elektronendichte durch Hilfsfunktionen (density fitting) ausnutzen und Hybridmethoden (QM/MM) besonders erwähnt werden. Anwendungen wurden in einigen Kurzvorträgen und in den drei Postersitzungen präsentiert. Viele Posterbeiträge zeigten Car-Parrinello-Simulationen und Rechnungen mit zeitabhängiger DFT (TD-DFT). Die Postersitzungen boten weiterhin die Möglichkeit, zahlreiche technische und methodische Neuerungen, die in Kürze in diversen Computercodes zur Verfügung stehen werden, zu diskutieren. Die Pausen und insbesondere die abendlichen Postersitzungen fanden in einladender Atmosphäre statt und motivierten Diskussionen bis in die späten Nachtstunden.

Im Eröffnungsvortrag von Prof. Werner Kutzelnigg (Uni Bochum) „*Are Density Functional Theory and ab-initio Quantum Chemistry living in different worlds*“ begann die kritische Hinterfragung der DFT, die sich über die gesamte Konferenz fortsetzte. Prof. Kutzelnigg interpretierte die DFT aus Sicht der traditionellen Schule der ab-initio-Quantenchemie und schlug, aufbauend auf die Arbeiten von Levy, eine alternative Formulierung der DFT über die Legendre-Transformationen der Elektronendichte vor.¹ Seine Kritik an der Formulierung der Hohenberg-Kohn-Theoreme löste lebhafte Diskussionen, insbesondere mit Prof. Andreas Görling, aus. Die kontroverse Debatte über die DFT wurde im Kurzvortrag von Prof. Jochen Schirmer (Uni Heidelberg) und Dr. Andreas Dreuw (Uni Frankfurt) zur formalen Korrektheit von zeitabhängiger DFT (TD-DFT) fortgesetzt. Zwei Plenarvorträge wurden von Experimentatoren gehalten. Prof. Martin Quack (ETH Zürich) nutzt Methoden der theoretischen Chemie zur Vorbereitung der spektroskopischen Experimente zur Messung des sehr kleinen paritätsverletzenden Energieunterschiedes zwischen den Enantiomeren chiraler Moleküle (Abb. 1). Die genaue theoretische

Analyse der vorgeschlagenen Experimente kann zu den Grundlagen des Standardmodells der Hochenergiephysik beitragen.² Prof. Hans-Joachim Freund (FHI Berlin) stellte der Theoretischen Chemie Herausforderungen aus dem Bereich der heterogenen Katalyse. In Prof. Freund's Arbeitsgruppe werden die Wechselwirkungen von Einzelmolekülen mit Oberflächen untersucht. Besonderer Wert wird auf eine reine Versuchsanordnung gelegt, um Einflüsse, z. B. von Verunreinigungen, auszuschließen. Daher sind seine Arbeiten eine gute Voraussetzung zur Kombination von Theorie und Experiment.

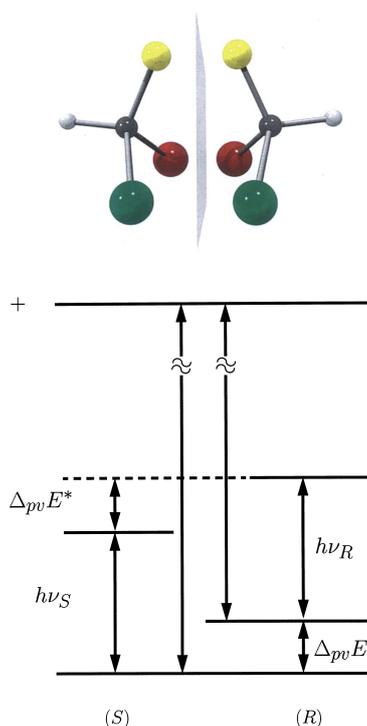


Abbildung 1: Der kleine paritätsverletzende Energieunterschied $\Delta_{pv}E$ in diesem Energieniveauschema für das Beispiel CHFClBr wird durch neuere Methoden der „elektroschwachen Quantenchemie“ um Größenordnungen größer berechnet als früher vermutet und fällt in den Bereich von möglichen (sehr schwierigen) Experimenten (für dieses Beispiel $\Delta_{pv} \approx 10^{-11} \text{ J/mol}^{-1}$, siehe Ref. 2)

Die Simulation großer Systeme mit Methoden der Quantenchemie stand in den meisten Vorträgen im Vordergrund. Eine Möglichkeit, große Systeme partiell genau zu untersuchen, sind Hybridmethoden. Die Implementierung von QM/MM-Methoden (hier wird der zentrale Teil des Systems quantenmechanisch, der Rest klassisch beschrieben) wurde von einigen Rednern erwähnt, und im ersten Kurzvortrag von Dr. Jeremy N. Harvey (Bristol, Großbritannien) eindrucksvoll mit Rechnungen zur Struktur und Reaktivität von Enzymen demonstriert. Über eine clevere Implementierung der DFT mit speziellen Hilfsfunktionen zur Darstellung der elektronischen Dichte trugen Prof. Jürg Hutter und von Dr. Mathias Krack (Uni Zürich, ETH

Zürich, Campus Lugano) vor. Quickstep/CP2K³ ist ein moderner paralleler DFT-Code, dessen Implementierung innovative Techniken zur Reduzierung numerischer Probleme nutzt. Eine beeindruckende Demonstration der Möglichkeiten des Codes auf einer Cray XT3 ist in Abb. 2 dargestellt.

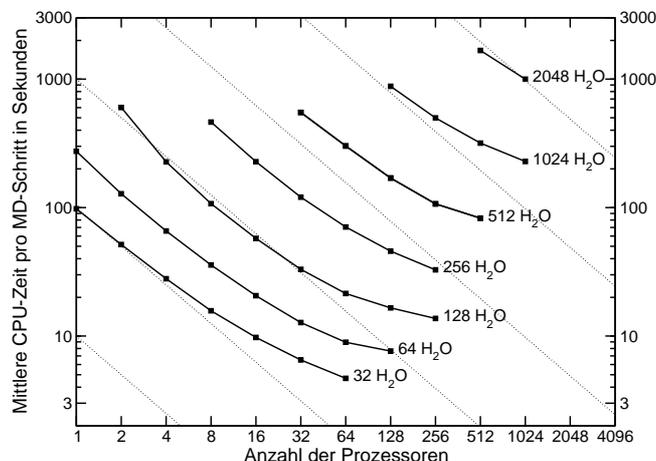


Abbildung 2: Skalierung von CP2K/Quickstep³ auf der Cray XT3 für Wasser bei 300 K und 1 bar. Die Zahl der kontrahierten Gaußbasisfunktionen reicht von 1280 für 32 H₂O bis 81920 für 2048 H₂O in der Simulationszelle. Die aufgetragene mittlere Zeit pro Molekulardynamikschritt beinhaltet eine volle Wellenfunktionsoptimierung einschliesslich Kraftberechnung. Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Dr. Mathias Krack.

