

August 2014

Information THEORETISCHE CHEMIE

Leitartikel

**Quantendynamik mit
MCTDH**

Arbeitsgruppen stellen sich vor
Theorie in Münster

Was ich mir von der Theorie
wünsche...



EDITORIAL

Liebe Freundinnen und Freunde der Theoretischen Chemie,

Wenn Sie diese Zeilen lesen, haben wir schon die zweite Ausgabe der INFORMATION THEORETISCHEN CHEMIE gestaltet, wenn auch, wie wir zugeben müssen, etwas zu spät. Wir hoffen, dass uns die Leser nicht allzu böse sind und wir wären natürlich bereit Konsequenzen wie „Ihr dürft das jetzt nicht noch mal machen!“ zähneknirschend zu erdulden. Die Gründe, warum die Verspätung entstand sind vielfältig und liegen insbesondere an dem, der das Editorial schreibt, dessen Namen wir aber nicht verraten.

Es lag, wir müssen es zugeben, nicht an den Zusendungen. Es ist uns wieder gelungen, eine Zusendung zu der neuen Rubrik „Was ich mir von der Theorie wünsche“ zu ergattern. Hierfür danken wir unserem Kollegen Lambert. Besonders gefreut haben wir uns auch über den Beitrag von Hans-Dieter Meyer über Quantendynamik mit MCTDH. Auch hierfür ganz herzlichen Dank! Ebenfalls pünktlich erhalten haben wir Berichte zur Rubrik „Arbeitsgruppen stellen sich vor“. Diesmal wird die Theoretische Chemie in Münster beschrieben. Mit Fragestellungen der Theoretischen Chemie beschäftigen sich in Münster der AK Neugebauer, die Nachwuchsgruppe von Herrn Waller und der Arbeitskreis von Herrn Doltsinis. Letzterer

gehört zwar formal zur Physik, aber unserer Meinung nach sollte bei unserer Arbeit das Fachliche und nicht das Verwaltungstechnische im Vordergrund stehen. Nicht unerwähnt werden soll Herr Prof. Helfrich, der wie immer sehr zuverlässig neueste Informationen über anstehende Tagungen zugeschickt hat.

Wenig Resonanz erhielten wir auf unseren Vorstoß zur Etablierung einer Rubrik „Nachwuchsgruppen stellen sich vor“. Bisläng möchte sich kaum eine(r) vorstellen. Entweder ist die Idee nicht gut oder die Zielgruppen haben das vergangene Heft nicht (gründlich) gelesen. Wir würden uns natürlich freuen, wenn es hier (mehr) Einsendungen gäbe. Bei Diskussionen zu diesem Thema gab es eigentlich nur sehr positives Feedback, aber diese Diskussion zogen keine Zusendungen nach sich.

Wie dem auch sei, wir aus Würzburg werden weiterhin alles geben und geloben auch größere Pünktlichkeit (falls wir mit einem blauen Auge davon kommen und die nächste Ausgabe noch machen dürfen).

Würzburg, August 2014

Eure Würzburger InfoTC Redaktion

INHALT

Quantendynamik mit MCTDH	4
Theoretische Chemie an der Universität Münster	7
Arbeitsgruppen stellen sich vor:	
Arbeitskreis Neugebauer	9
Nachwuchsgruppe Waller	13
Arbeitsgruppe Doltsinis	15
Was ich mir von der Theorie wünsche...	18
Tagungen	21
Klatsch und Tratsch	22

QUANTENDYNAMIK MIT MCTDH

Hans-Dieter Meyer

KONTAKT

Prof. Dr. Hans-Dieter Meyer
 Institut für physikalische Chemie
 Universität Heidelberg
 Im Neuenheimer Feld 229
 69120 Heidelberg

www.pci.uni-heidelberg.de/cms/
Hans-Dieter.Meyer@pci.uni-heidelberg.de

Einleitung

Die Quantenchemie hat in den letzten 20 Jahren beträchtliche Fortschritte gemacht. Die Berechnung der Struktur und Energie großer Moleküle mit hoher Genauigkeit ist möglich geworden. Aber zum Vergleich mit dem Experiment reichen diese Daten oft nicht aus. Die quantenchemische Information muss weiterverarbeitet werden zu Spektren, Wirkungsquerschnitten, usw. Dies ist die Aufgabe der (Quanten-) Dynamik. Unter Verwendung der mit quantenchemischen Methoden berechneten Born-Oppenheimer Potential-Energie-Flächen wird die Schrödingergleichung für die Bewegung der Atomkerne gelöst. Im Gegensatz zur Quantenchemie, die praktisch immer im zeitunabhängigen Bild arbeitet, hat sich in der Dynamik der zeitabhängige Zugang bewährt. Es sei aber erwähnt, dass es gerade in den letzten Jahren beeindruckend Fortschritte bei der Berechnung von Schwingungsenergien im zeitunabhängigen Bild gegeben hat. (siehe z.B. Arbeiten von T. Carrington, G. Rauhut, O. Christiansen, JM



*Prof. Dr. Hans-Dieter Meyer
 Universität Heidelberg*

Bowman und S. Carter, W. Thiel und andere). Im Gegensatz zur Quantenchemie treten in der Quantendynamik - wegen der größeren Massen - höhere Quantenzahlen auf. Dies führt zu einer hohen Zustandsdichte. Bei großen Molekülen (für die Quantendynamik heißt das 5-10 Atome) liegen hunderte, tausende, ja manchmal sogar Millionen Eigenzustände im betrachteten Energiefenster. Dabei sind die allermeisten dieser Zustände für den betrachteten Prozess irrelevant, z.B. weil sie im Spektrum „dunkel“ sind. Hier zeigt der zeitabhängige Zugang, d.h. die Wellenpaket-Propagation, seine Stärke. Die zeitabhängige Schrödingergleichung ist ein Anfangswertproblem. Nur die Zustände, die im anfänglichen Wellenpaket vorhanden sind, spielen eine Rolle. (Eine schöne Demonstration dieses Effektes fin-

det man in unseren Arbeiten zum Zundel-Kation, H_5O_2^+). Darüber hinaus sind gemittelte Größen durch Wellenpaket-Propagation oft direkt berechenbar, während man im zeitunabhängigen Bild zunächst alle state-to-state Informationen generieren und diese dann mitteln muss.

Koordinaten

In der Quantenchemie werden fast ausschließlich kartesische Koordinaten verwendet. Für die Quantendynamik sind diese in der Regel nicht geeignet. (Ausnahme: Diffusion Monte-Carlo Rechnungen). Den kartesischen Koordinaten am nächsten kommen die Normalkoordinaten. Sie führen zu einem standardisierten kinetische Energie Operator (KEO), dem Watson-Operator. Dieser ist von vergleichsweise einfacher Gestalt, aber wegen der dort auftretenden π - π Terme (Schwingungs-Rotations-Kopplung) ist die programmtechnische Implementierung dieses KEO schwieriger als bei Verwendung kartesischer Koordinaten. (Wenn keine hohe Genauigkeit angestrebt wird, werden die π - π Terme auch gerne vernachlässigt.) Normalkoordinaten sind eine gute Wahl, solange die Auslenkungen der Atome aus ihren Ruhelagen klein bleiben. Bei größeren Auslenkungen, also bei höheren Vibrationsanregungen oder bei flexiblen Molekülen, sind krummlinige Koordinaten den geradlinigen Normalkoordinaten vorzuziehen. Mit krummlinigen Koordinaten, die auch Winkel sein können, lassen sich die natürlichen Bewegungen der Moleküle viel besser abbilden. Dies führt zu einer geringeren Korrelation und somit zu einer beschleunigten Konvergenz der quantendynamischen Rechnung. Eine geschickte Wahl der Koordinaten ist oft der Schlüssel zum Erfolg. Leider führen krummlinige Koordinaten zu einer komplizierten Form des KEO. Glücklicherweise gab es in jüngster Zeit große Fortschritte bei der computerunterstützten Generierung des KEO. (David Lauvergnat, Orsay, und Mitarbeiter. Rechenprogramme: Tnum und Tana).

