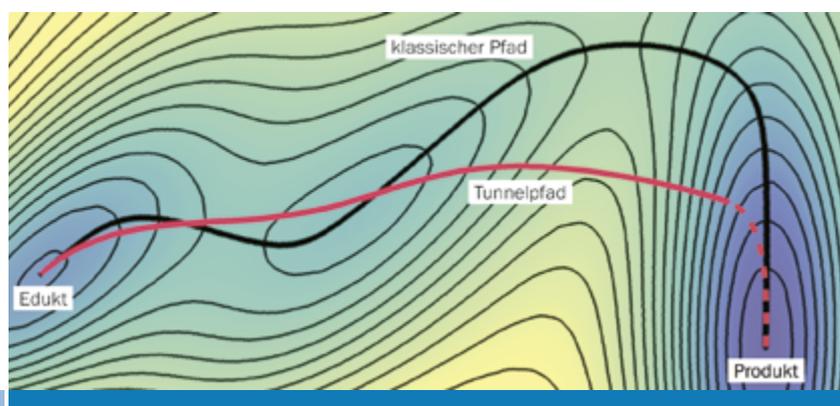


Der Tunneleffekt in der Chemie

Wirft man einen Ball gegen eine Wand, dann prallt er zurück. Das gilt für Bälle und Wände, die der klassischen Mechanik gehorchen. Macht man, bildlich gesprochen, den Ball jedoch ganz leicht und klein und die Wand dünn, dann folgen beide den Regeln der Quantenmechanik. Und nun kann Erstaunliches passieren: Nicht jeder Ball prallt auch von der Wand ab, einige „fliegen“ förmlich durch die Wand, als wäre sie nicht vorhanden. Die Bälle verlieren dabei weder an Impuls noch an Energie. Kurios ist dabei, dass Wand und Ball trotz des glatten „Durchschusses“ gänzlich unversehrt bleiben.



01

Tunnelpfad (Instanton) im Vergleich zum klassischen Pfad beim Übergang von einem Eduktminimum zum Produktminimum in einem Energiehöhenliniendiagramm des Müller-Brown-Potentials. Niedrige Energie ist blau dargestellt, hohe Energie gelb. Der Instantonpfad ist kürzer als der klassische Pfad, aber teils höher in der Energie. Seine Fortsetzung als klassischer Pfad in Bereiche unterhalb der Reaktandenenergie ist gestrichelt dargestellt.

1. EINLEITUNG

Was hier nun etwas salopp beschrieben wurde, nennt man den quantenmechanischen Tunneleffekt. Dieser wurde in den 1920er Jahren von zwei Forschern unabhängig voneinander beschrieben: einmal von Friedrich Hund in Bezug auf chemische Reaktionen und einmal von George Gamow zur Erklärung des radioaktiven Zerfalls. Das eigentlich Erstaunliche an dem Effekt ist nun, dass ein Teilchen auch dann eine Barriere überwinden kann, wenn es im Grunde gar nicht die Energie dafür hätte, diese zu bezwingen.

Quantenmechanik

Objekte in unserem Alltag bewegen sich nach den Gesetzen der klassischen Physik. Leichte und kleine Körper, wie zum Beispiel Atome und Moleküle, weichen davon ab. Sie werden durch die Quantenmechanik beschrieben. Position und Geschwindigkeit eines Teilchens können beispielsweise nicht gleichzeitig exakt bestimmt werden, was in Heisenbergs Unschärferelation zusammengefasst ist. Man kann Wahrscheinlichkeitsaussagen über die Bewegung solcher Teilchen machen, aber keine spezifischen Bahnen angeben. Alle quantenmechanischen Objekte haben Teilchen- und Welleneigenschaften. Letztere bedingen unter anderem, dass sich Atome mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit sowohl vor als auch hinter einer Energiebarriere aufhalten können. Das ergibt den Tunneleffekt.

SUMMARY

Quantum tunneling, the penetration of energy barriers, is an important alternative in many areas of chemistry to classical, thermally activated processes. Despite its main effect on hydrogen transfer reactions at low temperature, cases are known in which tunneling plays a role even above room temperature and / or including heavy elements. The calculation of tunneling probabilities or rates requires more computational effort than the determination of classical rates. Instanton theory is an accurate and efficient method to calculate tunneling rate constants even for system with several dozen quantized atoms. The implementation in the flexible quantum chemical program ChemShell makes the instanton method accessible to the scientific community. The discovery of further reactions, which are altered or even enabled by the tunneling effect, is to be expected.