Prof. Reinhard Ahlrichs (Uni Karlsruhe) zeigte, wie moderne DFT benutzt werden kann, um Röntgenbeugungsspektren (XRD) zu interpretieren (siehe Abb. 3). In seinem Vortrag bewertete er auch die Genauigkeit verschiedener Funktionale der DFT für die Berechnung von Molekülstrukturen. Seine Empfehlung war, Strukturen mit dem gradientenkorrigierten Funktional von Becke (Austausch, 1988) und Perdew (Korrelation, 1986) zu berechnen. Diese Empfehlung gilt nicht für Energien und Eigenschaften.

Wichtige Neuheiten gab es für die theoretische Beschreibung von Festkörperstrukturen, denn diese sind nun auch mit korrelierten post-Hartree-Fock-Methoden möglich. Theorie und Anwendungen von MP2-Störungstheorie und Coupled-Cluster-Rechnungen von Festkörpern wurden von Prof. Frederick R. Manby (University of Bristol) und Prof. Martin Schütz (Uni Regensburg) gezeigt. Im von Prof. Schütz verfolgten Ansatz werden lokale Orbitale durch Wannierfunktionen dargestellt und die Vorteile der Darstellung der Elektronendichte durch Hilfsfunktionen (density fitting) ausgenutzt (siehe Abb. 4).

Fortschritte bei der Implementierung der Coupled-Cluster-Theorie erlauben die Untersuchung neuer Systemklassen. Dies wurde eindrucksvoll von Prof. Peter Pulay (University of Arkansas) und Prof. Alexander A. Auer (TU Chemnitz) gezeigt. Beispielsweise kann durch die Einführung geeigneter numerischer Schranken der Rechenaufwand wesentlich reduziert werden (Abb. 5). Wir können erwarten, dass sich der Coupled-Cluster-Theorie in naher Zukunft viele neue An-

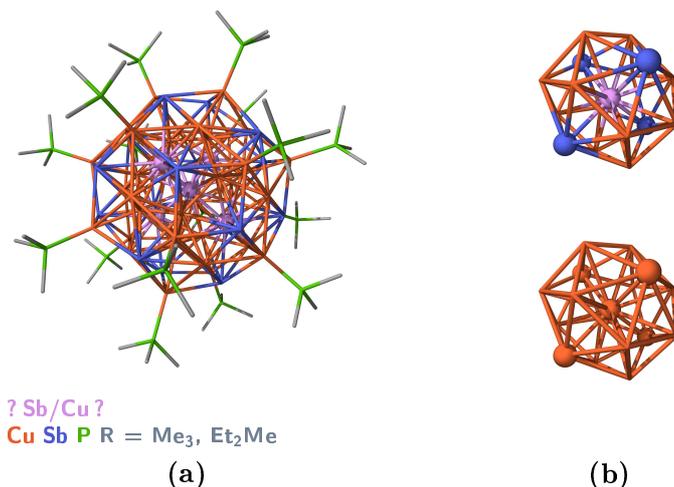


Abbildung 3: (a) Struktur des Clusters $Cu_{45}Sb_{16}(PR_3)_{16}$ ($R = Me_3, Et_2Me$); (b): oben: Der Ausschnitt des Zentrums, wie er sich zunächst nach der XRD ergab, wobei nur das Zentralatom fraglich war: Cu oder Sb. Unten: Die DFT-Rechnung ergaben dagegen den Ausschnitt, in dem alle fünf zentralen Plätze durch Cu besetzt sind. Das wurde schließlich durch das Experiment bestätigt.⁴ Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Dr. Claudia Schrodte und Prof. Reinhard Ahlrichs.

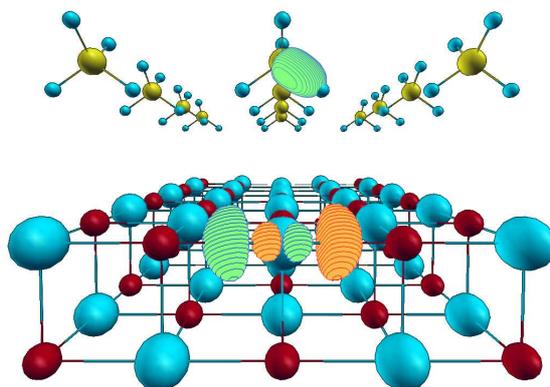


Abbildung 4: Bei der Berechnung mit dem periodischen Dichtefitting-LMP2- Programm CRYSCOR wird die Korrelation über Wechselwirkungen von Paaren von Wannierfunktionen berechnet, wie hier für das Beispiel von Methan adsorbiert auf einer MgO Oberfläche dargestellt ist. Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Dr. Denis Usvyat und Prof. Martin Schütz.

wendungsgebiete erschließen werden.

Neue Methoden der Störungstheorie zur Beschreibung der Korrelation waren Gegenstand einiger Kurzvorträge. Dr. Michael Hanrath (Uni Köln) stellte den Multi-Reference Wavefunction ansatz (MRexpT), Dr. Reinhold F. Fink (Uni Würzburg) die Retaining the Excitation degree-Störungstheorie (RE-PT) und Dr. Jiří Pittner (Tschechische Akademie der Wissen-

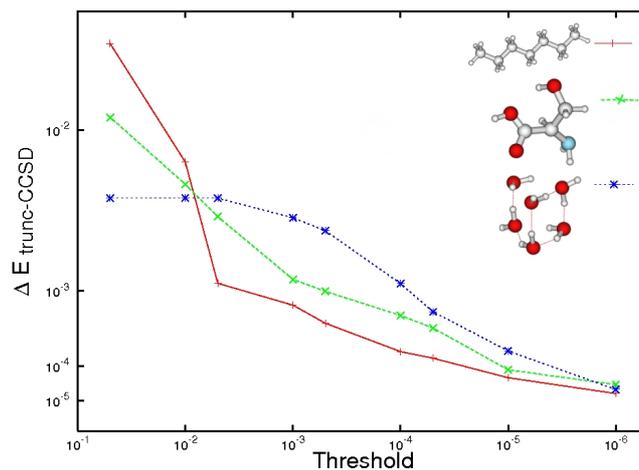


Abbildung 5: *Dynamical Thresholding Algorithms* - über einen Parameter lassen sich Genauigkeit und Rechenaufwand der CCSD-Näherung variieren (Heptan, Serin und Wassercluster / TZ Basis).⁵ Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Prof. Alexander A. Auer.

schaften, Prag) die Multi-Reference Brillouin-Wigner CCSD (MRBWCCSD)-Methode vor. Dr. Frank Jensen (Uni Odense) präsentierte Basissätze, die für die Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten optimiert wurden und Dr. Timo Fleig (Uni Düsseldorf) stellte eine voll-relativistische Coupled-Cluster-Methode vor. Der Hellmannpreis 2006 wurde Priv.-Doz. Dr. Michael Thoss (TU München) für seine richtungweisenden Beiträge zur Entwicklung semiklassischer sowie numerisch effizienter Verfahren für die Behandlung der Dynamik von vieldimensionalen molekularen Systemen verliehen.⁶⁻⁹ In der Hellmannvorlesung referierte er über die Quantendynamik komplexer molekularer Systeme (siehe Abb. 6).