Potential-Darstellung

Die Heidelberger Implementierung des MCTDH-Algorithmus verlangt eine Darstellung des Hamiltonoperators als „Summe von Produkten“, denn dies erlaubt eine effiziente Berechnung der mean-fields. Für Modell-Systeme (Vibronic-Coupling Hamiltonian, Spin-Boson, Henon-Heiles, ...) ist diese Produktstruktur in der Regel vorgegeben. MCTDH ist daher zur Behandlung solcher Probleme hervorragend geeignet. Bei der Anwendung auf realistische Fragestellungen ergeben sich zusätzliche Probleme. Der KEO ist normalerweise (z.B. bei Verwendung polysphärischer Koordinaten) in der geforderten Produktform, aber das Potential in der Regel nicht. Die Energie-Potential-Hyperfläche wird durch einen Fit einer komplizierten analytische Funktion an ab initio-Daten gewonnen. Diese Funktion wird in der Regel keine Produktstruktur aufweisen, sondern muss in eine solche transformiert werden. Dazu wurde in Heidelberg der POTFIT-Algorithmus entwickelt. POTFIT ist ein variationelles Verfahren, numerisch stabil und von kontrollierbarer Genauigkeit. POTFIT ist gitterbasiert wobei die Produktgitter nicht größer als $\sim 10^9$ Punkte sein können. Dies beschränkt POTFIT auf die Transformation von Potentialen mit 6 oder 7, in günstigen Fällen 8 Freiheitsgraden. Für höherdimensionale Systeme steht die sogenannte n-mode representation zur Verfügung. Dabei wird das Potential in eine Summe von Einteilchen-, Zweiteilchen-, ..., n-Teilchen-Operatoren entwickelt. Das n-mode representation Verfahren ist sehr einfach anzuwenden, leider aber nicht variationell und die Genauigkeit der Entwicklungen lässt sich nur sehr schlecht abschätzen. Daher versuchen wir zur Zeit, den POTFIT Algorithmus zu erweitern (Multi-Grid POTFIT, Multi-Layer POTFIT, Monte-Carlo POTFIT) um eine variationell basierte Transformation auch für größere Systeme durchführen zu können.

MCTDH

Nachdem man einen geeigneten Satz von Koordinaten gewählt und das Potential gegebenenfalls in eine Produktstruktur transformiert hat, kann man sich dem Hauptproblem zuwenden: der Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Für Systeme mit mehr als drei Atomen ist dies ein anspruchsvolles numerisches Problem und erfordert effiziente Algorithmen. In den letzten 15 Jahren hat sich dabei die Multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) Methode als ein höchst erfolgreiches Verfahren erwiesen. Ausgehend von einer primitiven Basis (meist eine Gitter-Darstellung) führt der MCTDH-Algorithmus eine zeitabhängige Basis von sogenannten single-particle functions (SPFs) ein, in denen die Wellenfunktion entwickelt wird. Die SPFs werden numerisch bestimmt, ihre Bewegungsgleichungen folgen aus einem Variationsprinzip. Zwischen dem MCTDH Algorithmus und dem quantenchemischen MCSCF-Verfahren besteht somit eine gewisse Analogie, auch wenn die Details sehr, sehr verschieden sind.

Die propagierte Wellenfunktion ist in der Regel nicht die eigentlich interessierende Größe. Oft möchte man energieaufgelöste Informationen erhalten, wie Spektren oder Wirkungsquerschnitte. Diese erhält man durch eine Fouriertransformation von Korrelationsfunktionen (Autokorrelation, Kreuzkorrelation, Flusskorrelation, etc). Der Propagation folgt also ein Analyseschritt.

Seine volle Kraft entfaltet der MCTDH-Algorithmus bei Systemen mit 9 bis 18 Freiheitsgraden (5-8 Atome). Mit erhöhtem Aufwand konnte kürzlich die Tunnelaufspaltung in Malonaldehyde (21 Freiheitsgrade) erfolgreich berechnet werden. Bei Verwendung von Modell-Hamiltonoperatoren kommt man deutlich weiter, typischer Weise bis zu ~60 Freiheitsgrade. Schon 1999 (das waren ganz andere Computer damals!) konnten wir das vibronische Anregungsspektrum vom Pyrazin unter Einschluss aller 24 Schwingungsmoden im

Rahmen eines vibronischen Kopplungsmodells berechnen. Zur Behandlung höherdimensionaler Probleme bietet sich die multi-layer (ML)-Erweiterung von MCTDH an. Der ML-MCTDH Algorithmus wurde kürzlich in das Heidelberger MCTDH-Paket implementiert. Wenn die Korrelationen zwischen den Freiheitsgraden nicht zu groß sind, kann ML-MCTDH Probleme mit hunderten von Freiheitsgraden erfolgreich lösen. Für große Systeme kann ML-MCTDH äußerst effizient sein. Dies gilt insbesondere wenn ein Modell- oder Halbmodell-Hamiltonoperator vorliegt. Unter einem Halbmodell verstehen wir z.B. System-Bad Probleme bei denen das (kleine) System realistisch beschrieben wird, d.h. mit ab initio-berechneten Potentialen, das Bad dagegen modellhaft.

Das Heidelberger MCTDH Programmpaket

Wenn Sie Interesse an MCTDH gewonnen haben, dann schauen Sie sich bitte die MCTDH-Webseite an: <http://mctdh.uni-hd.de>. Der dortige Link „Literature Downloads“ führt Sie auf eine Seite, von der Sie verschiedene MCTDH reviews und die MCTDH lecture-notes herunterladen können. Der Link ‚List of MCTDH Publications‘ führt zu einer (unvollständigen) Liste von MCTDH Publikationen. Sie können dort sehen, wie breit das Spektrum der bisherigen MCTDH-Anwendungen ist.

Das Heidelberger MCTDH-Paket ist auf Anfrage frei verfügbar. Wenn Sie das Heidelberger MCTDH-Paket benutzen möchten, schicken Sie bitte eine Email an: „Hans-Dieter.Meyer@pci.uni-heidelberg.de“.

Wir haben uns große Mühe gegeben, MCTDH benutzerfreundlich zu gestalten. Aber MCTDH ist ein komplizierter Algorithmus, und ohne sich ein wenig mit der zugrundeliegenden Theorie beschäftigt zu haben, wird man das MCTDH-Paket nicht sinnvoll nutzen können.

THEORETISCHE CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT MÜNSTER

Theorie-Arbeitskreise am Organisch-Chemischen Institut

Theoretische Chemie hat am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster eine lange Tradition. Schon 1971 wurde mit Prof. Martin Klessinger ein Theoretiker auf den Lehrstuhl für „Theoretische Organische Chemie“ am Institut berufen. Nach seinem Eintritt in den Ruhestand übernahm Prof. Stefan Grimme von 1999 bis zu seinem Wechsel an die Universität Bonn im Jahr 2011 den Lehrstuhl. Im Oktober 2012 trat Prof. Johannes Neugebauer seine Nachfolge an. Verstärkt wird die Theorie am OC-Institut durch die Nachwuchsgruppe von Dr. Mark Waller. Bis zu seiner Pensionierung zum Ende des Sommersemesters 2013 war mit Prof. Ernst-Ulrich Würthwein ein weiterer Hochschullehrer am Institut tätig, dessen Forschung zu einem erheblichen Teil im Bereich der Quantenchemie/Computerchemie lag. Die Theorie-Gruppen des OC-Instituts stehen durch die Ansiedlung in einem vorwiegend experimentell

ausgerichtetem Umfeld im direkten Kontakt mit verschiedenen synthetisch arbeitenden Gruppen. Neben der Forschung im Bereich der Methodenentwicklung kommt daher der Theorie auch eine stark vernetzende Funktion zu. Dies spiegelt sich in der starken Einbindung der Theorie-Gruppen in koordinierten Forschungsvorhaben am Fachbereich (und darüber hinaus) wieder. Hier ist besonders der SFB 858 („Synergetische Effekte in der Chemie“) zu nennen, in dem die Theoretische Chemie eine zentrale Rolle spielt. In diesem Forschungsverbund, der auch die angrenzenden Institute und den Fachbereich Physik mit einbezieht, werden die beiden Gruppenleiter (Johannes Neugebauer, Mark Waller) noch durch Dr. Christian Mück-Lichtenfeld als weiterem Teilprojektleiter verstärkt, der als akademischer Oberrat im Arbeitskreis Neugebauer tätig ist.