Dem leichten, kleinen Ball entsprechen in der Natur die Atome, die sich gemäß der quantenmechanischen Gesetzmäßigkeiten bewegen und somit beim Überwinden von chemischen Reaktionsbarrieren den beschriebenen Tunneleffekt ausnutzen können. Eine klassische, „normale“ chemische Reaktion, bei der diese quantenmechanischen Effekte der Atombewegung vernachlässigt werden, benötigt thermische Energie zur Überwindung einer Reaktionsbarriere. Je höher die Temperatur, desto mehr thermische Energie steht zur Verfügung und desto höher ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Im Gegensatz dazu verläuft das Durchtunneln einer Energiebarriere temperaturunabhängig. Im Prinzip wird jede chemische Reaktion bei ausreichend tiefer Temperatur durch den Tunneleffekt dominiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die sogenannte Geschwindigkeitskonstante charakterisiert. Wie der Name schon andeutet, hängt die thermische Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur, der Barrierenhöhe (genaugenommen: der Barrierenhöhe der freien Energie) und geringfügig von der Masse ab. Die Geschwindigkeitskonstante für Tunnelvorgänge ist temperaturunabhängig, sinkt aber mit steigender:

- Höhe der Barriere,
- Breite der Barriere (also der Länge des Tunnelpfades) und
- Masse der beteiligten Atome.

Aufgrund der Massenabhängigkeit ist der Tunneleffekt hauptsächlich für solche Reaktionen relevant, bei denen Wasserstoff, das leichteste aller Atome, involviert ist. Bei schwereren Atomen sind die Quanteneffekte weniger ausgeprägt.

Experimentell ist der Tunneleffekt nur indirekt nachweisbar: Einerseits durch eine temperaturunabhängige Reaktionsgeschwindigkeit bei niedriger Temperatur, andererseits durch einen besonders großen kinetischen Isotopeneffekt. Die Massenabhängigkeit der Tunnelrate ist bedeutend größer als die der klassischen Rate. So fanden wir beispielsweise Reaktionen, die mit leichtem Wasserstoff (Protium) über 3000 mal schneller ablaufen als mit dem chemisch äquivalenten Wasserstoffisotop Deuterium, also schwerem Wasserstoff [1]. In Simulationen ist der Tunneleffekt hingegen bedeutend leichter nachzuweisen, da Reaktionsgeschwindigkeiten mit und ohne Tunnelbeitrag berechnet werden können.

Es gibt viele Methoden um Geschwindigkeitskonstanten für Tunnelvorgänge zu berechnen. Die rigoroseste Herangehensweise ist dabei die Quantendynamik, die die Kerndynamik des Atoms durch die zeitabhängige Schrödingergleichung löst. Dies ist im Allgemeinen nur für Systeme mit wenigen Atomen möglich, bei denen man sich der globalen Potentialenergieoberfläche durch eine analytische Funktion annähern kann. Da quantenmechanische Effekte bei der Bewegung von Atomen deutlich weniger Bedeutung haben als beispielsweise bei Elektronen, ist eine semiklassische Beschreibung (Wentzel-Kramers-Brillouin-Methode (WKB) o. ä.) der Atombewegung oft ausreichend. Kurz zusammengefasst wird dabei ein konkreter Tunnelpfad verwendet, Abweichungen davon werden lediglich genähert betrachtet. Dabei ergeben sich Wahlmöglichkeiten für den Pfad, der eine möglichst

Feynmanpfade

Es gibt einige unabhängige Verfahren, die Gesetze der Quantenmechanik mathematisch zu formulieren. Der bekannteste Ansatz ist die Schrödingergleichung, eine Differentialgleichung, deren Lösungen die Wellenfunktion der betreffenden Systeme darstellt. Die Heisenbergsche Matrixformulierung ist eine Alternative, eine weitere ist Feynmans Pfadintegralverfahren. Es erlaubt auf Grund einer mathematischen Äquivalenz, die quantenmechanische Bewegung eines Teilchens durch die rein klassische Bewegung einer Kette von identischen Teilchen, die durch Federn verbunden sind, zu beschreiben. Während sich die Schrödingergleichung gut zur numerischen Simulation der Elektronen eignet, findet Feynmans Pfadintegralverfahren häufig, so wie hier, zur Beschreibung quantenmechanischer Atombewegung Verwendung.