Am Mittwoch wurden die Vorträge zu Fortschritten im Bereich der Quantendynamik fortgesetzt. Neue Methoden zur Beschreibung von PES durch globales Fitting und Shepherd-Kraftfelder wurden von Prof. Joel M. Bowman, Atlanta und Dr. Guntram Rauhut, Stuttgart, diskutiert. Dr. Bernd Hartke (Uni Kiel) stellte eine alternative Beschreibung der Wellenpaketdynamik vor. Prof. Uwe Manthe (Uni Bielefeld) und Dr. Mathias Nest (Uni Postdam) demonstrierten die Fortschritte des Fachgebiets durch Anwendungen auf reale Prozesse. Anwendungsbezogene Vorträge befassten sich zum großen Teil mit Photochemie. So diskutierte Prof. Hans Lischka (Uni Wien) nichtadiabatische Photodynamik in biologischen Systemen, Dr. Dage Sundholm (Uni Helsinki) referierte über das Design von leuchtenden Siliziumnanoclustern, Priv.-Doz. Dr. Lutecia Gonzales (FU Berlin) über Anwendungen der Quantenchemie in der Photomedizin (Abb. 7) und Prof. Dr. Christel M. Marian (Uni Düsseldorf/ Uni Stockholm) über photochemische Prozesse in Guanin.

In der Mitgliederversammlung der AG Theoretische Chemie wurde die Zukunft der Veranstaltung diskutiert. Die jährlich steigende Teilnehmerzahl könnte in Zukunft den Charakter der Veranstaltung ändern. Ebenso wurde die Möglichkeit erörtert, den Veranstaltungsort in Ein-

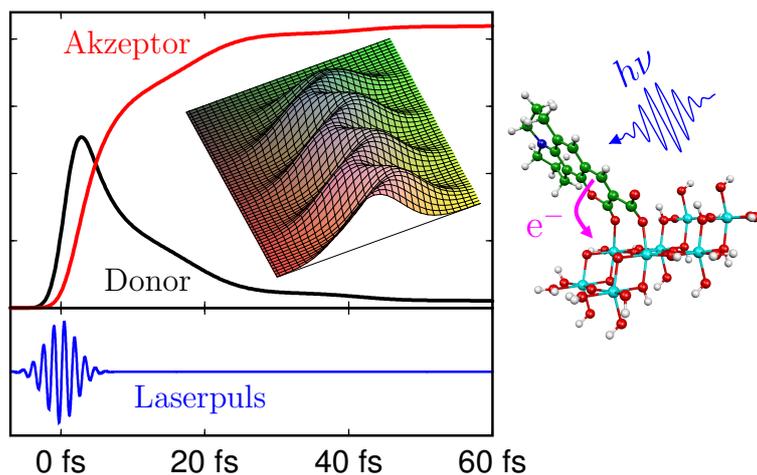


Abbildung 6: *Ultraschnelle photoinduzierte Elektronentransferdynamik im Farbstoff-Halbleiter-System Coumarin 343 - TiO₂. Gezeigt sind die Populationen der Donor- und Akzeptorzustände, das Wellenpaket einer C-C-Streckschwingung von Coumarin 343 sowie der Laserpuls.¹⁰ Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Priv.-Doz. Dr. Michael Thoss.*

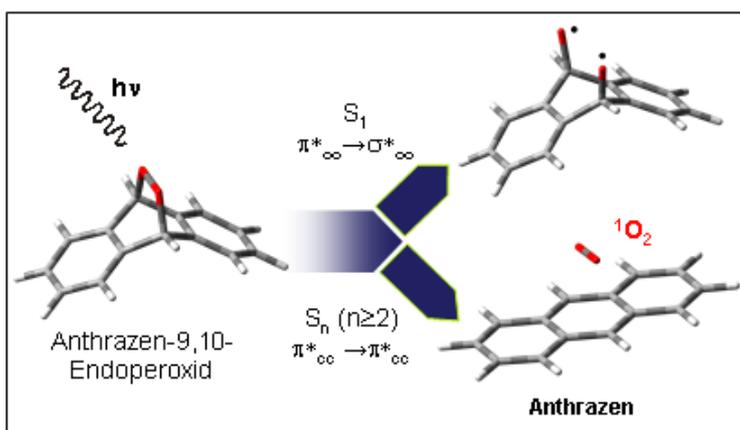


Abbildung 7: *Photoinduzierter Singulett-Sauerstoff. Anthrazenendoperoxide können Singulett-Sauerstoff erzeugen, aber nur, wenn sie in höhere als dem ersten angeregten Zustand angeregt sind. Dies wird durch hochkorrelierte MS-CASPT2//CASSCF Rechnungen bestätigt.*

zelfällen in andere Länder als Deutschland, Österreich oder die Schweiz zu legen.

Die STC 2007 wird von Prof. Michael Springborg (Uni Saarbrücken) organisiert und am 16.-20. September 2007 stattfinden.

Thomas Heine

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie

TU Dresden, D-01062 Dresden

Literatur

- [1] W. Kutzelnigg, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **2006**, im Druck.
- [2] M. Quack, Angew. Chem. Intl. Ed. **2002**, *41*, 4618; M. Quack „*Electroweak Quantum Chemistry and the Dynamics of Parity Violation in Chiral Molecules*“, in „*Modelling Molecular Structure and Reactivity in Biological Systems*“, Kevin Naidoo et al. Eds., Royal Soc. Chemistry, Cambridge **2006**, pp. 3-38.
- [3] Quickstep/CP2K sind verfügbar unter <http://cp2k.berlios.de>
- [4] R. Ahlrichs, D. Fenske, M. McPartlin, A. Rothenberger, C. Schrodtr, S. Wieber, Angew. Chem. **2005**, *44*, 3932.
- [5] A.A. Auer, M. Nooijen, J. Chem. Phys. **2006**, *125*, 024104.
- [6] M. Thoss, H. Wang, Ann. Rev. Phys. Chem. **2004**, *55*, 299.
- [7] G. Stock, M. Thoss, Adv. Chem. Phys. **2005**, *131*, 243.
- [8] H. Wang, M. Thoss, J. Chem. Phys. **2003**, *119*, 1289.
- [9] H. Wang, M. Thoss, J. Chem. Phys. **2006**, *124*, 034114.
- [10] I. Kondov, M. Thoss, H. Wang, J. Phys. Chem. A **2006**, *110*, 1364.

