

Theoretische Chemie – Quo Vadis?

Walter Thiel*



Walter Thiel, Direktor,
Max-Planck-Institut
für Kohlenforschung,
Abteilung Theorie

Give us insight, not numbers.

Charles Coulson, Theoretischer Chemiker,
1960

Theoretische Konzepte durchdringen die Chemie stärker als man gemeinhin denkt. Chemiker sind intuitiv vertraut mit den verschiedenen Arten der chemischen Bindung, mit der Struktur, Spektroskopie und Dynamik von Molekülen und mit der Vielfalt der möglichen chemischen Reaktionen. Sie verwenden bei der Beschreibung und der Analyse chemischer Phänomene theoretisch fundierte Konzepte, die beispielsweise aus der Quantenmechanik oder aus der statistischen Mechanik stammen. Es ist seit jeher die primäre Aufgabe der Theoretischen Chemie, diesen konzeptionellen und begrifflichen Rahmen zum Verständnis der Chemie bereit zu stellen.

Der stürmische Aufschwung der Theoretischen Chemie in den letzten Jahrzehnten hat aber eher damit zu tun, dass numerische Rechnungen und Simulationen immer genauer und leistungsfähiger geworden sind, durch das synergetische Zusammenwirken von Fortschritten bei den Rechenmethoden, der Software und der Hardware. Diese Entwicklung hat dazu geführt, dass heute weite Bereiche der Chemie mit den Methoden der Computerchemie realistisch modelliert werden können.

Typische Beispiele für solche Anwendungen sind hochgenaue Ab-initio-Rechnungen zur Spektroskopie und Dynamik kleiner Moleküle, Dichtefunktionalrechnungen zu Reaktionsmechanismen und zur Katalyse in der Übergangsmetallchemie, QM/MM-Rechnungen an enzymatischen Reaktionen und Molekulardynamik-Simulationen von Biomolekülen. Diese aktuellen Anwendungsbeispiele sind zwar sehr unterschiedlich, aber in all diesen Fällen bieten die Rechnungen unabhängige und verlässliche Informationen, die oft komplementär zum Experiment sind und wesentlich zum Verständnis beitragen. In den „Computational Sciences“ werden Simulationen daher – neben Theorie und Experiment – auch als dritte Säule der Wissenschaft bezeichnet.

Methodenentwicklung

The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed.

Paul Dirac, Physiker, 1929

Was bleibt methodisch zu tun? Es wäre natürlich grundfalsch, sich mit dem Status Quo zufrieden zu geben. Die Theoretische Chemie lebt von den

Fortschritten bei der Methoden- und Programmentwicklung. Eine offenkundige Herausforderung ist die Genauigkeit der theoretischen Vorhersagen, die gesteigert werden kann, wenn die zugrunde liegenden Näherungen verbessert werden. Dies wird auf breiter Front versucht (Stichworte: explizit korrelierte Ab-initio-Verfahren, Multireferenz-Methoden, verfeinerte und theoretisch fundierte Dichtefunktionale, polarisierbare Kraftfelder, Ab-initio-Quantendynamik). Eine zweite Herausforderung betrifft die Komplexität chemischer Prozesse. Auch wenn man anhand stark vereinfachter Modellsysteme wertvolle Einsichten gewinnen kann, sollte man eigentlich die echten realen Systeme möglichst komplett und wirklichkeitsgetreu erfassen. Dies erfordert zum einen die Einbeziehung der Umgebung, sei es explizit atomistisch oder durch größere Ansätze bis hin zu Kontinuumsmodellen (Stichworte: Multiskalen-Methoden, mesoskopische Simulationen) und zum anderen eine adäquate Behandlung der enorm großen Zahl an Freiheitsgraden in solchen Systemen (Stichworte: Sampling des Konfigurationsraums, Entropie). Generelle Ziele bei jeglicher Methodenentwicklung sind Allgemeinheit und Robustheit: Rechenverfahren sollten idealerweise auf beliebige Systeme anwendbar sein (d.h. auf alle Elemente des Periodensystems und auf beliebige Typen von Verbindungen) und dabei eine möglichst gleichmäßige Genauigkeit garantieren (d.h. keine wilden Ausreißer). Eine weitere wesentliche Aufgabe bei der Programmentwicklung ist die technologische Anpassung der Codes an neue