Center for Multiscale Theory and Computation (CMTC)

Neben dieser Vernetzung mit experimentell tä-



tigen Gruppen wurde 2013 mit dem Center for Multiscale Theory and Computation (CMTC; www.uni-muenster.de/CMTC) eine zentrale Plattform für Forschung im Bereich der Theorie und Simulation von molekularen Systemen und Festkörpern in Münster geschaffen. Hier ist die Theoretische Chemie nicht nur mit den Gruppen des OC-Institutes vertreten, sondern auch mit dem Lehrstuhl von Prof. Andreas Heuer, der im Institut für Physikalische Chemie angesiedelt ist und sich mit der Simulation der Dynamik und des Phasenverhaltens komplexer chemischer Systeme mittels (coarse-grained) Molekulardynamik und Monte-Carlo-Verfahren beschäftigt. Daneben waren maßgeblich die Arbeitsgruppen von Prof. Nikos Doltsinis (Theorie funktionaler Nanostrukturen) und Prof. Michael Rohlfing (Multiskalenmodellierung komplexer molekularer Systeme) aus dem Institut für Festkörpertheorie (Physik) an den Vorbereitungen und ersten Aktivitäten des CMTC beteiligt. Seit der Gründung im März 2013 hat sich die Zahl der beteiligten Gruppen auf mittlerweile 13 erhöht, wobei neben den Fachbereichen Chemie/Pharmazie und Physik auch Arbeitskreise aus der Mathematik und dem Max-Planck-Institut für Molekulare Biomedizin vertreten sind. Sprecher des CMTC ist derzeit Johannes Neugebauer, stellvertretender Sprecher ist Nikos Doltsinis. Zu den Aktivitäten

des CMTC gehört neben einem gemeinsamen Seminarprogramm und regelmäßigen Minisymposien auch die Ausrichtung spezialisierter Konferenzen. So fand im Oktober 2013 die vom CMTC zusammen mit dem COST-Netzwerk CODECS, vertreten durch Johannes Neugebauer und Andreas Dreuw (Heidelberg), organisierte Konferenz "Excited States and Complex Environments (ESCE2013)" in Münster statt, an der über 100 Teilnehmer aus mehr als 15 Ländern teilnahmen (www.uni-muenster.de/ESCE2013). Weitere Konferenzen z.B. zum Thema „Freie-Energie-Berechnungen“ sind derzeit in Planung. Daneben hat es sich das CMTC zum Ziel gesetzt, ein erweitertes Angebot im Bereich der Theorie-Ausbildung zu schaffen. So wurde im WS 2013/14 erstmals ein gemeinsames Vorlesungsprogramm für fortgeschrittene Master- und Promotionsstudenten der Chemie, Physik und angrenzender Gebiete angeboten, das Themen aus den Bereichen der Simulation komplexer physiko-chemischer Systeme, der ab initio Molekulardynamik, der fortgeschrittenen Elektronenstrukturmethoden und des wissenschaftlichen Programmierens umfasst.

ARBEITSGRUPPEN STELLEN SICH VOR

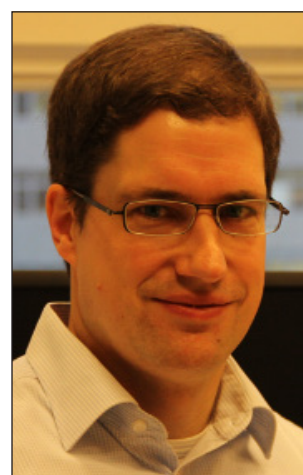
Arbeitskreis Neugebauer

KONTAKT

Prof. Dr. Johannes Neugebauer
Theoretische Organische Chemie,
Organisch-Chemisches Institut und
Center for Multiscale Theory and Computa-
tion,
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstr. 40, 48149 Münster

uni-muenster.de/Chemie.oc/neugebauer
j.neugebauer@uni-muenster.de

Kern-Arbeitsgebiete des AK Neugebauer sind die Subsystem-Dichtefunktionaltheorie und verwandte, Elektronendichte-basierte Einbettungsverfahren. Idee der Subsystem-DFT ist es, die Elektronendichte eines komplexen chemischen Systems als Summe von Fragment-Elektronendichten darzustellen, wobei jedes einzelne Fragment durch ein Kohn-Sham-artiges Referenzsystem beschrieben wird [1]. Die Subsystem-Orbitale erhält man dabei als Lösungen Kohn-Sham-artiger Gleichungen, in denen ein zusätzliches Einbettungspotential auftritt, das nur von der Elektronendichte der übrigen Teilsysteme abhängt ("frozen-density embedding", "orbital-free embedding") und somit keine System-spezifischen Parameter benötigt. Die Beiträge des AK Neugebauer in diesem Feld liegen insbesondere in der Beschreibung elektronisch angeregter Zustände basierend auf einer Subsystem-Variante der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (Subsystem-TDDFT) [2,3], in der die Dichteänderung $\delta\rho$ durch eine externe Störung

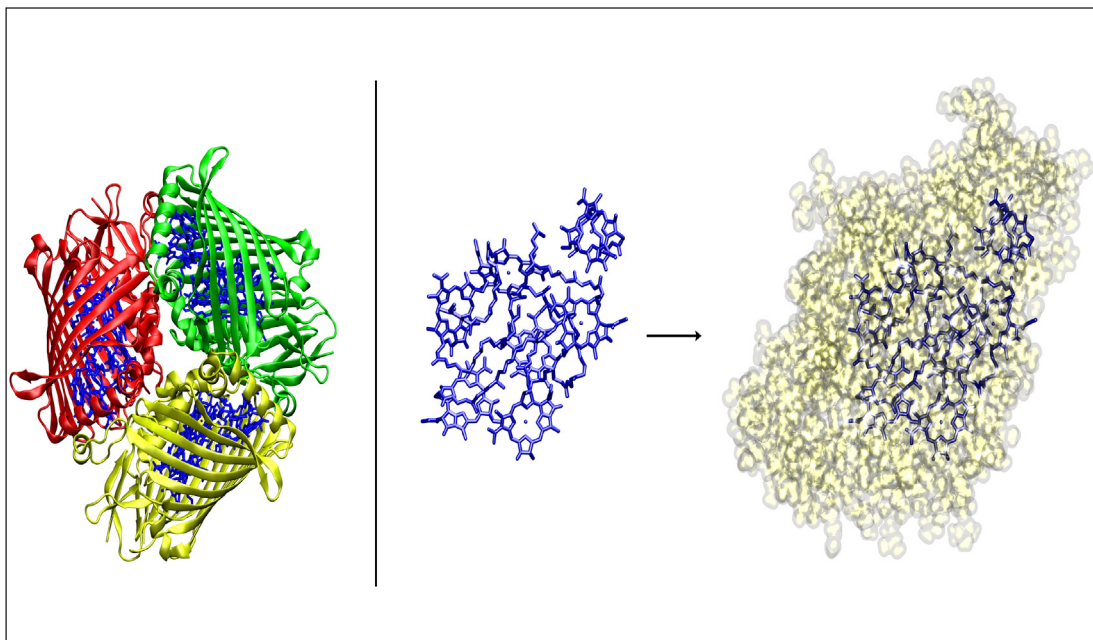


*Prof. Dr. Johannes Neugebauer
WWU Münster*

aus den Beiträgen der einzelnen Teilsystemen I zusammengesetzt wird,

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum \delta\rho_I(\mathbf{r}).$$

So kann nicht nur der Einbettungseffekt einer Umgebung auf ein einzelnes Farbstoffmolekül, sondern auch die Delokalisierung einer Anregung über die Grenzen eines Subsystems hinaus beschrieben werden. Motiviert sind diese Arbeiten zu einem großen Teil dadurch, dass sie es erlauben, angeregte Zustände in Aggregaten von Pigmenten zu studieren, wie sie in Photosynthesystemen vorkommen und die jenseits des Anwendungsbereichs von Standard-TDDFT-Verfahren liegen. In den jüngsten Arbeiten ist es dabei gelungen, auch den Einbettungseffekt eines nahezu vollständigen Proteinmodells [4] bzw. des gesamten Proteins [5] mit zu berücksichtigen (siehe Abb. 1). Eines der Ziele in diesem Bereich ist es, die Effizienz dieser Berechnungen so weit



Links: Trimer-Struktur des Fenna–Matthews–Olson-Proteins (FMO). Rechts: Bacteriochlorophyll-Netzwerk und Isoflächendarstellung der berechneten Elektronendichte des FMO (Details: siehe Ref. [5]).

zu steigern, dass sie in Kombination mit Molekulardynamik-Verfahren zur Beschreibung der Energietransferdynamik in Aggregaten gekoppelter Pigmente eingesetzt werden können.