5 Mitgliederversammlung der Arbeitsgemeinschaft Theoretische Chemie

beim 42. Symposium für Theoretische Chemie in Erkner

Montag, 4. September 2006

18.00 Uhr bis 18.30 Uhr

Tagesordnung

1. Genehmigung der Tagesordnung
2. Protokoll der Mitgliederversammlung 2005 in Innsbruck
3. Zukünftige Entwicklung des Symposiums für Theoretische Chemie
4. Wahl des Vorstands
5. Bericht des Vorsitzenden
6. Bericht und Wahl des Kassenprüfers

TOP I

Die vorgeschlagene Tagesordnung wird ohne Änderung akzeptiert.

TOP II

Das Protokoll der Mitgliederversammlung 2005 war im INFO TC (November 2005) abgedruckt. Es wird ohne Änderung genehmigt.

TOP III

Das 43. Symposium für Theoretische Chemie wird von M. Springborg in Saarbrücken veranstaltet. Thema: Computational Chemistry of Large Systems: Cluster, Chains, Surfaces, Solids. Die Tagung wird auf dem Campus der Universität Saarbrücken stattfinden. Übernachtungen in nahegelegenen Hotels. Termin: 16. - 20. September 2007.

Das 44. Symposium für Theoretische Chemie wird von Anne-Marie Kelterer (Uni Graz) in Österreich organisiert. Tagungsstätte und Termin werden umgehend festgelegt werden.

Das 45. Symposium für Theoretische Chemie wird 2009 wieder in Deutschland stattfinden. Der Vorsitzende berichtet über die Schwierigkeiten, 2010 und möglicherweise auch danach, potentielle Organisatoren für das STC in der Schweiz bzw. in Österreich zu finden. Als möglicher Ausweg wird vom Vorstand vorgeschlagen, zunächst einmalig ein Symposium in Holland mit holländischer Beteiligung zu veranstalten. Die Mitgliederversammlung signalisiert breite Zustimmung, falls sich der bisherige Zyklus D, A, D, CH, D.... tatsächlich nicht fortsetzen lässt. Der Fortsetzung des STC in der bisherigen Form als Symposium der deutschsprachigen Länder wird jedoch der Vorzug gegeben.

TOP IV

Ende 2006 steht turnusmäßig die Wahl des Vorstands der AGTC an. Der derzeit amtierende Vorstand Domcke (V), Gauss (St. V), Frenking, Seifert, Werner erklärt sich bereit, erneut zu kandidieren. In der Vorstandssitzung wurden zusätzlich M. Dolg (Köln), D. Marx (Bochum) und M. Elstner (Braunschweig) nominiert. Die Mitgliederversammlung schlägt als weitere Kandidaten vor:

P. Botschwina (Göttingen)

L. Gonzales (Berlin)

H. Köppel (Heidelberg)

P. Saalfrank (Potsdam)

Die Genannten erklären ihre Bereitschaft zur Kandidatur. Die Wahl wird schriftlich durchgeführt. Die Wahlunterlagen werden im Dezember versandt.

TOP V

1. Ab 2007 ergibt sich eine Änderung des Jahresbeitrags für Doppelmitglieder von DBG und AGTC. Als Ergebnis einer Betriebsprüfung darf der AGTC-Beitrag von 13,- Euro nicht mehr vom DBG-Beitrag von 75,- Euro abgezweigt werden. Ab 2007 sind von Doppelmitgliedern 75,- Euro für die DBG und 13,- Euro für die AGTC, also 88,- Euro zu bezahlen.
2. 2006 gab es nur wenige Nominierungen für den Hellmann-Preis. Der Vorsitzende appelliert an alle Arbeitsgruppen-Leiter, entsprechend qualifizierte Nachwuchswissenschaftler(innen) im nächsten Jahr zu nominieren.
3. Die Zahl der Mitglieder der AGTC ist derzeit 201 und wächst nur langsam. Der Vorsitzende appelliert vor allem an die jüngeren Teilnehmer, der AGTC beizutreten (Jahresbeitrag 13,- Euro). Auch Wissenschaftler aus der Schweiz und aus Österreich sind als Mitglieder herzlich willkommen.
4. Ab April 2007 wird die Zusammenstellung des Info TC von der Arbeitsgruppe Wim Kopper an der Uni Karlsruhe übernommen.

TOP VI

1. Der Kassenstand des AGTC-Kontos zum 31. 12. 2005 ist 10.921,73 Euro. Einnahmen: 2.561,- Euro aus Mitgliedsbeiträgen. Ausgaben: 58,- Euro für EDV/Internet. Die Kassenprüfung wurde in bewährter Weise von F. Mark (Mülheim) durchgeführt.
2. Das Guthaben des Hellmann-Fonds beträgt 27.660,25 Euro zum 31. 12. 2005. Einnahmen aus Spenden: 2.400,- Euro. Einnahmen aus Zinsen: 1.502,48 Euro. Ausgaben: (Preisgeld plus Reisekosten des Preisträgers): 900,- Euro.

3. Die Kassenprüfung hat die Abschlüsse 2005 des Kontos der AGTC und des Hellmann-Fonds ohne Einwände bestätigt.

Die Mitgliederversammlung dankt F. Mark für die sorgfältige Arbeit als Kassenprüfer. Herr Mark wird einstimmig als Kassenprüfer für 2006 wiedergewählt.

