

Teilprojekt C5: Theorie zur Dynamik und Kontrolle photoinduzierter Prozesse in großen molekularen Systemen

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Christof Schütte**

Dienstanschrift: Freie Universität Berlin (FUB)
Institut für Mathematik II
Arnimallee 2-6, 14195 Berlin

Kommunikation: Tel: 030 / 838-75 353, Fax: 030 / 838-75 412
E-Mail: schuette@math.fu-berlin.de
Internet: <http://www.math.fu-berlin.de/~schuette>

Teilprojektleiter: **PD Dr. Burkhard Schmidt**

Dienstanschrift: Freie Universität Berlin (FUB)
Institut für Mathematik II
Arnimallee 2-6, 14195 Berlin

Kommunikation: Tel: 030 / 838-75 105, Fax: 030 / 838-75 412
E-Mail: burkhard@math.fu-berlin.de
Internet: <http://www.math.fu-berlin.de/~burkhard>

Fachgebiet und **Theoretische Molekülphysik und Chemie**

Arbeitsrichtung: **Biocomputing**

Keywords: Quanten-klassische Moleküldynamik, Orientierung und Photochemie matrixisolierter Moleküle, Konformationsdynamik von Oligopeptiden

Summary of results in the period 2001-2004

Investigations in this period were focused on the methodology for the simulation of photo-induced dynamics of medium-sized to large systems, accounting for the most important quantum effects. Adaptive algorithms for the efficient solution of the quantum-classical Liouville equation for pre-specified local and global error have been developed. Using a basis of Floquet “dressed” states these approaches can be extended towards the modeling of photo-induced processes which represents an accurate and efficient approach even for very short and intense laser pulses.

UP I: Photochemistry of molecules in rare gas matrices: The rotational states of matrix-isolated diatomic molecules vary – depending on the size and interaction of the species under

investigation – between the extremes of almost free rotation und libration. By choice of respective initial states, the yield of elementary photochemical reactions can be controlled.

UP II Conformational dynamics of oligopeptides: Hierarchical approaches allow the identification of biomolecular conformations and the determination of transition probabilities and relaxation times. Furthermore, algorithms for the construction of transition paths have been developed. For the example of the amide I spectroscopy of glycine dipeptide, combined quantum-chemical and quantum-dynamical methods have been used for the first time to identify molecular conformations as well as transitions between them.

Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 2001-2004

Die Arbeiten in unserem TP C5 konzentrierten sich auf die Bereitstellung der Methodik zur Simulation der photoinduzierten Molekulardynamik mittlerer bis großer Systeme unter Berücksichtigung der wichtigsten Quanteneffekte. Zur effizienten Lösung der quantenklassischen Liouville-Gleichung für vorgegebenen lokalen und globalen Fehler sind adaptive Algorithmen entwickelt worden. Diese lassen sich in der Basis von Floquet-Zuständen auch auf die Modellierung photoinduzierte Prozesse erweitern, was auch für sehr kurze und intensive Laserpulse genau und effizient möglich ist.

UP I: Photochemie von Molekülen in Edelgasmatrizen: Die Rotationszustände matrixisolierter zweiatomiger Moleküle variieren je nach Größe und Wechselwirkung der untersuchten Spezies zwischen den beiden Extremen der fast freien Rotation und Libration. Durch Auswahl entsprechender Anfangszustände kann die Ausbeute photochemischer Elementarreaktionen kontrolliert werden.

UP II Konformationsdynamik von Oligopeptiden: Hierarchische Verfahren ermöglichen die Identifikation biomolekularer Konformationen und die Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten und Relaxationszeiten. Daneben sind auch Algorithmen zur Konstruktion von Übergangspfaden entwickelt worden. Am Beispiel der Amid-I Spektroskopie von Glyzin-Dipeptid ist erstmals der kombinierte Einsatz quantenchemischer und quantendynamischer Verfahren erprobt worden. Dabei ist die Identifikation von Konformationen sowie die Detektion von Übergängen zwischen diesen mit Hilfe zeitabhängiger Schwingungsspektroskopie demonstriert worden.

Einzelberichte aus dem letzten Förderungszeitraum (2001-2004)

Gemeinsame Methodenentwicklung für die beiden Unterprojekte

Illia Horenko, Ch. Salzmann, B. Schmidt, Ch. Schütte

Der wesentliche methodische Beitrag unseres TP's besteht in einer systematischen Weiterentwicklung der molekulardynamischen Simulationen mittlerer bis großer molekularer Systeme. Um dabei die wichtigsten Quanteneffekte berücksichtigen zu können, werden bei der gemischt **quanten-klassischen Modellierung** die wichtigsten Freiheitsgrade (»System«) quantenmechanisch beschrieben, während die übrigen Moden bzw. Teilchen (»Bad«) im Rahmen der klassischen Näherung behandelt werden. Formal kann ein solcher Zugang mit Hilfe partieller Wigner-Transformationen hergeleitet werden [1]. In erster Ordnung im Massenverhältnis wird die gekoppelte Dynamik von System und Bad durch die quanten-klassische Liouville-Gleichung (QCLE) beschrieben [1,2]. Ein weiterer wichtiger methodischer Beitrag besteht in der Weiterentwicklung der Algorithmen zur Konformations-Dynamik. Dieser wird in den Ausführungen zu UP II erläutert.

Zum Zeitpunkt der Antragstellung (2001) gab es noch keine praktikablen numerischen Lösungsverfahren für hochdimensionale Systeme. In der Literatur fanden sich nur sog. »*multithreading*«-Algorithmen [3], bei denen die Wigner-Verteilungen durch Trajektorien abgetastet werden, die sich im Laufe der Propagation bei nicht-adiabatischen Übergängen duplizieren. Trotz empirischer Verfahren zur Reduktion der Teilchenzahl scheint allerdings die exponentiell wachsende Zahl von Partikeln den Einsatz dieser Methoden zu begrenzen. Daher sind in der zu Ende gehenden Förderperiode in unserer Arbeitsgruppe zwei Generationen numerischer Verfahren für die quanten-klassische Molekulardynamik entwickelt worden: (1) Bei der **stochastischen Integration der QCLE** werden Dichten und Kohärenzen durch Ensembles von Gaußpaketen im Phasenraum (GPP) dargestellt, wobei Übergänge zwischen adiabatischen Zuständen des Quantensystems durch „stochastisches Hüpfen“ von Gaußpaketen modelliert werden [HSS02b]. Gegenüber den traditionellen Algorithmen für „hüpfende Trajektorien“ [4] ergeben sich nicht nur numerische Vorteile durch die bessere Abtastung des Phasenraumes, sondern zwei seit langem bekannte Fehler der Trajektorien-Ansätze werden behoben: Zum einen wird der Transport der Kohärenzen jetzt korrekt beschrieben, zum ande-