Bei der Anwendung der Subsystem-DFT kann man sich auch zu Nutze machen, dass die auftretenden Einbettungspotentiale den Effekt einer äußeren, wenn auch nicht starren Randbedingung haben. Damit lassen sich Subsystem-DFT-Verfahren ähnlich den „constrained-DFT“-Verfahren [6] verwenden, um quasi-diabatische spin- bzw. ladungslokalisierte Zustände zu optimieren [7,8]. Auf diese Art und Weise kann die Subsystem-DFT benutzt werden, um elektronische Kopplungen für intermolekulare Ladungstransferprozesse und Charge-Transfer-Anregungen zu berechnen [9]. Zwei sehr aktive Bereiche der Subsystem- und Einbettungsverfahren, in denen auch der AK Neugebauer tätig ist, sind (i) die Kombination von DFT-basierten Einbettungspotentialen mit korrelierten Wellenfunktionsmethoden, und (ii) die Rekonstruktion „exakter“ Einbettungspo-

tentiale mittels Referenzelektronendichten. In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Claudia Filippi aus Twente haben wir erstmals praktisch Wellenfunktions/DFT-Einbettungsverfahren mit zustandsspezifischen Einbettungspotentialen benutzt, um differentielle Polarisierungseffekte auf elektronisch angeregte Zustände beschreiben zu können [10]. Diese Arbeiten, die bisher auf CASSCF- und CASPT2-Verfahren für den Wellenfunktionsteil beschränkt waren, werden gegenwärtig in Richtung weiterer, hochgenauer Verfahren für elektronische Anregungen ausgedehnt. Was den zweiten Aspekt betrifft, so konnten wir in einer Kooperationsarbeit zeigen, dass durch Rekonstruktionsverfahren selbst kovalent gebundene Fragmente mit Methoden der Subsystem-Dichtefunktionaltheorie beschrieben werden können [11]. Praktisch relevant werden solche Rekonstruktionsverfahren insbesondere durch den Einsatz in Wellenfunktions/DFT-Einbettungsmethoden.

Ein weiterer Aspekt der Forschung im AK Neuge-

bauer betrifft die Entwicklung selektiver quantenchemischer Verfahren für spektroskopische Größen sowie deren Anwendung. Für die Schwingungsspektroskopie konnten, basierend auf dem sog. Mode-Tracking-Verfahren [12], Methoden zur gezielten Berechnung von Schwingungen hoher Intensität in Resonanz-Raman-Spektren entwickelt werden [13]. Auch das Mode-Tracking-Verfahren selbst lässt sich vorteilhaft bei der Berechnung von Resonanz-Raman-Spektren einsetzen. So konnten beispielsweise neue Aussagen zum experimentell bestimmten Resonanz-Raman-Spektrum des Spheroids im photosynthetischen Reaktionszentrum von Purpurbakterien getroffen werden, indem das entsprechende (Teil-)Spektrum für das Molekül in einem expliziten Modell seiner Bindungstasche (> 500 Atome) berechnet wurde [14]. Auch für elektronische Spektren wurde im Arbeitskreis ein selektives Lösungsverfahren entwickelt, das es erlaubt, bestimmte Übergänge unabhängig von ihrer energetischen Position im Spektrum ausgehend von einer Startnäherung für den dominanten Orbitalübergang zu bestimmen [15]. Das Verfahren bietet Vorteile insbesondere bei der Berechnung von energetisch hochliegenden Anregungen von Rumpfelektronen sowie bei elektronischen Übergängen von adsorbierten Molekülen [16].

Die unter dem Lehrstuhlvorgänger Stefan Grimme erfolgreich begonnene Mitwirkung der Theorie am Sonderforschungsbereich 858 wurde nach dessen Wechsel an die Universität Bonn durch Dr. Mück-Lichtenfeld und einige Mitarbeiter fortgeführt. Seit Anfang 2014 ist der AK Neugebauer offiziell im SFB 858 vertreten, wodurch die Kooperationen zwischen Theorie und experimentell ausgerichteten Teilprojekten nahezu nahtlos fortgeführt werden konnten. Laufende Forschungskooperationen gibt es z.B. mit den Arbeitskreisen von Prof. Harald Fuchs, Prof. Armido Studer und Prof. Gerhard Erker im Bereich der Oberflächenchemie [17] sowie mit den Arbeitskreisen von

Prof. Ekkehardt Hahn, Prof. Frank Glorius und Prof. Armido Studer bei der Untersuchung der Energetik und Mechanismen katalytischer Umsetzungen [18, 19]. Dabei kommen hauptsächlich plane-wave- und dispersionskorrigierte Dichtefunktionalmethoden zum Einsatz. Ein besonderes Augenmerk der methodischen Arbeit von Dr. Mück-Lichtenfeld im Rahmen des SFB gilt der theoretischen Analyse kooperativer Effekte in nicht-kovalent gebundenen Komplexen und komplexen Reaktionen. Die Betrachtung nicht-additiver Anteile der Deformationsdichte demonstriert anschaulich, wie Kooperativität, die auf Polarisations-effekten beruht, visualisiert werden kann [20]. Als ein für die Betrachtung der Wechselwirkung zwischen den Fragmenten molekularer Aggregate konzeptionell hervorragend geeignetes Werkzeug wird die Subsystem-DFT dabei in Zukunft eine wichtige Rolle spielen.

Literatur

- [1] C. R. JACOB, J. NEUGEBAUER, WIREs COMPUT. MOL. SCI., DOI: 10.1002/wcms.1175 (2014).
- [2] J. NEUGEBAUER, J. CHEM. PHYS. 126, 134116 (2007).
- [3] C. KÖNIG, N. SCHLÜTER, J. NEUGEBAUER, J. CHEM. PHYS. 138, 034104 (2013).
- [4] C. KÖNIG, J. NEUGEBAUER, J. CHEM. THEORY COMPUT. 9, 1808 (2013).
- [5] A. GOEZ, C. R. JACOB, J. NEUGEBAUER, COMPUT. THEOR. CHEM., DOI: 10.1016/j.comptc.2014.02.009 (2014).
- [6] B. KADUK, T. KOWALCZYK, T. VAN VOORHIS, CHEM. REV. 112, 321 (2012).
- [7] M. PAVANELLO, J. NEUGEBAUER, J. CHEM. PHYS. 135, 234103 (2011).
- [8] A. SOLOVYEVA, M. PAVANELLO, J. NEUGEBAUER, J. CHEM. PHYS. 136, 194104 (2012).
- [9] M. PAVANELLO, T. VAN VOORHIS, L. VISSCHER, J. NEUGEBAUER, J. CHEM. PHYS. 138, 054101 (2013).
- [10] C. DADAY, C. KÖNIG, O. VALSSON, J. NEUGEBAUER, C. FILIPPI, J. CHEM. THEORY COMPUT. 9, 2355 (2013).
- [11] S. FUX, C. R. JACOB, J. NEUGEBAUER, L. VISSCHER, M. REIHER, J. CHEM. PHYS. 132, 164101 (2010).

- [12] M. REIHER, J. NEUGEBAUER, J. CHEM. PHYS. 118, 1634 (2003).
- [13] K. KIEWISCH, J. NEUGEBAUER, M. REIHER, J. CHEM. PHYS. 129, 204103 (2008).
- [14] J. BOEREBOOM, M. C. VAN HEMERT, J. NEUGEBAUER, CHEMPHYSCHEM 12, 3157 (2011).
- [15] A. KOVYRSHIN, J. NEUGEBAUER, J. CHEM. PHYS. 133, 174114 (2010).
- [16] A. KOVYRSHIN, F. DE ANGELIS, J. NEUGEBAUER, PHYS. CHEM. CHEM. PHYS. 14, 8608 (2012).
- [17] D. ZHONG, T. BLÖMKER, C. MÜCK-LICHTENFELD, H. ZHANG, G. KEHR, G. ERKER, H. FUCHS, L. CHI, SMALL 10, 265 (2014).
- [18] T. KÖSTERKE, J. KÖSTERS, E.-U. WÜRTHWEIN, C. MÜCK-LICHTENFELD, C. SCHULTE TO BRINKE, F. LAHOZ, F. E. HAHN, CHEM. EUR. J. 18, 14594 (2012).
- [19] J. ZHAO, C. MÜCK-LICHTENFELD, A. STUDER, ADV. SYNTH. CATAL. 355, 1098 (2013).
- [20] C. MÜCK-LICHTENFELD, S. GRIMME, DALTON TRANS. 41, 9111 (2012).