Gez. W. Domcke

6 Arbeitsgruppen stellen sich vor

6.1 Theoretische Chemie an der Universität Regensburg

An der Universität Regensburg wurde bereits Anfang der siebziger Jahre eine C3-Professur für theoretische Chemie eingerichtet, die zuerst von Prof. E. Otto Steinborn, und nach dessen Emeritierung von 2000-2003 von Prof. Peter Saalfrank besetzt wurde. Die Nachfolge von Peter Saalfrank habe ich 2004 angetreten. Die theoretische Chemie ist Teil des Instituts für physikalische und theoretische Chemie und organisatorisch dem Lehrstuhl für physikalische Chemie (Spektroskopie) zugeordnet, dem Prof. Bernhard Dick vorsteht. Neben der C3-Professur für theoretische Chemie gibt es eine weitere C3-Professur mit theoretischer Ausrichtung, die von Professor Hartmut Krienke besetzt ist, der sich mit der Theorie von Flüssigkeiten und Lösungen auseinandersetzt. Letztere Stelle ist mehr in der physikalischen Chemie verankert und nicht direkt in die Lehre der theoretischen Chemie mit einbezogen. Der Forschungsschwerpunkt meiner Arbeitsgruppe liegt in der Entwicklung und Anwendung von lokalen korrelierten *ab initio* Verfahren zur Berechnung der Elektronenstruktur in ausgedehnten Molekül- und periodischen Systemen. Gegenwärtig umfasst die Gruppe einen Postdoc (Denis Usvyat), zwei Doktoranden (Keyarash Sadeghian, Danylo Kats), einen Diplomanden (Dominik Schemmel) und einen Techniker (Klaus Ziereis), der für die Computersysteme zuständig ist.

Ein derzeit wichtiges Aktionsfeld ist die Weiterentwicklung der lokalen Elektronenkorrelationsmethoden, die in das Programmpaket MOLPRO integriert sind. Bei lokalen Korrelationsmethoden werden nichtorthogonale lokale Orbitale als Basis verwendet, die es ermöglichen, die Kurzreichweitigkeit dynamischer Korrelationseffekte auszunutzen und Algorithmen zu entwerfen, deren Rechenaufwand niedrig oder gar linear mit der Molekülgröße skalieren. Insbesondere sind hier Methoden zur Berechnung von Eigenschaften elektronisch angeregter Zustände von Interesse. Kürzlich wurde in Regensburg eine lokale zeitabhängige Coupled Cluster CC2 (linear Response) Methode entwickelt, die es ermöglicht, elektronisch angeregte Zustände von Molekülen mit mehr als hundert Atomen zu behandeln. Impetus für diese Initiative war das in Regensburg ansässige Graduiertenkolleg GRK 640 (sensorische Photorezeptoren in natürlichen und künstlichen Systemen), wo elektronisch angeregte Zustände mit Ladungstransfercharakter bei ausgedehnten Molekülsystemen eine zentrale Rolle spielen.

Ein zweites wichtiges Projekt ist die Entwicklung lokaler Korrelationsverfahren für periodische Systeme, d.h. Oberflächen, Oberflächenadsorbate und nichtleitende Kristalle. Dies geschieht in enger Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Cesare Pisani in Turin (CRYSCOR Projekt). Ein effizientes lokales MP2 Programm, das vom Programm CRYSTAL erzeugte Wannierfunktionen zur Berechnung der Korrelationsenergie verwendet und neben Translations- auch Punktgruppensymmetrie ausnutzt, wurde in den letzten Jahren entwickelt. Ein angepeiltes Anwendungsgebiet für diese Methoden liegt in der theoretischen

Charakterisierung von schwach gebundenen Ammoniakatkrystallen, die von Prof. Nikolaus Korber in Regensburg synthetisiert und untersucht werden.

Beide oben skizzierten Projekte werden im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1145 von der DFG gefördert. Ein wichtiges Thema sind auch intermolekulare Wechselwirkungen und molekulare Cluster, insbesondere Strukturen und Schwingungsspektroskopie solcher Systeme. Da DFT schwach wechselwirkende Systeme nicht oder nur unzulänglich beschreiben kann, ist dies ein natürliches und attraktives Anwendungsfeld für lokale Korrelationsmethoden. Desweiteren ist die Gruppe über ein Anwendungsprojekt am GRK 640 beteiligt. Dabei wird das photophysikalische Verhalten von künstlichen Farbstoff Di- und Triaden untersucht, die das Verhalten von natürlichen Blaulichtphotorezeptoren nachbilden.

Die Arbeitsgruppe verfügt über einen lokalen OPTERON Cluster bestehend aus 6 Dual und 3 Quadsystemen mit 8-16 GByte Arbeitsspeicher, der noch weiter ausgebaut werden wird. Desweiteren wird das Rechenzentrum der Universität bis Ende Jahr einen zentralen OPTERON Cluster anschaffen, der auch für das speziellen Anforderungsprofil der Arbeitsgruppe theoretische Chemie gut geeignet sein wird.

In Regensburg wurde bereits 2001 ein reformierter Diplomstudiengang mit sechssemestrigem Basisstudium und viersemestrigem Vertiefungsstudium eingeführt, der seit WS 2005/2006 ohne gravierende Änderungen auf Bachelor/Master umgestellt werden konnte. Die theoretische Chemie ist mit einem Wahlpflichtfachmodul (10CP) an der Bachelorausbildung beteiligt, bestehend aus zwei Vorlesungen und einem Kurspraktikum. In diesem Modul werden gängige quantenchemische Methoden vorgestellt und angewandt, die Einführung in die Quantenmechanik erfolgt bereits im dritten Semester als Pflichtfach im Rahmen der physikalischen Chemie. Im allgemeinen Masterstudiengang ist theoretische Chemie als erstes (20CP) und zweites (15CP) Nebenfach wählbar. So fokussiert beispielsweise die Kombination physikalische Chemie, theoretische Chemie und "Science Informatics" auf die physikalisch-theoretische Fachrichtung. Das Modul theoretische Chemie besteht aus zwei Vorlesungen, einem Kurspraktikum und einem Forschungspraktikum (nur erstes Nebenfach). Es beinhaltet ausgewählte fortgeschrittene Kurse zur theoretischen Chemie (Gruppentheorie, zweite Quantisierung und diagrammatische Techniken, Multireferenz- und zeitabhängige Methoden, Relativistik, Festkörpertheorie). Im Kurspraktikum wird das Erlernte dann angewandt und auch ein Programmierkurs absolviert, der auf die Implementierung grundlegender numerischer Algorithmen abzielt, die für die Chemie relevant sind. Im Forschungspraktikum wird der Praktikant in ein aktuelles Forschungsgebiet der Arbeitsgruppe mit einbezogen.

Für weitere Informationen zur theoretischen Chemie in Regensburg verweise ich auf **www-schuetz.chemie.uni-regensburg.de**.