ren wird die empirisch eingeführte Impulskorrektur beim Hüpfen entbehrlich. (2) Im Kontext von Algorithmen zur optimalen Kontrolle ist eine **deterministische Integration der QCLE** empfehlenswert, um numerische Fehler bei wiederholter Vorwärts- und Rückwärts-Propagation besser kontrollieren zu können. Diese Anforderung hat zur Entwicklung des „trapezoidal rule for adaptive integration of Liouville dynamics“ (TRAIL) Algorithmus geführt. Bei diesem Verfahren wird zuerst die Zeit mit der impliziten Trapezregel diskretisiert. Dann werden die resultierenden partiellen Differentialgleichungen im Phasenraum gelöst, wobei die Darstellung der Dichten mit GPPs bei jedem Zeitschritt neu optimiert werden kann. Das erlaubt eine **Kontrolle des lokalen und globalen numerischen Fehlers** durch variable Anzahl von GPP Basisfunktionen. Dieser in unserer Arbeitsgruppe zunächst für die klassische Liouville Gleichung entwickelte Ansatz /HoW03/ wurde kürzlich auch auf die quantenklassische Dynamik (Lösung der QCLE) erfolgreich übertragen /HWS04/, siehe auch Abb. 1. Somit können die Vorteile einer Monte-Carlo basierten Partikeldarstellung mit der deterministischen Behandlung nicht-adiabatischer Übergänge kombiniert werden.

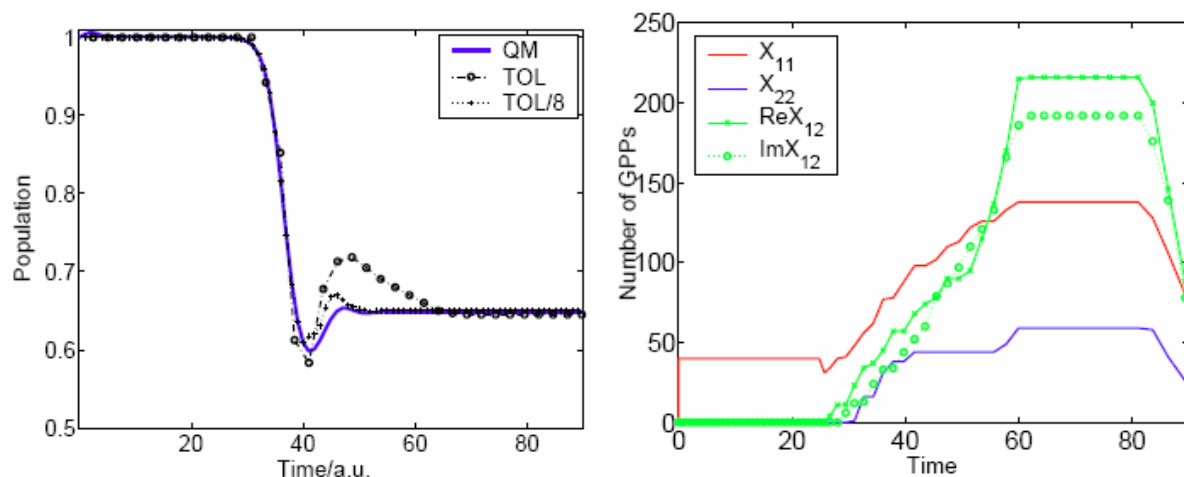


Abb. 1: Adaptive TRAIL-Integration zur Lösung der QCLE für das Durchlaufen einer vermiedenen Kreuzung. Links: Populationstransfer für zwei verschiedene Toleranzen ($TOL=1$ bzw. $1/8$) im Vergleich zu einer numerisch exakten Lösung der gekoppelten Schrödinger-Gleichungen. Rechts: Anzahl der Gaußpakete in der Darstellung der beiden Dichten X_{11} und X_{22} bzw. der Kohärenz X_{12} für $TOL=1/8$ (aus /HWS03/)

Ein verwandtes Problem hängt mit der **Darstellung der Anfangsdichte im Phasenraum** zusammen. Wiederum gab es zum Zeitpunkt der Antragstellung (2001) kein Verfahren, um

für mehrdimensionale Wellenfunktionen eine numerische Wigner-Transformation effizient durchzuführen. Hierzu wurde in unserer Arbeitsgruppe ein Verfahren entwickelt, bei dem eine Anfangswellenfunktion mit Hilfe von Gauß-Wellenpakete (GWP) dargestellt wird, wobei die Zerlegung in dem Sinne optimiert werden kann, dass für gegebenen globalen Fehler die Anzahl der GWPs minimiert wird /HSS02a/. Die Superposition aus GWPs kann analytisch in den Phasenraum transformiert werden, wo sie dann als anfängliche Wigner-Verteilung in einer quasi-klassischen oder quanten-klassischen Simulation dienen kann.

Weiterhin fehlten zum Zeitpunkt der Antragstellung (2001) praktikable Konzepte zur **Kopplung der quanten-klassischen Molekulardynamik an äußere Felder**, um so auch photoinduzierte Prozesse in der Molekulardynamik modellieren zu können. Eine direkte Analogie zum feldfreien Fall besteht in der Definition momentaner adiabatischer Zustände unter Einbeziehung der Wechselwirkung des molekularen Systems mit dem Feld [5]. Dieser Ansatz erweist sich aber aufgrund der Diskrepanz der auftretenden Zeitskalen als numerisch instabil, wenn die Lichtpulse aus vielen, typischerweise Hunderten bis Tausenden von optischen Zyklen besteht. Eine Erfolg versprechende Alternative stellt die Formulierung der photoinduzierten Molekulardynamik in der Basis von **Floquet-Zuständen** dar, die als direkte Produkte aus adiabatischen Zuständen des Quantensystems und Zuständen des Feldes definiert sind. In den resultierenden Bewegungsgleichungen gibt es dann zwei Arten nicht-adiabatischer Effekte: Neben den aus dem feld-freien Fall bekannten Kopplungen, die aus der Dynamik der Bad-Freiheitsgrade resultieren, treten auch Kopplungsterme auf, die ihren Ursprung in der (Amplituden- oder Frequenz-) Modulation der Feldstärke haben /HSS01/. Da die geschilderten Verfahren nicht auf Störungstheorie beruhen, können auch Multiphoton-Übergänge ohne Schwierigkeiten modelliert werden.