ARBEITSGRUPPEN STELLEN SICH VOR

Nachwuchsgruppe Waller

KONTAKT

Dr. Mark P. Waller
 Theoretische Organische Chemie,
 Organisch-Chemisches Institut und
 Center for Multiscale Theory and Computa-
 tion,
 Westfälische Wilhelms-Universität Münster
 Corrensstr. 40, 48149 Münster

www.uni-muenster.de/Chemie.oc/waller
m.waller@uni-muenster.de

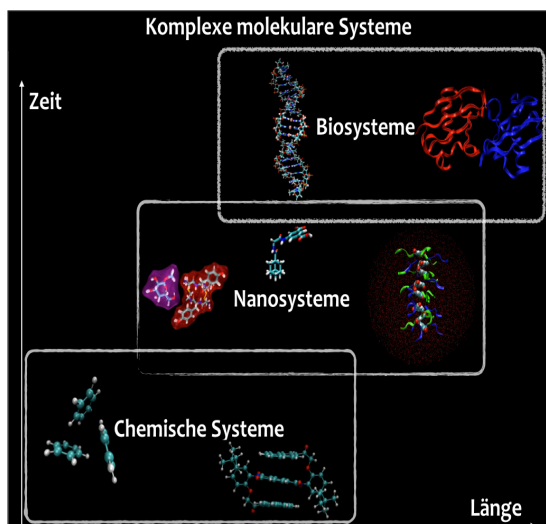


*Dr. Mark P. Waller
 WWU Münster*

Dr. Mark Waller ist seit Juli 2009 am Organisch-Chemischen Institut als Leiter einer selbstständigen Nachwuchsgruppe in der Theoretischen Chemie tätig. Die Arbeitsgruppe Waller beschäftigt sich mit der Entwicklung und Anwendung von adaptiven QM/MM-Methoden zur Beschreibung großer Moleküle und komplexer Systeme. Adaptive Multikomponentenmethode bedeutet, dass die Komponenten nicht fixiert sind und sich im Laufe der Rechnungen ändern können. Der große Vorteil adaptiver Methoden ist, dass sie bis zu einem gewissen Grad parameter-unabhängig sind. Damit sind sie geeignet für vielfältiger Untersuchungen komplexer chemischer Systeme, z.B. de novo Strukturvorhersage, seltene Ereignisse wie chemische Reaktionen oder on-the-fly Parametrisierung.

Die Wechselwirkungen an der Grenzregion von QM/MM-Systemen machen eine ausgewogene Kombination von Methoden notwendig. Hierzu

wurden in den vergangenen Jahren wichtige methodische Beiträge zu adaptiven QM/MM-Verfahren veröffentlicht. Diese helfen das Problem teilweise zu vermeiden, indem die Grenzregion während der Rechnung immer weit entfernt von der Kernregion ist. Die bisherigen adaptiven Kriterien für die Einordnung in QM- oder MM-Region sind alle parameterabhängig, was problematisch sein kann, wenn nicht genügend Informationen a priori zur Verfügung stehen. Die AG Waller arbeitet an der Entwicklung einer neuen Klasse von adaptiven QM/MM-Ansätzen, wobei die topologische Analyse des Gesamtsystems erlaubt, die adaptive Einordnung in Regionen aus physikalischen Gründen durchzuführen, und dadurch die Parametrisierung zu umgehen. Dieser Ansatz ist unerlässlich für die realistische quantitative Beschreibung vielfältiger komplexer Prozesse, z.B. durch Einbeziehung von expliziten



Zusammenfassung wichtiger Forschungsthemen der Arbeitsgruppe Waller.

Lösungsmittelmolekülen.

In komplexen Systemen ist das globale Minimum nicht erkennbar und lokale Optimierungsmethoden sind abhängig vom Startpunkt (z.B. Röntgen- oder NMR-Struktur). Nicht-lokale Optimierungsmethoden liegen zwischen Methoden der stochastikbasierten globalen und gradientenbasierten lokalen Optimierungsklasse. Nicht-lokale Methoden können auf verschiedene Arten an den spezifischen Suchraum angepasst werden. In diesem Bereich sind die Hybrid-Metaheuristik-Optimierungsmethoden der AG Waller zu nennen, die zwei verschiedene metaheuristische Methoden kombinieren. Dabei werden die Parameter des inneren Algorithmus on-the-fly meta-optimiert durch den gekoppelten äußeren Algorithmus. Die adaptive Arbeitsweise dieser Methoden reduziert die Vorarbeit (inkl. Parametrisierung) drastisch. Die AG Waller verfolgt hierbei einen neuen Ansatz, bei dem genaue gradientenbasierte Methoden mit metaheuristischen Algorithmen gekoppelt werden. Auf diese Weise können die Vorteile beider Ansätze kombiniert werden zu einer kooperativen parallelisierten Optimierungsmethode. Parallele Algorithmen, die Daten untereinander austauschen, können superlineare Konvergenz erreichen

und sind ideal für moderne Computer-Infrastrukturen geeignet. Adaptive nicht-lokale Optimierungsmethoden sind damit geeignet für de novo Untersuchungen, z.B. im Vorfeld von Molekulardynamikrechnungen.

Ein Schwerpunkt der Forschung in der AG Waller liegt dabei auf der Erstellung und Analyse von Modellen makromolekularer biologischer Systeme im Rahmen des SFB858. Als konkretes Beispiel wurde die Struktur von synthetischem Lectin vorhergesagt. Diese Erkenntnisse haben das Verständnis einer neuen Klasse von biomimetischen Kohlenhydrat-Rezeptoren um eine dynamische kombinatorische Bibliothek von Peptiden ergänzt. Ein weiteres Beispiel ist die Beschreibung des Metall-Metall-Abstands in einer experimentellen NMR-Struktur von einer Metallo-DNA, die durch QM/MM-Rechnungen deutlich verbessert werden konnte, wobei alle experimentellen Randbedingungen erfüllt blieben. Diese Untersuchung zeigt, dass die Anwendung von QM/MM-Modellen eine elegante Methode zur Erlangung hochaufgelöster NMR-Strukturen darstellt. Als drittes Beispiel konnte eine homologe Modellierung auf Basis einer verwandten Röntgenstruktur für ein artifiziell verknüpftes Ubiquitin-Homodimer durchgeführt werden. Durch Optimierung der Systeme sowie MD-Simulationen wurde festgestellt, dass die synthetische Verknüpfung den natürlichen Linker gut nachbildet. Im Rahmen des Exzellenzclusters "Cells in Motion" an der Universität Münster beschäftigt sich die AG Waller mit Inhibitoren von Chemokinrezeptoren (CCR6) und Matrix-Metalloproteasen (MMP). Außerdem besteht eine Zusammenarbeit mit experimentellen Kolleginnen und Kollegen im NRW-Forschungscluster „SusChemSys“, mit dem Ziel nachhaltige Reaktionen aufzudecken.

INSTITUT FÜR FESTKÖRPERTHEORIE DER WWU

Arbeitskreis Doltsinis

KONTAKT

Prof. Dr. Nikos Doltsinis

Institut für Festkörpertheorie, Center for
Multiscale Theory and Computation,
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Wilhelm-Klemm-Str. 10, 48149 Münster

uni-muenster.de/Physik.FT/Forschung/ag-doltsinis

nikos.doltsinis@uni-muenster.de

Im Zentrum der Forschungsinteressen der Doltsinis-Gruppe stehen ab initio Molekulardynamik (AIMD)-Simulationen von molekularen Systemen, kondensierten Phasen und Grenzflächen. Einen besonderer Schwerpunkt bildet hier die Entwicklung von Methoden zur Beschreibung lichtinduzierter Prozesse. So wurde vor einigen Jahren eine nichtadiabatische Erweiterung der Car-Parrinello Molekulardynamikmethode implementiert [1]. Mit diesem DFT-basierten Surface-Hopping-Verfahren lässt sich der ultraschnelle strahlungslose Zerfall mittelgroßer Moleküle – insbesondere auch in Lösung – simulieren. Zu den Anwendungen gehören z.B. die Photozyklen von Nucleobasen und -basenpaaren in wässriger Lösung [2–5] (siehe Abb. 1), die lichtausgelöste Entfaltung von zyklischen Polypeptiden [6] und die Photoisomerisation von Azobenzol [7–10]. Eine entsprechende nichtadiabatische QM/MM-Variante ermöglicht das Studium von Photoprocessen in komplexen Umgebungen. So konnte beispielsweise die Photoisomerisation in flüssigem Azobenzol [7, 8] sowie die Faltung eines Te-



*Prof. Dr. Nikos Doltsinis
WWU Münster*

trapeptids in verschiedenen Lösungsmitteln [6] untersucht werden.