Martin Schütz, 22. November 2006, Regensburg

6.2 Theoretische Chemie an der Universität Potsdam

Der Lehrstuhl für Theoretische Chemie an der Universität Potsdam existiert seit 1993 und ist damit, wie die ganze Universität relativ jung. Heute zählt die Einrichtung, 1991 aus einer Pädagogischen Hochschule hervorgegangen, über 17000 Studenten und ist eine aktiver Posten in der Berlin-Potsdamer Forschungslandschaft. Der erste Lehrstuhlinhaber war Prof. Lutz Zülicke, der – beileibe nicht nur – als Autor der ersten beiden Bände und Herausgeber des fünfbandigen Standardwerks “Quantenchemie – ein Lehrgang” bekannt ist, und der als Emeritus wirkt. Seit 2003 wird die C4-Proessur für Theoretische Chemie von Peter Saalfrank begleitet, der von London über Regensburg nach Potsdam wechselte.

Der Arbeitsgruppe Theoretische Chemie an der Universität Potsdam gehören derzeit (Ende Oktober 2006) neben den bereits Genannten zwei Habilitanden, Dr. Tillmann Klamroth und Dr. Mathias Nest, an. Ferner arbeiten zwei langjährige Wissenschaftliche Mitarbeiter am Institut, Dr. Reinhard Vetter (Quantenchemie) und Dr. Christian Zuhrt (Quantendynamik), ebenso wie Dr. Dominik Kröner, der seine eigene Stelle aus einem DFG-Projekt finanziert. Hinzu kommen aktuell zwei Postdocs, sechs Doktoranden, zwei Diplomanden, eine wechselnde Anzahl von Studentischen Hilfskräften, sowie Prof. Rig Hernandez (Georgia Tech, Atlanta) als Gastprofessor. Die Finanzierung der Mitarbeiter erfolgt überwiegend aus Drittmitteln – neben drei DFG-Einzelprojekten arbeitet die Gruppe zur Zeit in zwei Sonderforschungsbereichen (SFB 450, *Analyse und Steuerung ultraschneller Reaktionen* und SFB 658, *Elementarprozesse in molekularen Schaltern an Oberflächen*, beide FU Berlin) und zwei Schwerpunktprogrammen (SPP 1145 und SPP 1093) mit. Die Gruppe verfügt über einen Opteron-Cluster, der kontinuierlich ausgebaut wird.

Die Arbeitsgebiete der Gruppe lassen sich grob wie folgt einteilen:

- ❶ Stationäre Quantenchemie und Photophysik;
- ❷ Elektronendynamik;
- ❸ Reaktionsdynamik an Oberflächen und in komplexen Systemen.

In allen Bereichen wird mit unterschiedlicher Wichtung sowohl Anwendung als auch Methodenentwicklung betrieben. Die **stationäre Quantenchemie und Photophysik** ist am stärksten anwendungsorientiert und wird mit Standardmethoden und meist kommerziellen Programmen bearbeitet, z.B. GAUSSIAN, MOLPRO und TURBOMOLE für Molekülrechnungen, sowie CASTEP und DACAPO für periodische Festkörperrechnungen. Dabei sind Grundzustandseigenschaften molekularer Systeme oder von Festkörpern ebenso von Interesse, wie angeregte Zustände für die Photophysik und Spektroskopie.

Beispiele molekularer Systeme / Fragestellungen sind die Behandlung molekularer Schalter (substituierte Azobenzole) mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (J. Phys. Chem. B **110**, 16337 (2006)), die Berechnung angeregter Zustände kleiner Moleküle wie OBrO mit Multi-Referenz-CI-Verfahren (J. Phys. Chem. A **107**, 1405 (2003)), sowie die Interpretation von UV/vis-Spektren biologisch relevanter Moleküle wie Phototropin (Photochem.

Photobiol. **77**, 101 (2003)). Bei den periodischen Systemen interessieren wir uns z.B. für Quanten-Size-Effekte in Metallfilmen (Phys. Rev. B **63**, 235405 (2001)), sowie für die Adsorption von Wasser auf Metalloberflächen (Phys. Rev. B **71**, 155414 (2005)) – hierzu wird die Dichtefunktionaltheorie in Kombination mit Plane-Wave-Basen und Pseudopotentialen verwandt. Halbempirische Verfahren wie die DIM-Methode (Diatomics in Molecules) kommen zur Strukturvorhersage komplexer Molekül-Edelgascluster wie $\text{Ar}_n\text{HCl}^{(+)}$ zum Einsatz (Eur. Phys. J. D **33**, 421 (2005)). Semiempirische Verfahren wurden auch für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit von Einzelmolekülen benutzt (Chem. Phys. Lett. **386**, 17 (2004)).

Das Arbeitsgebiet **Elektronendynamik** ist das jüngste, und wird durch spektakuläre Experimente zur so genannten Attosekundenphysik (1 Attosekunde = 10^{-18} s) befördert. Das Ziel ist es hier, mit Hilfe *explizit zeitabhängiger* Elektronenstrukturmethoden die ultraschnelle Dynamik der Elektronen eines Moleküls z.B. nach Anregung mit einem sehr kurzen, intensiven Laserpuls zu beschreiben und ggf. durch “pulse shaping” aktiv zu kontrollieren. Wir bewegen uns hier auf Zeitskalen, auf denen die Kernbewegung (noch) keine Rolle spielt. Dieses Gebiet wird v.a. von den beiden Habilitanden, Herrn Klamroth und Herrn Nest, freilich mit unterschiedlichen Methoden vorangetrieben. Herr Klamroth verwendet zeitabhängige CI-Methoden, insbesondere TD-CIS (Time-Dependent CI, Singles), in der die CI-Entwicklungskoeffizienten explizit zeitabhängig, die Configuration State Functions zeitunabhängig sind (Phys. Rev. B **68**, 245421 (2003)). Mathias Nest arbeitet mit der MCTDHF (Multi-Configuration Time-Dependent Hartree-Fock) Methode, wo Koeffizienten und CSFs explizit zeitabhängig sind (J. Chem. Phys. **122**, 124102 (2005)). Das Verfahren stellt eine Erweiterung der aus der Kerndynamik bekannten MCTDH (Multi-Configuration Time-Dependent Hartree) Methode auf Fermionen dar.

Beide Methoden wurden zunächst auf eindimensionale Modellprobleme unter Verwendung des Jellium-Modells angewandt, wobei mit einer Gitterbasis gearbeitet wurde um auch (Zweiphotonen-) Photoemissionsprobleme, d.h. ungebundene Elektronendynamik beschreiben zu können (Phys. Rev. A **72**, 012710 (2005)). Das TD-CIS Verfahren ist mit einer AO-Basis problemlos auch auf die gebundene Elektronendynamik in “echten” Molekülen anwendbar, wobei z.B. die zustandsselektive Laseranregung von LiCN (J. Chem. Phys. **123**, 074105 (2005)), aber auch komplexeren Molekülen (J. Chem. Phys. **124**, 144310 (2006)) mit ultrakurzen, optimierten Laserpulsen gelingt. Das MCTDHF Verfahren wird derzeit ebenfalls auf dreidimensionale Systeme erweitert; außerdem wird der Formalismus für elektronische Dichtematrizen entwickelt, was langfristig u.a. die Behandlung offener Elektronensysteme (welche Energie- und Phasenrelaxation ausgesetzt sind) erlauben soll. Mit der Dichtematrixtheorie offener Quantensysteme wurde bereits die Dynamik *einzelner* Elektronen, z.B. während der laserpulsinduzierten Emission von Metalloberflächen, beschrieben (Isr. J. Chem. **45**, 205 (2005)).