Wesentlicher **Vorteil des Floquet-Ansatzes aus numerischer Sicht** ist, dass die schnellen Oszillationen (Trägerfrequenz) aus den Gleichungen eliminiert werden konnten, und somit die Größe der Zeitschritte in einer numerischen Integration nur von der (meist viel langsameren) Modulation des Feldes abhängt. In unserer jüngsten Studie wird gezeigt, dass dieser Vorteil - auch für sehr kurze und intensive Felder - den Nachteil der höheren Dimensionalität des erweiterten Hilbert-Raums, der von den Floquet-Zuständen aufgespannt wird, überwiegt

/KoS03/. In dieser Arbeit wird auch das Verhalten im Grenzfall extrem kurzer Pulse untersucht. Für Pulsdauern bis herab zu einem einzigen optischen Zyklus wird der Populations-transfer bei elektronischer Anregung eines prototypischen Moleküls in einer Basis aus wenigen (hier sieben) Floquet-Zuständen korrekt reproduziert, siehe Abb. 2.

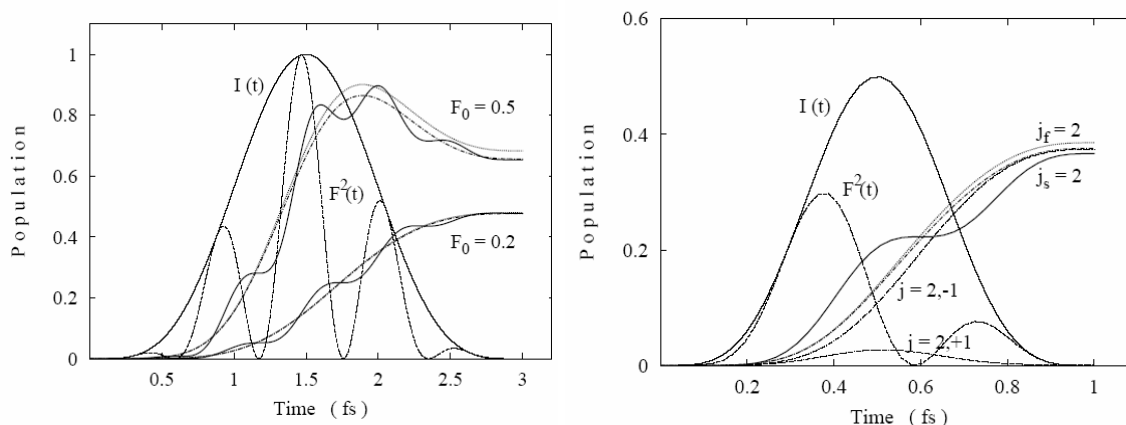


Abb. 2: Anregung des HCl Kations vom X in den A Zustand für 3.52 eV-Lichtpulse mit einer Feldstärke von $F_0 = 0.5$ a.u. und einer Dauer von ca. drei optischen Zyklen (links) bzw. einem (rechts) optischen Zyklus: Populationstransfer für eine exakte Rechnung (durchgezogene Kurven) vs. Rechnungen für 7 (Strich-Punkt) und 3 (Punkte) Floquet-Zustände (aus /KoS03/)

Fazit: Mit dem Konzept der Floquet-basierten QCLE und den zugehörigen numerischen Lösungsverfahren ist in unserem TP ein universelles Werkzeug zur Simulation der photoinduzierten molekularen Dynamik mittlerer bis großer Systeme entwickelt worden. Der wesentliche Vorteil gegenüber allen anderen in der Literatur beschriebenen Verfahren besteht in der Adaptivität der räumlichen Basis bzw. der Zeitschrittgröße, die eine Kontrolle des lokalen und globalen Fehlers erlaubt. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung im Rahmen der optimalen Steuerung der molekularen Dynamik durch äußere Felder.

Diese Methoden stehen auch den anderen theoretisch arbeitenden TPen des Sfb 450 zur Verfügung. Insbesondere kann TP C2 davon profitieren, wo ebenfalls die QCLE zur Beschreibung der Dynamik mittelgroßer molekularer Systeme benutzt wird. Insbesondere stellt die Kombination der von uns entwickelten GPP-Dynamik mit der in TP C2 kultivierten „on the fly“ Einbindung quantenchemischer Rechnungen zur Elektronenstruktur eine interessante Perspektive dar.

UP I: Photochemie von Molekülen in Edelgasmatrizen

M. V. Korolkov, B. Schmidt

In der vergangenen Förderperiode sind in unserem TP in enger Zusammenarbeit mit TP A3 und TP C1 photoinduzierte Prozesse nach elektronischer Anregung matrix-isolierter Moleküle studiert worden [6]. Das Hauptaugenmerk unserer Untersuchungen lag auf der Charakterisierung der anfänglichen Rotationszustände der Moleküle. Diese spielen für den weiteren Verlauf der Photochemie eine wesentliche Rolle, da sie die Orientierung der Moleküle relativ zu den kristallografischen Achsen der Edelgasmatrix bestimmen. Insbesondere spielen dabei Quanteneffekte eine wichtige Rolle. Die Untersuchungen für drei prototypische Systeme sind im Folgenden einzeln beschrieben.

Bei Wasserstoffhalogeniden wie z. B. HF bzw. HCl in Argon, Krypton oder Xenon liegen **fast freie Rotationen der Gastmoleküle** vor. Weil typische Potenzialbarrieren in der Edelgasmatrix nicht wesentlich größer als die Rotationskonstanten sind, ist hier die molekulare Rotation nur leicht durch die Umgebung beeinflusst. Dennoch hebt die Edelgasumgebung die energetische Entartung der Rotationszustände auf und zwingt den Rotationswellenfunktionen ihre Symmetrie auf. Bei diesen Rechnungen ist es zweckmäßig, zur theoretischen Beschreibung Basisfunktionen zu benutzen, die an die oktaedrische Symmetrie der Umgebung angepasst sind. Hierzu ist ein von uns entwickeltes rekursives Verfahren zur Generierung symmetrie-adaptierter Kugelflächenfunktionen benutzt worden [7]. Unsere früheren Voraussagen [8] konnten jetzt im Zusammenspiel mit den experimentellen Ergebnissen aus TP A3 erstmals überprüft bzw. kalibriert werden. So konnten aus dem Energieniveauschema der Rotationszustände Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zwischen der Xe-Matrix und dem eingebetteten HCl-Molekül gezogen werden /BMS02/, siehe auch Abb. 10 im Bericht von TP A3.