[*] W. Thiel

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Mülheim (Deutschland)

leistungsfähigere Rechnertypen und -architekturen – aktuell geht es darum, zum einen massiv parallele Systeme mit Hunderttausenden von Prozessoren und zum anderen Hybrid-Systeme mit schnellen Graphikprozessoren für die Programme aus der Chemie nutzbar zu machen, um so die verfügbare Rechenleistung um Größenordnungen zu steigern. Wenn man all diese Tendenzen im Zusammenhang sieht, darf man sicher sein, dass die Möglichkeiten der Computerchemie auch in Zukunft rasant wachsen werden – unter der Voraussetzung, dass die Methoden- und Programmentwicklung weiterhin so aktiv wie bisher betrieben wird.

Praktische Anwendungen

There is nothing more practical than a good theory.

Kurt Lewin, Psychologe, 1951

Wie steht es mit Anwendungen, mit der Lösung konkreter chemischer Probleme auf dem Computer? Idealtypisch kann man zwischen drei Anwenderkreisen unterscheiden (auch wenn die Grenzen fließend sind und manchmal eine Personalunion vorliegen mag): Der Theoretiker will oft primär die Leistungsfähigkeit und die Grenzen von neu entwickelten Rechenverfahren erproben, beispielsweise durch systematische Validierungen an etablierten Benchmarks oder durch neuartige anspruchsvolle Erstanwendungen („proof-of-principle“). Der Computerchemiker ist meist durch chemische Fragestellungen motiviert, er verwendet die richtigen („state-of-the-art“) Rechenmethoden, um auf dem gewählten Arbeitsgebiet durch breit angelegte theoretische Untersuchungen qualitative Einsichten zum Verständnis der Chemie zu gewinnen. Der Experimentator ist an der Lösung konkreter Probleme interessiert, er nutzt theoretische Standardrechnungen dabei als eine zusätzliche Methode zur Charakterisierung und zum Verständnis seiner experimentellen Befunde. Alle diese Typen von Anwendungen sind legitim – die Vielfalt an solchen möglichen Anwendungen ist sicher eine Stärke der Theoretischen Chemie.

Wo liegen die Gefahren bei Anwendungen speziell für Experimentatoren? In der Theoretischen Chemie ist der Technologietransfer zu den experimentellen Gruppen relativ einfach. Im konzeptionellen Rahmen einer „Modellchemie“ (John Pople) gibt es wohldefinierte Rechenverfahren, die in (teilweise kommerziellen) Programmpaketen verfügbar sind und leicht implementiert und benutzt werden können („black box“). Normalerweise wird es in einer experimentellen Arbeitsgruppe immer einige IT-kundige Doktoranden und Postdocs geben, die solche Programme gerne anwenden. Was ist dabei zu beachten? Zunächst muss man sich fragen, ob theoretische Rechnungen für ein konkretes Problem überhaupt sinnvoll sind (im Hinblick auf die zu erwartenden Ergebnisse). Als nächstes ist zu entscheiden, an welchem Modellsystem gerechnet werden soll: Vereinfachungen des realen Systems sind zwar unvermeidbar, dabei müssen aber natürlich alle wesentlichen Komponenten in dem Modell erhalten bleiben; Fehler bei diesem essentiellen Schritt können später kaum noch korrigiert werden. Mit der Wahl des Modellsystems verbunden ist die Entscheidung über das verwendete Rechenverfahren und das konkrete Vorgehen; hier ist inhaltliche Expertise gefragt, weil die Theoretische Chemie eine Hierarchie von Rechenmethoden anbietet, die sich in Anwendungsbreite, Rechenaufwand und Genauigkeit unterscheiden. Auch wenn man sich für ein Standardverfahren wie Dichtefunktionaltheorie entscheidet, sind weitere Festlegungen erforderlich (z.B. hinsichtlich Funktional, Basissatz und Rechenprogramm), und aufgrund von methodischen Weiterentwicklungen können Standardansätze wie B3LYP/6-31G* durchaus obsolet werden. Die Durchführung der eigentlichen Rechnungen ist dann meist weniger kritisch, obwohl natürlich technische Probleme auftreten können (z.B. fehlende Konvergenz, erfolglose Optimierungen usw.), die aber von Mitarbeitern mit der nötigen Erfahrung in der Regel gemeistert werden. Potentiell schwieriger ist der Umgang mit den erhaltenen Ergebnissen: Der Glaube an die Unfehlbarkeit des Computers ist genauso wenig gerechtfertigt wie ein tiefes Miss-