Die **Reaktionsdynamik an Oberflächen und in komplexen molekularen Systemen**

ist das in den letzten Jahren in unserer Arbeitsgruppe am intensivsten bearbeitete Gebiet. Allgemein handelt es sich hier um dynamische Probleme, oft vom "System-Bad" Typ und mit Laserantrieb, die entweder mit Hilfe der zeitabhängigen Kern-Schrödingergleichung oder innerhalb der Dichtematrixtheorie offener Quantensysteme in Form von Liouville-von Neumann Gleichungen angegangen werden (siehe z.B. J. Chem. Phys. **113**, 8753 (2000); Chem. Phys. Lett. **379**, 113 (2003)). Letztere werden direkt durch Matrixpropagation oder durch stochastische Wellenpaketmethoden gelöst und benötigen Energie- und Phasenrelaxationsraten, die störungstheoretisch oder modellhaft gewonnen werden. Bei der Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung fällt diese Notwendigkeit weg, allerdings ist man auch hier auf Näherungen angewiesen um hinreichend viele (Umgebungs-) Freiheitsgrade behandeln zu können. In der Arbeitsgruppe werden hierzu aktuell die erwähnte MCTDH Methode der Heidelberger Gruppe um L. Cederbaum und H.-D. Meyer, Varianten von MCTDH für große Systeme (J. Chem. Phys. **119**, 5364 (2003)), oder TDSCF (Time-Dependent Self Consistent Field) verwendet (J. Chem. Phys. **112**, 10571 (2000)).

Beispiele für Anwendungen sind die Vibrationsrelaxation von Adsorbaten an Oberflächen durch Vibration-Phonon-Kopplung (J. Chem. Phys. **124**, 034710 (2006)) oder Vibration-Elektron-Kopplung (J. Chem. Phys. **124**, 234706 (2006)), sowie die gezielte Anregung solcher Schwingungen durch optimal geformte Infrarot-Laserpulse. Ferner arbeiten wir zur inelastischen Molekül-Oberflächen-Streuung (J. Chem. Phys. **108**, 4226 (1998)), sowie zur Photodesorption von Molekülen von Metalloberflächen und deren Kontrolle – z.B. durch Mikrostrukturierung oder durch IR-Voranregung (siehe z.B. J. Chem. Phys. **116**, 7189 (2002); Phys. Rev. B **69**, 235405 (2004); Phys. Rev. B **72**, 205407 (2006); J. Phys.: Condens. Matter **18**, S1425 (2006)). Photodesorption ist elektronisch nichtadiabatisch, ebenso wie verwandte Reaktionen wie STM- (Scanning Tunneling Microscope) induzierter lateraler Atomtransfer (Phys. Rev. B **67**, 235411 (2003)), oder die elektronenstimulierte Desorption (J. Chem. Phys. **117**, 4489 (2002)).

Es sei noch erwähnt, dass die Theoretische Chemie in Potsdam sehr gut in der Studienordnung verankert ist. Im Diplomstudiengang Chemie gibt es neben drei Pflichtveranstaltungen (TC I: Grundlagen, TC II: Quantenchemie und Computerchemie (mit Praktikum), TC III: Spektroskopie und Dynamik) eine Reihe von Spezialveranstaltungen, von der Gruppentheorie bis zur Quantendynamik offener Systeme. Ab WS 2006/2007 werden Bachelor und Master angeboten – für beide ist eine relativ umfangreiche Ausbildung in Theoretischer Chemie verpflichtend.

Wer neugierig geworden ist, mag unter <http://tcb16.chem.uni-potsdam.de/> weiter fündig werden.

6.3 Theoretische Organische Chemie an der Universität Duisburg-Essen

Die Arbeitsgruppe Theoretische Organische Chemie an der Anfang 2003 fusionierten Universität Duisburg-Essen wurde im Wintersemester 2002/03 noch als Teil der Organischen Chemie der Universität-GH Essen durch Umwidmung einer C3-Professur aus dem Fachhochschulbereich eingerichtet. In der Physikalischen Chemie befaßt sich die Arbeitsgruppe von Volker Buß mit Quantenchemie und CD-Spektroskopie, ferner soll im Fachbereich Chemie in Kürze eine W3-Professur für Theoretische Chemie mit dem Fokus auf dynamischen und komplexen Systemen besetzt werden.

In der Theoretischen Organischen Chemie forschen und lehren unter meiner Leitung zur Zeit zwei Doktorandinnen, ein Doktorand und zwei Post-Doktoranden. Dabei liegen die Forschungsschwerpunkte in der Entwicklung quantenchemischer Verfahren zur Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen und deren Anwendung auf relevante Systeme sowie der Modellierung analytischer Wechselwirkungspotentiale. Daneben werden in Kooperation mit experimentellen Arbeitsgruppen im Hause auch quantenchemische Rechnungen verschiedener Art durchgeführt, die beispielsweise von der Berechnung elektronischer Anregungsspektren polyaromatischer Systeme (mit F.-G. Klärner) über Geometrieoptimierungen größerer Calcium-organischer Verbindungen, gefolgt von einer Analyse der Bindungsverhältnisse (mit S. Harder), bis hin zum Studium von Katalasemimetika (mit R. Sustmann) reichen.