Die molekulare Rotation von Dihalogeniden ist in einer Edelgasmatrix stark behindert, so dass die molekulare Orientierung von **Librations-Schwingungen** um bestimmte kristallografische Achsen bestimmt wird. Prototypische Beispiele sind das von uns in Kooperation mit TP C1 untersuchte F_2 in Ar /CGK01/ sowie das gegenwärtig von uns zusammen mit T. Kilju-

nen (TP A3) untersuchte System ClF in Ar. In letzterem Fall haben klassische MD-Simulationen, die auch den Effekt der Gitter-Nullpunkts-Schwingungen berücksichtigen, ergeben, dass bei relativ hohen Temperaturen ($T=46\text{K}$) die Ausdehnung der Matrix dazu führen kann, dass die Rotationsbarrieren so weit abgesenkt werden, dass sie mit der Nullpunktsenergie der molekularen Libration vergleichbar werden, siehe Abb. 16 im Bericht von TP A3. Dies dürfte dann auch die Ausrichtung durch nicht-resonante Wechselwirkung mit der (anisotropen) Polarisierbarkeit ohne übermäßig hohe Feldstärken erlauben, siehe auch unser Antrag für die kommende Förderperiode.

Im Grenzfall vollständig gehinderter molekularer Rotation ist die Konstruktion niedrigdimensionaler Modelle zur Beschreibung der Dynamik von Photodissoziation und Rekombination nahe liegend. So konnten bei Untersuchungen von molekularem Fluor in Argon in Zusammenarbeit mit TP C1 vollständig quantenmechanische Rechnungen in zwei Dimensionen (F-F Abstand und Größe des ersten Ar-Fensters) durchgeführt werden [9]. Durch Vergleich mit klassischen Rechnungen konnte so die zeitliche Grenze der Gültigkeit dieses Modells (hier 200 fs) ermittelt werden. Daneben erlauben die Rechnungen in reduzierter Dimensionalität auch eine Überprüfung der quanten-klassischer Modelle /CGK01/. Von physikalisch-chemischer Seite sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Studie die enorme Reichweite der Migration der Photofragmente (bis zu 1 nm) und die Charakterisierung des Energieübertrags auf lokalisierte Gitterschwingungen.

UP II: Konformationsdynamik von Oligopeptiden

J. Antony, A. Fischer, B. Schmidt, Ch. Schütte

Bei diesem Unterprojekt haben sich auf Grund der plötzlichen Wegberufung von P. Hamm kleinere Änderungen ergeben. Insbesondere ist dadurch die spezielle Festlegung auf die Simulation der für TP B6 geplanten Systeme und spektroskopischen Techniken entfallen. Die allgemeine Ausrichtung unseres UPs bleibt davon jedoch unberührt: Im Mittelpunkt der Arbeiten stehen Struktur und Dynamik biomolekularer Konformationen sowie ihre Analyse und

Steuerung mit Hilfe zeitabhängiger Schwingungsspektroskopie. Um auch wieder eine direkte Anbindung an experimentelle Partner innerhalb des Sfb 450 zu erreichen, wird in der zukünftigen Antragsperiode eine enge Zusammenarbeit mit dem neuen TP B7 und B8 angestrebt, siehe auch unser Antrag.

In den letzten Jahren haben die Antragsteller und ihre Mitarbeiter einen völlig neuartigen Zugang zur **Konformationsdynamik von Biomolekülen** erarbeitet. In diesem Zugang werden Konformationen über ihre dynamischen Eigenschaften bestimmt: Konformationen sind Teilmengen des Zustandsraums, die die Eigenschaft haben, dass eine MD-Simulation die Menge für lange Zeiten nicht verlässt, d. h., die Mengen sind metastabil in dem Sinne, dass eine Relaxation aus der Menge heraus relativ langsam ist [10]. Die aus diesem Zugang resultierenden Algorithmen zerlegen den Zustandsraum eines kleinen bis mittelgroßen biomolekularen Systems automatisch in dominant metastabile Mengen, die Konformationen /FSD02/, /Sch02/. Dabei ist es unerheblich, ob diese Konformationen durch energetische, entropische oder diffusive Barrieren getrennt sind. Außerdem erlauben die entwickelten Algorithmen die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten und/oder Relaxationszeiten zwischen den Konformationen /HMS04/. Weiterhin konnten im letzten Jahr erste Resultate zur konzeptionellen Integration von Methoden zur Identifikation von Übergangspfaden vorgestellt werden /DeS03/. Die Identifikation der für die Konformationen wesentlichen Freiheitsgrade und die diesbezügliche Berechnung der freien Energie sind ebenso möglich /HSS03/, /SWH03/.

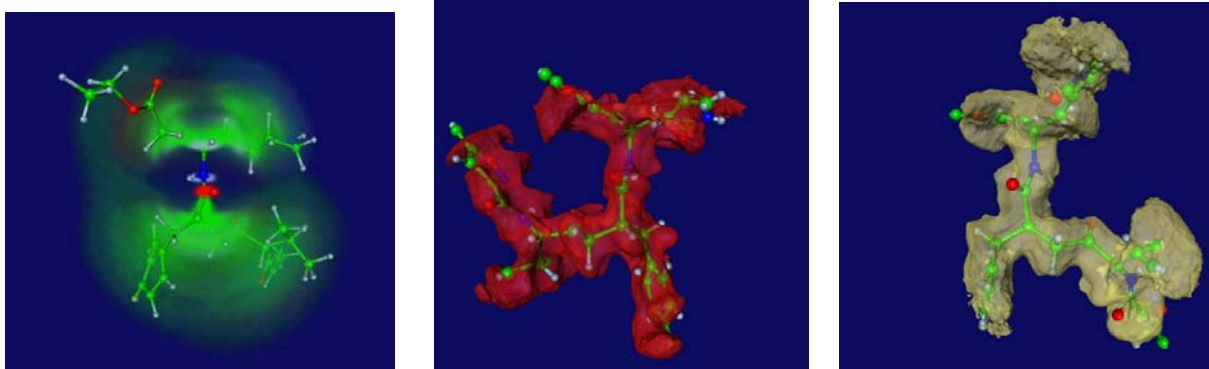


Abb. 3: Konformationen des SARS Protease-Inhibitors AG7088: Links: Dichte bei $T=1200$ K. Mitte und rechts: Die beiden wichtigsten Konformationen werden bei $T=300$ K zu 56,5% (Mitte) bzw. 35,6 % (rechts) angenommen. Visualisierung mit AMIRA-Software (aus /DeS03/).