Um zu technologisch interessanten Zeit- und Längenskalen zu gelangen wird eine bottom-up Multiskalenstrategie [11] verfolgt, bei der im ersten Schritt die quantenchemische Elektronenstruktur auf ein atomistisches Kraftfeld abgebildet wird. Im zweiten Schritt wird letzteres dann als Referenz für die Entwicklung eines vergrößerten – d.h. nichtatomistischen – Kraftfelds herangezogen, das den Rechenaufwand um mehrere Größenordnungen reduziert und somit noch realistischere Systemgrößen und Zeitspannen zulässt. Ein solches Multiskalenmodell wurde für azobenzol-basierte photoresponsive Materialien entwickelt [11,12]. Damit ist es z.B. für den Flüssigkristall 8AB8 (siehe Abb. 2) gelungen den lichtinduzierten Phasenübergang von den geordneten, smektischen Phase zur ungeordneten, isotropen Phase zu simulieren. Ähnliche Strategien werden zur Zeit im Rahmen des Transregio 61 Multilevel Molecular Assemblies: „Structure,

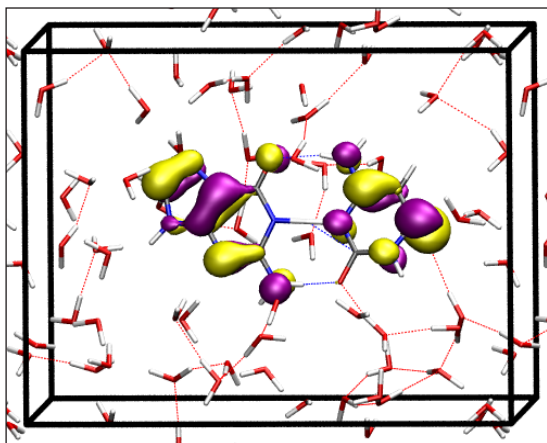


Abbildung 1: Guanin-Cytosin Basenpaar in wässriger Lösung mit SOMOs zum Zeitpunkt des lichtangeregten Protonentransfers von G auf C entlang der mittleren H-Brücke im Ladungstransferzustand.

Dynamics and Function“ zur Simulation von organischen Solarzellen eingesetzt.

Ein weiteres Interessensgebiet bildet die Simulation sogenannter seltener Ereignisse und die Berechnung freier Energielandschaften. Da aktivierte Prozesse meist jenseits der zugänglichen Simulationszeitskala stattfinden, müssen hier geeignete Beschleunigungs- und Samplingverfahren verwendet werden. Eine Möglichkeit besteht darin, eine vordefinierte Reaktionskoordinate

mithilfe von geometrischen Zwangbedingungen abzutasten. Ein Profil der Freien Energie kann dann durch thermodynamische Integration erhalten werden. Durch gezielte Manipulation der Koordinationszahl lassen sich so z.B. Säurestärken (pKa) zuverlässig aus AIMD-Simulationen berechnen [13–15]. Durch geschickte Wahl der Reaktionskoordinate kann bei der Berechnung der Freien Energie auf die im allgemeinen notwendige Koordinatentransformation verzichtet werden. Zwei solche Verfahren wurden kürzlich im Rahmen der AIMD implementiert. Bei der Targeted MD müssen lediglich Anfangs- und Endkoordinaten vorgegeben werden, die Reaktion wird dann durch sukzessive Verringerung des Abstands zur Endstruktur erzwungen [16, 17]. Die Dynamic Distance-Methode eignet sich für Systeme mit mehrfachen, konkurrierenden, intermolekularen Kontakten. Sie wurde beispiels-

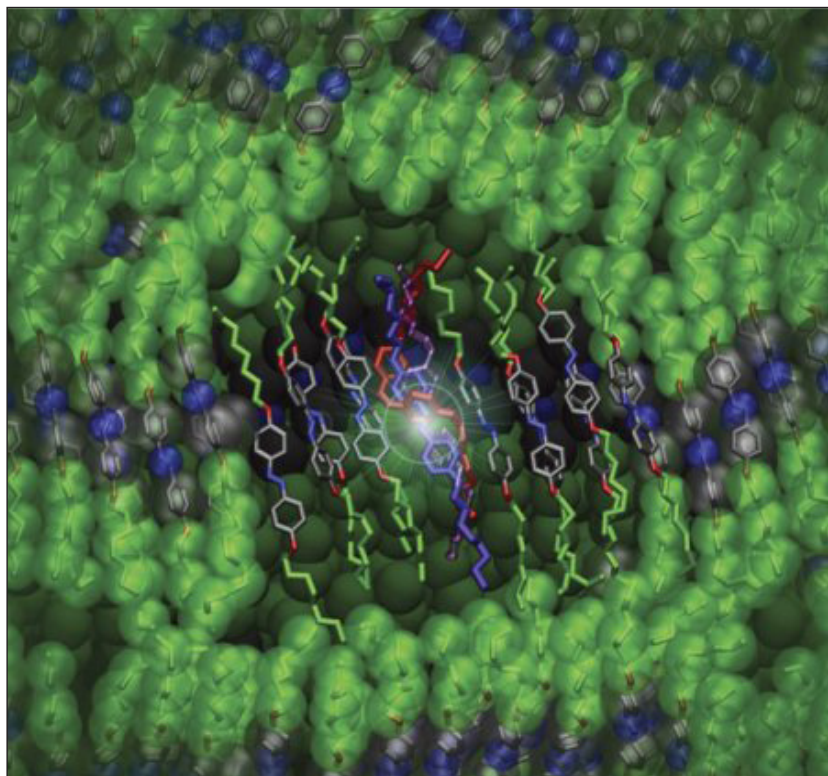


Abbildung 2: Multiskalenmodell des 8AB8 Flüssigkristalls. Mitte: eines der atomistisch dargestellten Moleküle wird quantenmechanisch behandelt und führt eine Photoisomerisation aus. Aussen: in der vergrößerten Darstellung werden Molekülgruppen zu effektiven Teilchen zusammengefasst.

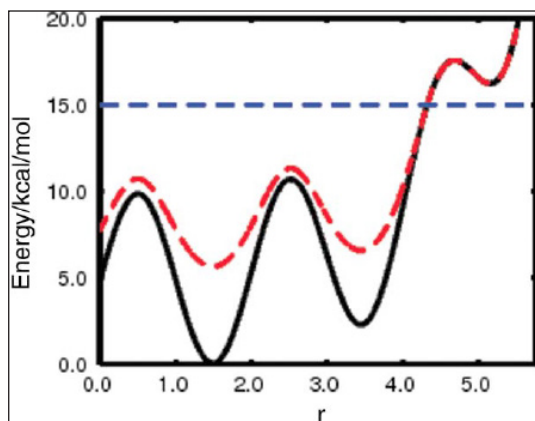


Abbildung 3: Schematische Darstellung des ursprünglichen (schwarze Linie) und des modifizierten Potentials (gestrichelte rote Linie) beim Accelerated MD-Verfahren. Oberhalb des Energieschwellwerts (gestrichelte blaue Linie) bleibt das Potential unverändert.

weise auf den (mehrfachen) Protonentransfer im GC-Basenpaar [18, 19] und auf die Diels-Alder-Reaktion in einem molekularen Selbstreplikatorsystem [20] angewandt.

Ein alternatives Konzept wird bei der Accelerated AIMD [21] verfolgt. Hier wird durch teilweises Auffüllen der Potentialminima ein beschleunigtes Überqueren von Barrieren erzielt (siehe Abb. 3).