Im Zentrum unserer Arbeiten zu intermolekularen Wechselwirkungen steht eine selbstentwickelte Kombination aus Dichtefunktionaltheorie und symmetrieadaptierter Störungstheorie (DFT-SAPT). Diese ermöglicht es, die Gesamtwechselwirkungsenergie explizit als Summe von elektrostatischen, Induktions-, Dispersions- und Austauschbeiträgen zu berechnen, wobei letztere durch zwischenmolekularen Elektronenaustausch entstehen. Dabei wird nicht auf Multipolentwicklungen zurückgegriffen, da diese nur für größere intermolekulare Abstände sinnvoll sind. DFT-SAPT benutzt eine von B. Jeziorski, K. Szalewicz und Mitarbeitern zunächst für many-body Elektronenkorrelationsverfahren entwickelte Variante der symmetrieadaptierten Störungstheorie (SAPT) zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Monomeren. Hierin werden nun die benötigten Dichten, Dichtematrizen und (dynamischen) Responseeigenschaften der Monomere durch entsprechende Größen der (zeitabhängigen) Dichtefunktionaltheorie ersetzt. Dies führt einerseits zu deutlichen Effizienzsteigerungen, hat andererseits aber auch zur Konsequenz, daß die Austauschbeiträge damit nicht mehr potentiell exakt zu berechnen sind. Dies hat sich allerdings in Benchmarkrechnungen als unwesentliche Einschränkung erwiesen. Beim Vergleich mit supermolekularen Methoden zeigt sich, daß DFT-SAPT mit CCSD(T) vergleichbare Resultate liefert, wenn geeignete Austausch-Korrelationspotentiale verwendet werden, wobei es formal besser skaliert, nämlich mit \mathcal{N}^6 statt \mathcal{N}^7 . In einer Kooperation mit M. Schütz (Regensburg) konnte die Effizienz der Methode durch Einführung von density-fitting-Näherungen soweit gesteigert werden (formal \mathcal{N}^5), daß mit DFT-SAPT Berechnungen mit etwa 2000 Basis-

funktionen und 140 Elektronen auf einer Workstation möglich sind. Die konventionelle und die density-fitting Implementierung stehen im Molpro 2006 zur Verfügung.

Bei den in der Arbeitsgruppe mit DFT-SAPT untersuchten Systemen handelt es sich überwiegend um solche mit CH- π - und π - π -Wechselwirkungen wie Dimere aus Acetylen und (Hetero)aromaten sowie um DNA-Basenpaare. Für derartige Systeme versagt beispielsweise supermolekulare Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung. Die Arbeiten zu Acetylen-(Hetero)aromaten geschehen im Rahmen der DFG-Forschergruppe 618, in der wir mit den Arbeitsgruppen von W. Sander, D. Marx, N. Doltsinis, M. Havenith-Newen (alle Bochum), R. Boese (Duisburg-Essen) und K. Kleinermanns (Düsseldorf) kooperieren, um mit präzisen experimentellen und theoretischen Methoden die Aggregation kleiner Moleküle besser zu verstehen. Mit diesem Ziel nehmen wir auch supermolekulare Rechnungen auf MP2- und CCSD(T)-Niveau für etwas größere Cluster vor, um beispielsweise zum Verständnis der grundlegenden Baueinheiten der Kristallstruktur von Kokristallen wie dem 1:1 Acetylen-Ammoniak-Kokristall beizutragen. Gegenwärtig arbeiten wir im Arbeitskreis auch an einer Erweiterung von DFT-SAPT auf die bei solchen Clustern auftretenden Mehrkörperwechselwirkungen. Die Eliminierung der sogenannten S^2 -Näherung für die Austauschbeiträge zweiter Ordnung stellt den ersten abgeschlossenen Schritt dazu dar. Dies ermöglicht es, die bei Mehrkörperwechselwirkungen teilweise als führende Terme auftretenden Beiträge höherer als zweiter Ordnung in den Überlappungsintegralen auf einem kohärenten Niveau zu erfassen.

Die analytische Darstellung berechneter Potentialenergiehyperflächen für wechselwirkende Moleküle ist ebenfalls ein wichtiger Aspekt unserer Arbeit. Analytische Modellpotentiale sind von Bedeutung für die Berechnung von Vibrations-Rotations-Tunnelspektren von van-der-Waals-Komplexen sowie als Vorstufe oder zu direktem Gebrauch in intermolekularen Kraftfeldern, z.B. für Molekulardynamik-Simulationen. Das Finden geeigneter analytischer Ausdrücke und deren Parametrisierung sind leider keineswegs triviale Probleme. Für das Wasser-Dimer konnten wir kürzlich dennoch ein Wechselwirkungspotential anpassen, welches SAPT-Einzelbeiträge zur Wechselwirkungsenergie mit guter Qualität darstellt und auch gut mit CCSD(T)-Ergebnissen korreliert. Dessen analytische Form ist allerdings recht kompliziert und schlecht zum Einsatz in MD-Simulationen geeignet. Deswegen begnügen wir uns in Fällen wie dem des Acetylen-Benzol-Dimers mit einfacheren, größtenteils an den Gesamtwechselwirkungsenergien angepaßten Modellpotentialen.

Im bisherigen Diplomstudiengang Chemie war die Theoretische Chemie lediglich indirekt durch eine Quantenmechanik-Vorlesung im Rahmen der Pflichtveranstaltungen der Physikalischen Chemie vertreten. Neben dieser Vorlesung und Wahlveranstaltungen in der Theoretischen Chemie für Fortgeschrittene hält die Theoretische Organische Chemie zur Zeit vor allem Vorlesungen, Übungen und Praktika der Allgemeinen Chemie für Nebenfächler (Mediziner, Medizinische Biologen, Biologen) ab. Im Rahmen der im Wintersemester 05/06 erfolgten Einführung der Bachelor und Master-Chemiestudiengänge wurden die Ausbil-

dungsmöglichkeiten in Theoretischer Chemie stark erweitert: Im Bachelor-Studiengang gibt es eine zweistündige Vorlesung „Theoretische Chemie I“, die zusammen mit entsprechenden Übungen ein Pflichtmodul des 4. Semesters bildet, welches mit einer Klausur abgeschlossen wird. Ferner haben die Studenten im 6. Semester die Möglichkeit, eine Vorlesung „Theoretische Chemie II“ mit Übungen und Abschlußprüfung als Wahlpflichtmodul zu besuchen. Im Master-Studiengang Chemie haben die Studenten insgesamt vier große Pflichtblöcke, die aus einer von Übungen begleiteten Vorlesung und von Seminaren begleiteten Praktika bestehen. Drei dieser Praktika müssen aus den Bereichen der anorganischen, organischen, technischen und physikalischen Chemie gewählt werden. Als viertes kann Theoretische Chemie neben fünf weiteren Fächern gewählt werden. Daneben gibt es selbstverständlich die Möglichkeit, Wahl-Vorlesungen aus dem Bereich der Theoretischen Chemie zu belegen sowie ein als Forschungspraktikum gestaltetes Vertiefungspraktikum (15 SWS) und/oder die Master-Arbeit im Bereich der Theorie zu absolvieren.

Weitere Informationen zu unserer Arbeitsgruppe sowie zur Ausbildung im Fachbereich Chemie der Universität Duisburg-Essen finden Sie unter:

http://www.uni-due.de/chemie/ak_jansen/

http://www.uni-due.de/chemie/chemie_studieren.shtml

Georg Jansen, Essen (georg.jansen@uni-due.de)