Die Vorteile dieser Algorithmen zeigen sich insbesondere für komplexe Systeme, für welche die wichtigsten Konformationen nicht nur einzelne Energieminima umfassen, sondern komplexe Teile der Energielandschaft mit vielen Minima, die wiederum weniger wichtige metastabile Teilmengen (unter Konformationen) enthalten. Dann liefern die in [Fis03] entwickelten Algorithmen eine hierarchische Zerlegung des Zustandsraumes in die wichtigsten Konformationen und deren Unterkonformationen sowie die wesentlichen Informationen über das Relaxationsverhalten, siehe Abb 3.

Parallel zu den überwiegend konzeptionellen Arbeiten zur Konformations-Dynamik wurden in unserer Arbeitsgruppe auch Rechnungen für ein konkretes System durchgeführt, das **Glyzin-Dipeptid** ($\text{CH}_3\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_3$, „GLDP“) im Vakuum [ASS04a]. Einerseits weist dieses System schon die wichtigsten Eigenschaften biologisch relevanter Moleküle auf. Wie auch bei größeren Peptidketten charakterisieren die Torsionswinkel (φ, ψ) des molekularen Rückgrates die molekulare Struktur und die typischen Konformationen werden durch das Wechselspiel von Wasserstoff-Brückenbindungen und sterischen Abstoßungen zwischen Atomen in benachbarten Peptid-Einheiten bestimmt (siehe Abb. 4). Andererseits ist dieses System durch die minimale Kettenlänge und durch das Fehlen von Seitenketten auf nur 19 Atome beschränkt, so dass quantenchemische und quantendynamische Rechnungen noch innerhalb gewisser Grenzen möglich sind.

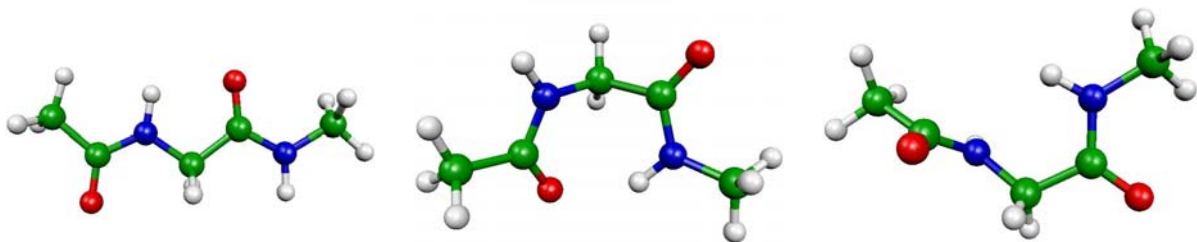


Abb. 4: Energetisch stabilste Konfigurationen des Glyzin-Dipeptids (GLDP). Von links nach rechts: C_5 , C_7, β . Die Strukturen unterscheiden sich nur durch die beiden Torsionswinkel φ, ψ zwischen dem zentralen C_α -Atom und den beiden Peptidbindungen CO-NH (aus [ASS04a])

Eine besonders im Hinblick auf größere Systeme wichtige Fragestellung ist die **Zuverlässigkeit empirischer Kraftfelder** im Vergleich zu quantenchemisch berechneten Potentialenergieflächen. Hier hat sich beim Vergleich mit Rechnungen auf DFT-Niveau (6-31+G(d),

B3LYP-Hybrid-Funktional) gezeigt, dass der Verlauf der Fläche in der (φ, ψ) Ebene zwar qualitativ reproduziert werden kann, die relative Energetik der verschiedenen Minima in kritischen Fällen (bei Abständen im Bereich weniger kJ/mol) aber nicht immer richtig vorhergesagt wird. Weiterhin wurde auch der Verlauf der molekularen Schwingungsfrequenzen in der (φ, ψ) Ebene berechnet. Die Schwingungsspektren für die drei oben angegebenen Strukturen zeigen charakteristische Unterschiede, insbesondere im Bereich der Amid-Schwingungen, die in der Infrarot bzw. Raman-Spektroskopie von Peptiden und Proteinen wegen ihrer Sensitivität bezüglich der Sekundärstruktur bevorzugt untersucht werden. Darüber hinaus gibt es auch signifikante Unterschiede im Bereich der Torsions-Schwingungen im fernen Infrarot-Bereich.