Literatur

- [1] N. L. DOLTSINIS AND D. MARX, *PHYS. REV. LETT.* 88, 166402 (2002).
- [2] H. LANGER, N. L. DOLTSINIS, AND D. MARX, *CHEMPHYSCHEM* 6, 1734 (2005).
- [3] P. R. L. MARKWICK AND N. L. DOLTSINIS, *J. CHEM. PHYS.* 126, 175102 (2007).
- [4] H. NIEBER AND N. L. DOLTSINIS, *CHEM. PHYS.* 347, 405 (2008).
- [5] N. L. DOLTSINIS, P. R. L. MARKWICK, H. NIEBER, AND H. LANGER, IN *RADIATION INDUCED MOLECULAR PHENOMENA IN NUCLEIC ACID*, EDITED BY M. K. SHUKLA AND J. LESZCZYNSKI (SPRINGER, NETHERLANDS, 2008).
- [6] H. NIEBER, A. HELLWEG, AND N. L. DOLTSINIS, *J. AM. CHEM. SOC.* 132, 1778 (2010).
- [7] M. BÖCKMANN, N. L. DOLTSINIS, AND D. MARX, *PHYS. REV. E* 78, 036101 (2008).
- [8] M. BÖCKMANN, N. L. DOLTSINIS, AND D. MARX, *J. PHYS. CHEM. A* 114, 745 (2010).
- [9] M. BÖCKMANN, N. L. DOLTSINIS, AND D. MARX, *ANGEW. CHEM. INT. ED.* 49, 3382 (2010).
- [10] M. BÖCKMANN, N. L. DOLTSINIS, AND D. MARX, *J. CHEM. PHYS.* 137, 22A505 (2012).
- [11] M. BÖCKMANN, D. MARX, C. PETER, L. DELLE SITE, K. KREMER, AND N. L. DOLTSINIS, *PHYS. CHEM. CHEM. PHYS.* 13, 7604 (2011).
- [12] M. BÖCKMANN, C. PETER, L. DELLE SITE, N. L. DOLTSINIS, K. KREMER, AND D. MARX, *J. CHEM. THEORY COMPUT.* 3, 1789 (2007).
- [13] J. E. DAVIES, N. L. DOLTSINIS, A. J. KIRBY, C. D. ROUSSEV, AND M. SPRIK, *J. AM. CHEM. SOC.* 124, 6594 (2002).
- [14] N. L. DOLTSINIS AND M. SPRIK, *PHYS. CHEM. CHEM. PHYS.* 5, 2612 (2003).
- [15] Y. CHEN, N. L. DOLTSINIS, R. C. HIDER, AND D. J. BARLOW, *J. PHYS. CHEM. LETT.* 3, 2980 (2012).
- [16] P. R. L. MARKWICK, N. L. DOLTSINIS, AND D. MARX, *J. CHEM. PHYS.* 122, 054112 (2005).
- [17] P. RODZIEWICZ AND N. L. DOLTSINIS, *J. PHYS. CHEM. A* 113, 6266 (2009).
- [18] P. R. L. MARKWICK, N. L. DOLTSINIS, AND J. SCHLITZER, *J. CHEM. PHYS.* 126, 045104 (2007).
- [19] C. BURISCH, P. R. L. MARKWICK, N. L. DOLTSINIS, AND J. SCHLITZER, *J. CHEM. THEORY COMPUT.* 4, 164 (2008).
- [20] A. DIECKMANN, S. BENIKEN, C. D. LORENZ, N. L. DOLTSINIS, AND G. VON KIEDROWSKI, *CHEM. EUR. J.* 17, 468 (2011).
- [21] L. C. T. PIERCE, P. R. L. MARKWICK, J. A. MCCAMMON, AND N. L. DOLTSINIS, *J. CHEM. PHYS.* 134, 174107 (2011).

WAS ICH MIR VON DER THEORIE WÜNSCHTE...

KONTAKT

Prof. Dr. C. Lambert
 Universität Würzburg
 Institut für Organische Chemie
 Lehrstuhl für Physikalische Organische Chemie
 Am Hubland
 97074 Würzburg

[www-organik.chemie.uni-wuerzburg.de/
 lehrstuehlearbeitskreise/lambert/home/
 christoph.lambert@uni-wuerzburg.de](http://www-organik.chemie.uni-wuerzburg.de/lehrstuehlearbeitskreise/lambert/home/)



Prof. Dr. C. Lambert

Institut für Organische Chemie, Würzburg

...schön, dass ich mir etwas wünschen darf! Doch zunächst zu meinem Hintergrund. Ich habe 1993 bei Paul v. R. Schleyer in Erlangen promoviert und damals ca. die Hälfte meiner Zeit mit Computerchemie verbracht (die andere Hälfte habe ich synthetische Metallorganik betrieben). Ich bin also sozusagen „von Geburt“ an Theorie-affin. Dies war zu einer Zeit, als Cyclopentadienyllithium unter Beachtung der C_{5v} -Symmetrie mit CADPAC in einigen Tagen Rechenzeit HF-optimiert und als krönender Abschluss eine „single-point“-Rechnung mit MP2 durchgeführt werden konnte. Zu dieser Zeit war ich auch noch der Meinung, Theoretische Chemie bestünde ausschließlich aus Quantenchemie, eine Meinung, die gerade in Deutschland weit verbreitet war. Mein Doktorvater stellte damals die provokante These auf, dass man praktisch jedes kleine Molekül in der Gasphase genauer berechnen könne, als dessen Struktur experimentell bestimmen. Für die Grundzustandsgeometrie traf und trifft

dies sicherlich in vielen Fällen zu, zumindest ist der rechnerische Aufwand häufig gering gegenüber dem experimentellen Aufwand der Strukturbestimmung. Für Kollegen, die sich für kleine Moleküle in der Gasphase interessieren, war und ist dies ein schöner Erfolg der Theoretischen Chemie (und der daraus abgeleiteten Computerchemie = angewandte Quantenchemie). Seitdem hat sich in der Theoretischen Chemie und in meiner wissenschaftlichen Entwicklung viel getan. Dichtefunktionalmethoden wurden entwickelt, QM/MM-Verfahren etabliert, die Rechenleistung steigert sich unaufhörlich. Praktisch jeder Chemiker (insbesondere auch der Nicht-Theoretiker) kann heutzutage quantenchemische „Experimente“ am Computer mehr oder minder erfolgreich durchführen und fast habe ich den Verdacht, dass manches Problem untersucht wird, nur weil es sich so bequem rechnen lässt, die Rückkopplung (nicht immer gleichzusetzen

mit Relevanz) durch Experimente aber fehlt. Ob das für die Entwicklung der Chemie als Ganzes hilfreich ist, mag dahingestellt sein.

Was macht nun aber ein Experimentator, der sich wie ich inzwischen für die Photophysik (keine Photochemie, denn wir wollen in der Regel weder Bindungsbruch noch -bildung untersuchen) von relativ großen π -Elektronensystemen in kondensierte Phase interessiert? Etwas konkreter, meine Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit Elektronen- und Energietransferprozessen in konjugierten Molekülen und Polymeren und arbeitet sowohl synthetisch als auch auf dem Gebiet der zeitaufgelösten optischen Spektroskopie. Und hier unser Problem: die Interpretation stationärer Absorptions- und Emissionsspektren sowie deren zeitaufgelöste Spektren auf der fs-ns Zeitskala ist wegen überlagerter Banden häufig nicht trivial. Hinzu kommen Effekte der Solvodynamik und der Schwingungsrelaxation in Bereich um 0.1-10 ps. Energien von angeregten Zuständen sind häufig nicht hinreichend genau bekannt, ebenso fehlen oft Kenntnisse über die Lage von Übergangsmomenten. Freilich, manche Aspekte könnte man mit einem enormen Aufwand auch experimentell klären: Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzmessungen geben die Energien der jeweiligen niedrigsten angeregten Zustände, Anisotropiemessungen in fester Matrix oder in gestreckten Filmen geben Auskunft über die Orientierung von Übergangsmomenten und Stark-Spektroskopie im elektrischen Feld über statische Dipolmomente, doch allzu oft scheitern diese Experimente an trivialen Aspekten wie der Löslichkeit des Moleküls und schließlich will man auch nicht bei jeder Fragestellung das ganze Methodenarsenal der optischen Spektroskopie anrücken lassen. So benötigt der Spektroskopiker in seiner Not theoretischen Beistand. Der zu Hilfe eilende Kollege aus der TC erzittert hingegen ob der großen Herausforderung, denn es helfen meist keine qualitativen Aussagen sondern

nur relative Energieberechnungen mit einem Fehler kleiner 0.05 eV, nicht die Aussage, das Übergangsmoment sei groß oder klein, sondern eine Genauigkeit besser 10-20% sollte es schon sein etc. Aber abgesehen von der Genauigkeit der berechneten Resultate, große Moleküle bringen per se für den Theoretiker Ungemach, denn die Größe resultiert in einem schier unendlich großen Konformationsraum, den auch nur teilweise „abzugrasen“ häufig unmöglich ist. Doch was hilft dem Experimentator eine hochgenaue Rechnung eines Konformers, wenn das real existierende Molekül sich in Lösung für ein anderes oder eine Verteilung derselben entscheidet?