trauen gegenüber den ausgedruckten Zahlen. Man muss stattdessen in der Lage sein, die Fehlerbalken bei den theoretischen Ergebnissen realistisch einzuschätzen, und es empfiehlt sich, dabei nicht auf eine einzige Zahl zu starren, sondern alle rechnerisch zugänglichen Informationen auszuwerten und mit den experimentellen Befunden zu einem Gesamtbild zusammenzuführen. „Give us insight, not numbers“ (Charles Coulson) – dies ist der Anspruch, dem man sich bei der Analyse der Ergebnisse stellen muss.

Kooperationen

You cannot believe in astronomical observations before they are confirmed by theory.

Sir Arthur Eddington, Astronom, zitiert von S. Chandrasekhar, *Nature* **1974**, 252, 15

Die skizzierten Überlegungen treffen generell auf anwendungsorientierte Rechnungen zu, gleichgültig von wem sie durchgeführt werden. Bei hauptberuflichen Theoretikern und Computerchemikern erwartet man, dass sie sich all dieser Aspekte bewusst sind und dass sie die lokalen experimentell arbeitenden Kollegen unterstützen können, wenn diese bei den eigenen Anwendungen auf Probleme stoßen. Es ist sicher gut, wenn Standardrechnungen direkt in den experimentellen Arbeitsgruppen gemacht werden, weil dort der unmittelbare Bezug zur chemischen Fragestellung besteht. Eventuell nötige Hilfestellungen seitens der lokalen Kollegen aus der Theorie sollten hierbei selbstverständlich sein ebenso wie eine generelle Diskussionsbereitschaft, die erfahrungsgemäß zu spannenden Kooperationen führen kann. Was anfangs wie eine Bringschuld für die Theorie aussieht, kann die eigene Forschung durchaus beflügeln.

Perspektiven

We may even judge the degree of perfection to which a science has arrived by the facility with which it may be submitted to calculation.

Adolphe Quetelet, Mathematiker, 1828

Welche langfristigen Entwicklungen bringen uns voran? Zwei offensichtliche Antworten für den Bereich der Universitäten: Zum einen muss eine zeitgemäße moderne Ausbildung der Chemiestudenten in Theoretischer Chemie erfolgen, bei der die theoretischen Grundlagen des Fachs ebenso gründlich erlernt werden wie der praktische Umgang mit den Werkzeugen der Computerchemie. Zum anderen eine Stärkung des Fachs durch geeignete Berufungen: Es werden auf Professorebene sowohl Theoretiker als auch Computerchemiker gebraucht, welche gemeinsam das Fach in der gesamten Breite vertreten und in der Forschung

mit den experimentellen Kollegen zusammenarbeiten können.

Quo vadis? Die Theoretische Chemie hat sich in den letzten Jahrzehnten ausgehend von eher esoterischen Anfängen zu einem wichtigen eigenständigen Teil der Chemie und zu einem gesuchten Partner des Experiments entwickelt. Wenn man bedenkt, was heute im Vergleich zu der Zeit vor 10, 20 oder 30 Jahren an realistischen Rechnungen und Simulationen möglich ist, so erkennt man die rasanten Fortschritte auf diesem Gebiet. Diese Dynamik erscheint ungebrochen und verheißt einiges für

die Zukunft. Das Experiment wird immer im Zentrum der Chemie bleiben, aber die Theorie wird zunehmend zum Design von Experimenten (durch Vorhersagen) und zur Interpretation der experimentellen Befunde (durch unabhängige Informationen aus begleitenden Rechnungen) beitragen können. Dabei wird die Theorie gefordert sein, anhand der zunehmend genauen Rechnungen die qualitativen theoretischen Konzepte der Chemie zu überprüfen und zu erweitern – letzten Endes kann es nicht darum gehen, Zahlen zu produzieren, sondern zu verstehen, was bei chemischen Prozessen geschieht.