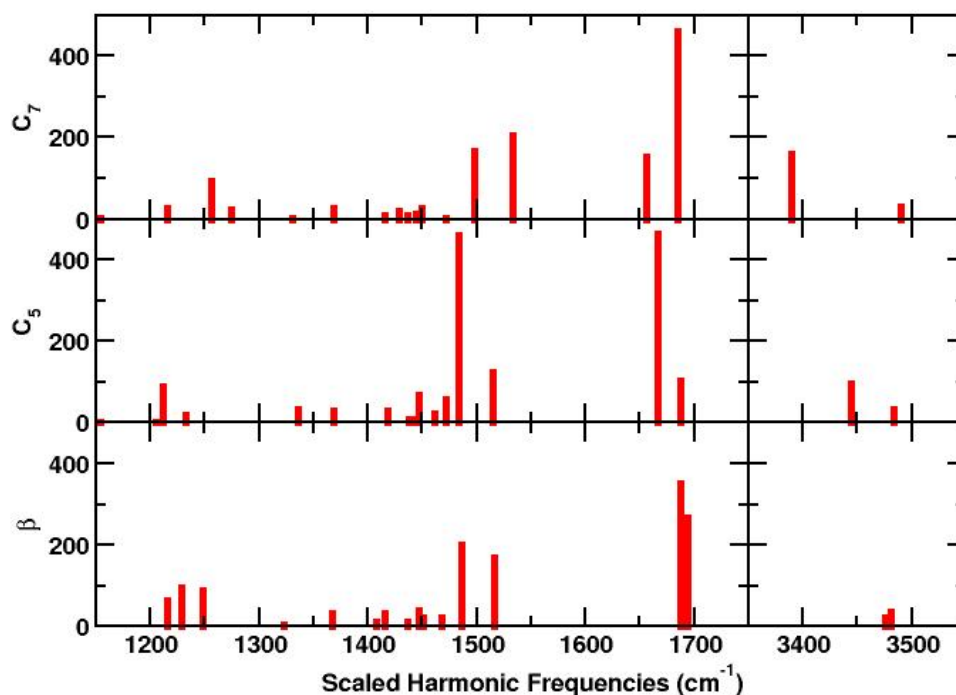


Abb. 5: Simulierte Infrarotspektren (in km/mol) für die energetisch stabilsten Konfigurationen des Glyzin-Dipeptids (6-31+G(d), B3LYP). Von oben nach unten: C_7 , C_5 , β (aus /ASS04a/)

Typischerweise werden bei Molekülen dieser Größenordnung die experimentellen Frequenzen vor allem im mittleren Infrarot durch DFT Rechnungen – ggf. mit einer geringfügigen Skalierung – auch qualitativ recht gut reproduziert [11]. Dagegen ergeben sich bei der Ver-

wendung empirischer Kraftfelder merkliche Diskrepanzen ergeben. Dies gilt insbesondere auch für die Normalmoden-Struktur, die für die Amid-Schwingungen des hier untersuchten GLDP stark von den quantenchemischen Ergebnissen abweicht. Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass auch bei den für die kommende Förderperiode geplanten Arbeiten an größeren Systemen auf Kraftfeldern basierende Rechnungen zur Konformations-Dynamik durch begleitende quantenchemische Rechnungen abgesichert werden müssen.

Von großem biochemischem Interesse ist die gekoppelte Dynamik der Amid-I Schwingungen (C=O Streckungen) in einem Peptidsystem, da sie besonders empfindlich von der Ausbildung intermolekularer Brückenbindungen sowie von der Sekundärstruktur von Peptid-Systemen abhängt. Hierzu gibt es – vor allem auch aus der Gruppe von P. Hamm – viele experimentelle und theoretische Ergebnisse zur Struktur und Flexibilität der Konformationen kleiner Alanin-Systeme in Wasser [12]. Letztere beruhen aber alle auf statischen Frequenzberechnungen; quantendynamische Arbeiten haben zum Zeitpunkt der Antragstellung noch nicht vorgelegen. Dadurch motiviert sind dann in unserer Arbeitsgruppe an Hand des Beispiels GLDP erstmals **Wellenpaket-Simulationen für die gekoppelten Amid-Schwingungen in einer Peptid-Kette** in reduzierter Dimensionalität simuliert worden. In einem ersten Schritt sind dazu stationäre (ϕ, ψ)-Torsions-Schwingungen des Rückgrates für den Grundzustand der Amid-I Schwingung berechnet worden. Diese sind teilweise stark delokalisiert und weisen signifikante Anharmonizitäten und Kopplungen auf. Entsprechende Simulationen für Amid-I-angeregte Zustände zeigen Kopplungen der in den einzelnen Peptid-Einheiten lokalisierten Amid-I Schwingungen, die spezifisch vom Torsionsschwingungszustand abhängen. Darauf aufbauend sind erstmals quantendynamische Simulationen durchgeführt worden /ASS04a/. Für einen von außen, z. B. durch einen Stoß mit Wasser, induzierten Konformations-Übergang weist die durch die Torsionsbewegung induzierte Dynamik der Amid-I-angeregten Zustände deutliche nicht-adiabatischer Übergänge auf, siehe Abb. 6. und auch die Vertauschung der beiden Spektrallinien bei ca. 1700 cm^{-1} in Abb. 5. Dies könnte zum experimentellen Nachweis von Konformations-Übergängen mit zeitaufgelöster IR-Spektroskopie führen.

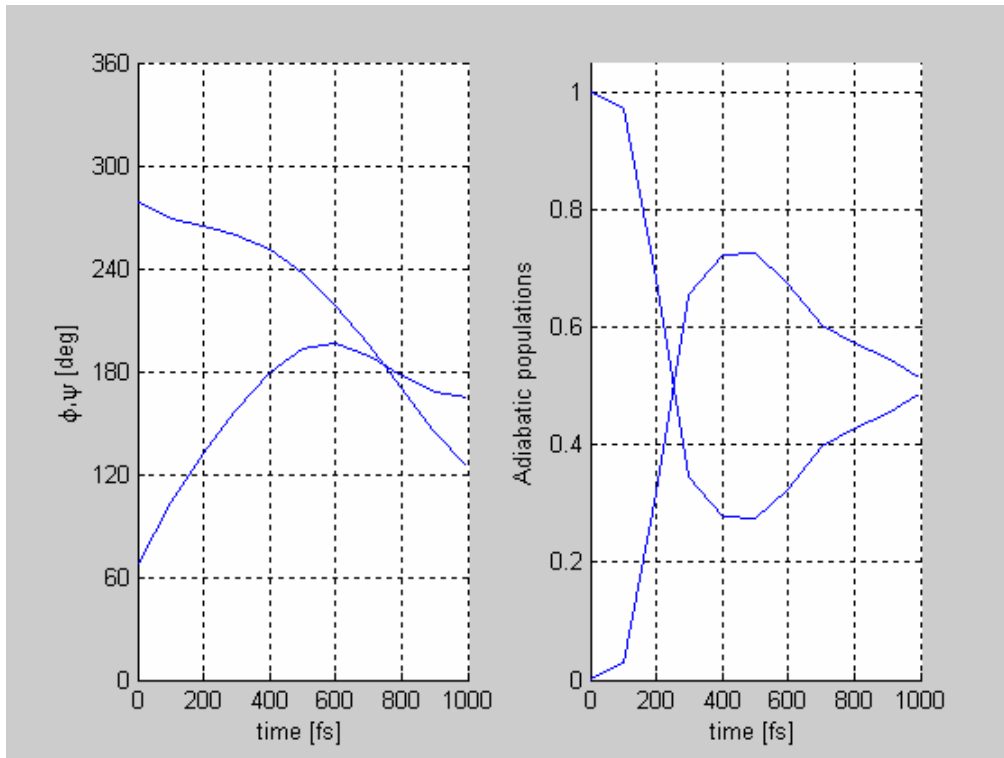


Abb. 6: Wellenpaketdynamik des GLDP beim Konformations-Wechsel mit 14.4 kJ/mol. Links: Erwartungswerte der Ramachandran-Winkel beim Übergang von der $C_7(\varphi=278^\circ, \psi=68^\circ)$ zur C_5 -Struktur ($180^\circ, 180^\circ$). Rechts: Population der adiabatischen Amid-I-Schwingungszustände