Die Antwort auf viele Fragen ist heutzutage QM/MM auch in Kombination mit Dichtefunktionaltheorie (und nicht, wie meine Kollegen in Würzburg glauben, ihre Hausnummer, die 42 ist), doch muss ich mich immer wieder belehren lassen, dass gerade letztere bei CT-Zuständen schwächelt. Namhafte Kollegen versuchen deshalb mit allerlei Tricks (nicht abträglich gemeint) diesem Problem zu Leibe zu rücken, doch der Erfolg ist nicht immer zuverlässig genug, als dass ein Laie (= Experimentator) es ungeprüft übernehmen oder gar nachmachen könnte. Und so komme ich zu meinen Wünschen: Liebe Kolleginnen und Kollegen der Theoretischen Chemie, bitte entwickelt Methoden, die bei großen Molekülen unter Berücksichtigung von Solvenseffekten (z.B. ungeordnete Polymere ohne periodische Randbedingungen) zuverlässig die Energie, Übergangsmomente zu und zwischen (!) angeregte CT-Zustände sowie deren Franck-Condon Progression berechnen und dies auf Basis eines vorher sinnvoll eingeengten Konformationsraumes. Überdies sollten Dispersionswechselwirkungen auch richtig beschrieben werden. Und bitte vergesst die Spin-Bahn-Kopplung nicht!

Zu viel verlangt? Ich weiß, dass man hier vielerorts auf gutem Wege ist und ich bin mir sicher, dass sich viele Probleme durch neue theoretische

Ansätze, noch schnellere Rechner und bessere Algorithmen lösen lassen werden. Allerdings hat dies auch nur Sinn, wenn Theoretiker und Experimentatoren enger zusammenarbeiten, denn letztendlich besteht die Relevanz jedes theoretischen Konzeptes in der Anknüpfung an ein real existierendes Problem. Ich habe in meiner bisherigen Karriere viele fruchttragende Kooperationen mit Theoretikern gehabt und freue mich gleichermaßen auf neue. Allerdings habe ich auch erfahren müssen, dass es manche Theoretiker mit der Abstraktion eines Problems zu weit treiben. Überspitzt ausgedrückt, nicht jedes konjugierte Molekül lässt sich auf Ethen reduzieren. Manchmal sind die Bausteine, die wir Experimentatoren zusammenbasteln auch von elementarer Wichtigkeit für die elektronische Struktur eines Systems und nicht nur Dekoration. Auf der anderen Seite sollte nicht jeder Experimentator bei Molekülen mit löslichkeitsvermittelnden langen Alkylketten dieselben seinem TC-Kollegen als unabdingbar weismachen (sind sie wohl, nur eben nicht für den

Theoretiker). Die Zusammenarbeit benötigt also intime Kenntnisse des jeweilig anderen Arbeitsgebietes. Wir haben in Würzburg im Rahmen eines Graduiertenkollegs versucht – und ich denke, es ist uns auch ein Stück weit gelungen – Doktoranden beider Disziplinen Kenntnisse der anderen zu vermitteln und eine Sensibilität für die praktischen Probleme des einen und die theoretischen Probleme des anderen zu entwickeln. Auch bei den im Graduiertenkolleg involvierten Professoren haben wir dies geschafft, wenn vielleicht auch nicht so erfolgreich wie bei den Doktoranden. Es würde mich freuen, wenn diese fruchttragende Zusammenarbeit Schule machen würde. Und was meine oben genannten Wünsche angeht, wir haben ja noch Zeit...

TAGUNGEN

Zusammengestellt von

Prof. Dr. Klaus Helfrich

Fachgebiet Theoret. Chemie-Quantenchemie
Fakultät II Mathematik und Naturwissenschaften

Technische Universität Berlin

Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin

Sekr. C 7

www.helfrichtub.de/helfrichhome.htm

Helfrich_TUB@t-online.de

15. – 20.3.2015 in Berlin

79. DPG-Jahrestagung und Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (u.a. Chemische Physik)

23. – 27. 3.2015 in Heidelberg

DPG-Frühjahrstagung der Fachverbände Atomphysik, Massenspektrometrie, Molekülphysik, Physik der Hadronen und Kerne, Quantenoptik und Photonik

2014

14. 9. – 18. 9. in Wien

50. Symposium für Theoretische Chemie

stc2014.univie.ac.at

5.10. – 10.10 in Santiago, Chile

World Association of Theoretical and Computational Chemists: WATOC 2014

www.watoc2014.com

14.5. – 16.5. 2015 in Bochum

Bunsentagung 2015

8.6. – 13.6. 2015 in Beijing, China

15th International Congress of Quantum Chemistry

www.icqc2015.org

30.8. – 2. 9.2015 in Dresden

GDCh-Wissenschaftsforum CHEMIE 2015

2015

DPG-Tagungen 2015

02. - 06.3.2015 in Bochum

DPG-Frühjahrstagung der Fachverbände Plasmaphysik und Kurzzeitphysik

09. - 13.3.2015 in Wuppertal

DPG-Frühjahrstagung des Fachverbands Teilchenphysik

Das STC 2015 wird von Peter Saalfrank (Potsdam) organisiert werden.

8.11. – 10.11.2015 in Fulda

11. GCC - German Conference on Chemoinformatics

2016

Das STC 2016 wird von Dominik Marx (Bochum) organisiert werden.

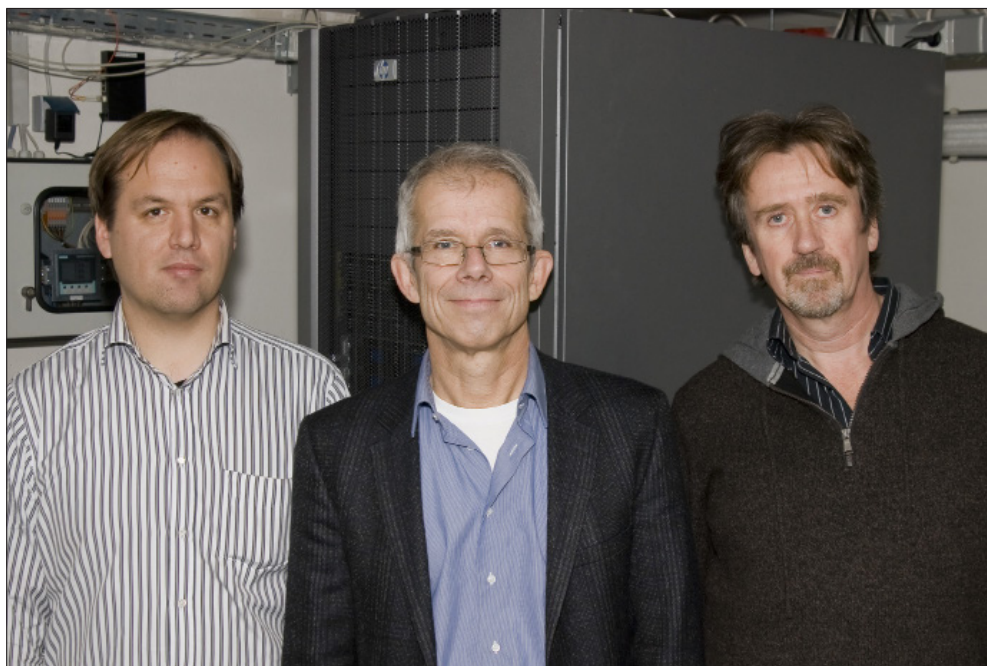
KLATSCH UND TRATSCH

Berufung



Prof. Dr. Robert Berger

hat den Ruf auf die Nachfolge Frenking (W3-Professur für Theoretische Chemie Marburg) angenommen.



INFORMATION THEORETISCHE CHEMIE
Ausgabe August 2014

IMPRESSUM

Team Theorie Würzburg
Prof. Dr. Roland Mitric, Prof. Dr. Bernd Engels,
und Prof. Dr. Volker Engel.
Julius-Maximilians Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg

Die Editoren danken Matthias Wohlgemuth dafür, dass er die
ganze Arbeit gemacht hat!

August 2014