Relation zu Arbeiten außerhalb des Sfb 450: Während der zu Ende gehenden Förderperiode sind zahlreiche Arbeiten anderer Gruppen zur Konformation kleiner Peptid-Systeme erschienen, von denen uns zwei Ansätze besonders erwähnenswert erscheinen: (1) Für ein lichtgeschaltetes, zyklisches Oktapeptid konnte erstmals ein Konformations-Übergang in Echtzeit mit Hilfe zeitabhängiger Schwingungsspektroskopie nachgewiesen werden [13]. Es ist zu erwarten, dass in diesen oder vergleichbaren zeitabhängigen Experimenten die von uns vorhergesagten nicht-adiabatischen Übergänge nachgewiesen werden können. (2) Im vergangenen Jahr sind erstmals quanten-klassische Simulationen der Torsionsanregung eines Dipeptids durch äußeren Stoß veröffentlicht worden [14]. Leider fehlt dort sowohl ein Vergleich mit einer vollständig klassischen Simulation oder mit einer Quantensimulation (in reduzierter Dimensionalität). Hier können unsere Arbeiten zur (nicht-adiabatischen) Quantendynamik als Referenz dienen, bei dem quantenmechanische, quanten-klassische, und klassische Simulationen miteinander verglichen werden können.

Neben der Faltung einer einzelnen Kette stellen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Ketten einen anderen, äußerst wichtigen Aspekt der Konformationsdynamik dar. So werden Basenpaare in DNS durch **doppelte intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen** zusammengehalten. Ähnliche Bindungsverhältnisse findet man auch in Karbonsäure-Dimeren vor, die daher als einfachste Modellsysteme angesehen werden können (siehe Abb. 7 sowie auch TP B2). Während die Schwingungs-Spektren im Bereich der OH-Streckungen extrem komplex und erst ansatzweise verstanden sind [15], bietet sich zur Analyse der Bindungsverhältnisse auch der mittlere Infrarotbereich an (500 bis 1800 cm^{-1}). So sind in der Arbeitsgruppe von Prof. G. Meijer das Monomer und Dimer der Benzoesäure untersucht worden [16], siehe auch der Neuantrag für TP B7. Dabei nimmt die anti-symmetrische COH out-of-plane Biegeschwingung eine überraschende Sonderstellung ein. Zum einen ist die Frequenz im Dimer extrem weit blauverschoben (962 vs. 571 cm^{-1}), zum anderen kann sie nicht – im Gegensatz zu fast allen anderen Moden im betreffenden Spektralbereich – mit Standardmethoden (DFT, B3LYP) im Rahmen der harmonischen Näherung quantitativ reproduziert werden. Die signifikanten Abweichungen konnten von uns durch starke anharmonische Kopplungen erklärt werden /ASS04b/. Neben der intermolekularen Streckschwingung spielen insbesondere Wechselwirkungen mit der symmetrischen und der anti-symmetrischen OH-Streckung eine wichtige Rolle. Der Vergleich mit dem Monomer zeigt, dass die betreffende Biegeschwingungsfrequenz ein empfindlicher Indikator für die Bindungsverhältnisse in der doppelten Wasserstoffbrücke ist.

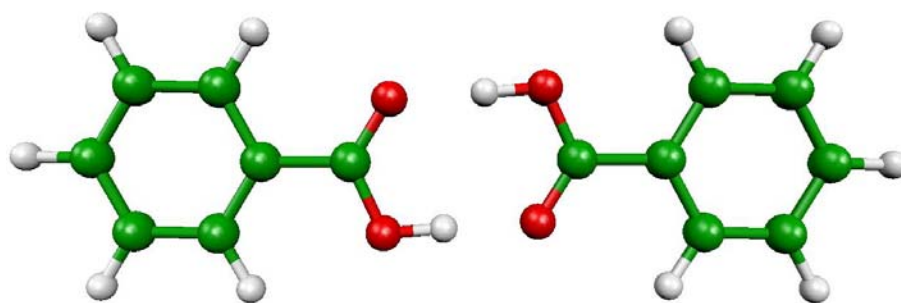


Abb. 7: Minimum-Energie-Struktur des Benzoesäure-Dimers

Referenzen:

- [1] Ch. Schütte, *Partial Wigner Transforms and the Quantum-Classical Liouville Equation*, Konrad-Zuse-Zentrum, Preprint SC-99-10, siehe <http://www.zib.de/bib> (1999).
- [2] C. C. Martens, J.-Y. Fang, *J. Chem. Phys.* **106**, 4918 (1997); A. Donoso, C. C. Martens, *J. Chem. Phys.* **112**, 3980, 7345 (2000); R. Kapral and G. Ciccotti, *J. Chem. Phys.* **110**, 8919 (1999).
- [3] C.-C. Wan, J. Schofield, *J. Chem. Phys.* **112**, 4447 (2000); *ibid.* **113**, 7047 (2000); M. Santer, U. Manthe, G. Stock, *J. Chem. Phys.* **114**, 2001 (2001).
- [4] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990); U. Müller and G. Stock, *J. Chem. Phys.* **107**, 6230 (1997); S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **105**, 2236 (1996).
- [5] M. Thachuk, M. Y. Ivanov, D. M. Wardlaw, *J. Chem. Phys.* **102**, 7462 (1995); **105**, 4094 (1996); **109**, 5747 (1998).
- [6] V. A. Apkarian, N. Schwentner, *Molecular Photodynamics in Rare Gas Solids*, *Chemical Reviews* **99**, 1481 (1999).
- [7] B. Schmidt, P. Zdanska, *Solution of the Time-Dependent Schrödinger Equation for Highly Symmetric Potentials*, *Comp. Phys. Comm.* **127**, 290 (2000).
- [8] J. Manz, P. Saalfrank, and B. Schmidt: *Quantum Dynamical Aspects of Rotationally and Vibrationally Mediated Photochemistry in Matrices and at Surfaces*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 957 (1997).
- [9] R. B. Gerber, M. V. Korolkov, J. Manz, M. Y. Niv, and B. Schmidt, *A Reflection Principle for the Control of Molecular Photodissociation in Solids: Model Simulation for F₂ in Ar*, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 76 (2000).
- [10] Ch. Schütte, *Conformational Dynamics: Modelling, Theory, Algorithm, and Application to Biomolecules*, Habilitationsschrift, Konrad-Zuse-Zentrum, Preprint SC-99-18, siehe <http://www.zib.de/bib> (1999).
- [11] E. G. Robertson, J. P. Simons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1 (2001).
- [12] S. Woutersen and P. Hamm, *J. Phys. Cond. Matt.* **14**, R1035 (2002).
- [13] J. Bredenbeck, J. Helbing, R. Behrendt, Ch. Renner, L. Moroder, J. Wachtveitl, P. Hamm, *J. Phys. Chem. B* **107**, 8654 (2003).
- [14] M. Wang, J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **118**, 7846 (2003); **119**, 11152 (2003).
- [15] G. M. Florio, T. S. Zwier, E. M. Myshakin, K. D. Jordan, E. L. Sibert III, *J. Chem. Phys.* **118**, 1735 (2003).
- [16] J. M. Bakker, L. M. Aleese, G. van Helden, G. Meijer, *J. Chem. Phys.* **119**, 11180 (2003.)

Veröffentlichungen des Teilprojekts (2001-2004)

- /ASS04a/ J. Antony, B. Schmidt, Ch. Schütte, *Quantum Effects on Vibrational Dynamics of Glycine Dipeptide*, J. Chem. Phys., submitted (2004).
- /ASS04b/ J. Antony, J. M. Bakker, G. v. Helden, G. Meijer, B. Schmidt, Ch. Schütte, *Effect of Anharmonic Coupling on the COH out-of-plane Vibration of Benzoic Acid Monomer and Dimer*, Chem. Phys. Lett., submitted (2004).
- /BMS02/ V. Berghof, M. Martins, B. Schmidt, N. Schwentner, *Vibrational Overtones and Rotational Structure of HCl in Rare Gas Matrices*, J. Chem. Phys. **116**, 9364 (2002).
- /CGK01/ G. Chaban, R. B. Gerber, M. V. Korolkov, J. Manz, M. Y. Niv, B. Schmidt, *Photodissociation Dynamics of Molecular Fluorine in an Argon Matrix Induced by Ultrashort Laser Pulses*, J. Phys. Chem. A **105**, 2770 (2001).
- /DeS03/ P. Deuflhard, Ch. Schütte, *Molecular Conformation Dynamics and Computational Drug Design*, to appear in: Lecture Notes on Invited Talks at International Congress of Industrial and Applied Mathematics (2003).
- /FSD02/ A. Fischer, Ch. Schütte, P. Deuflhard, F. Cordes, *Hierarchical Uncoupling-Coupling of Metastable Conformations*, in: Computational Methods for Macromolecules: Challenges and Applications, Proceedings of the 3rd International Workshop on Algorithms for Macromolecular Modeling. Edited by T. Schlick and H. H. Gan, LNCSE, Springer, **24** (2002).
- /HMS04/ W. Huisinga, S. Meyn, Ch. Schütte, *Phase Transitions & Metastability in Markovian and Molecular Systems*, accepted for Ann. Appl. Probab. (2004).
- /HSS01/ I. Horenko, B. Schmidt, Ch. Schütte, *A Theoretical Model for Molecules Interacting with Laser Pulses: The Floquet-Based Quantum-Classical Liouville Equation*, J. Chem. Phys. **115**, 5733 (2001).
- /HSS02a/ I. Horenko, B. Schmidt, Ch. Schütte, *Multidimensional Classical Liouville Dynamics with Quantum Initial Conditions*, J. Chem. Phys. **117**, 4643 (2002).
- /HSS02b/ I. Horenko, Ch. Salzmann, B. Schmidt, Ch. Schütte, *Quantum-Classical Liouville Approach to Molecular Dynamics: Surface Hopping Gaussian Phase-Space Packets*, J. Chem. Phys. **117**, 11075 (2002).
- /HSS03/ W. Huisinga, Ch. Schütte, A. M. Stuart, *Extracting Macroscopic Stochastic Dynamics: Model Problems*, Comm. Pure. Appl. Math. **56**, 234 (2003).
- /HoW03/ I. Horenko, M. Weiser, *Adaptive Integration of Multidimensional Molecular Dynamics*, J. Comp. Chem. **24**, 1921 (2003).
- /HWS04/ I. Horenko, M. Weiser, B. Schmidt, Ch. Schütte, *Fully Adaptive Propagation of Quantum-Classical Liouville Dynamics*, J. Chem. Phys., accepted (2004).
- /KoS03/ M. V. Korolkov and B. Schmidt, *Quantum Molecular Dynamics Driven by Short and Intense Laser Pulses: Towards the Limits of the Floquet Picture*, Comp. Phys. Comm., submitted (2003).

- /ScH02/ Ch. Schütte and W. Huisinga, *Biomolecular Conformations can be Identified as Metastable Sets of Molecular Dynamics*, in: Handbook of Numerical Analysis, Volume X: Special volume: Computational chemistry, edited by P. G. Ciarlet and J. L. Lions (2002).
- /SWH03/ Ch. Schütte, J. Walter, C. Hartmann, W. Huisinga, *An Averaging Principle for Fast Degrees of Freedom Exhibiting Long-Term Correlations*, SIAM Multiscale Modeling and Simulation, accepted (2003).

Abgeschlossene Dissertationen:

- [Hor03] I. Horenko, Modeling and Numerical Simulation of Quantum Effects in Molecular Dynamics, *Fachbereich Mathematik und Informatik der FU Berlin* (Jul. 2003).
Betreuer: B. Schmidt und Ch. Schütte
- [Fis03] A. Fischer, An Uncoupling-Coupling Method for Markov Chain Monte Carlo Simulations with an Application to Biomolecules. *Fachbereich Mathematik und Informatik der FU Berlin* (Jul. 2003). Betreuer: Ch. Schütte und P. Deuflhard.,
<http://www.diss.fu-berlin.de/2003/234>

Wissenschaftliche Mitarbeiter des TP C5 (2001-2004)

Christof Schütte, Burkhard Schmidt, Alexander Fischer, Christian Salzmann, Illia Horenko