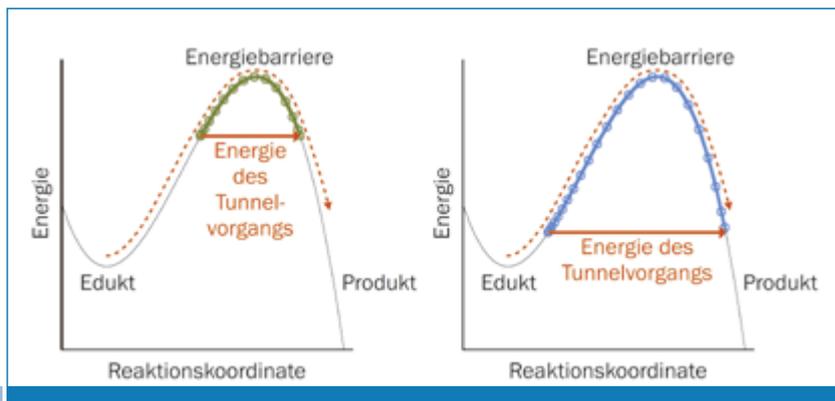
hohe Tunnelwahrscheinlichkeit ergeben soll. Die hier vorgestellte Instantonmethode optimiert die Tunnelrate, wählt also den Pfad – Instanton genannt – der die Tunnelrate maximiert.

2. THEORIE

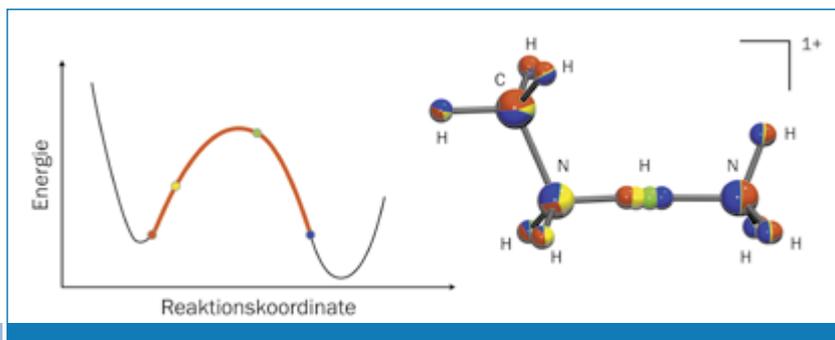
Die Instantontheorie basiert auf der Pfadintegralmethode des Physikers Richard P. Feynman. Diese Methode ermöglicht eine besonders effiziente Formulierung der

Quantenmechanik, um mit Hilfe einer semiklassischen Näherung Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen. In der Quantenchemie wird die Pfadintegralmethode häufig zusammen mit der Molekulardynamik verwendet. Die Instantontheorie verwendet jedoch Geometrieoptimierung in Kombination mit Pfadintegralen: Mathematisch lässt sich das Instanton als Sattelpunkt erster Ordnung im Raum der Feynmanpfade beschreiben. Wir konnten zeigen, dass Suchalgorithmen, die in der theoretischen Chemie schon lange zur Lokalisierung von Sattelpunkten genutzt wurden, sich auch hervorragend zur Bestimmung des Instantonpfades eignen [2]. Damit kann mit Hilfe unseres Geometrieoptimierers DL-FIND, der u. a. im Programm ChemShell zum Einsatz kommt, die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante unter Berücksichtigung des Tunneleffekts effizient durchgeführt werden. Der Instantonpfad erstreckt sich vom Bereich des Eduktminimums – also der Geometrie der Ausgangsstoffe – über die Energiebarriere zum Produkt (02). Je tiefer die Temperatur, desto länger ist der Instantonpfad, da die Bedeutung des Tunneleffekts für die chemische Reaktion stetig zunimmt. Bei steigender Temperatur wird der Instantonpfad immer kürzer, bis er schließlich bei der Übergangstemperatur T_c auf einen Punkt kollabiert, nämlich den klassischen Übergangszustand, ein Sattelpunkt auf der Potentialenergieoberfläche. Alle Größen, die zur Ermittlung von T_c benötigt werden, sind bei klassischen Berechnungen eines Übergangszustands bekannt. Damit kann T_c verwendet werden, um abzuschätzen, ab welcher Temperatur der Tunneleffekt für eine gegebene Reaktion eine signifikante Rolle spielt.

In der technischen Berechnung der Geschwindigkeitskonstante bestimmt man zuerst die Strukturen und die harmoni-



Instanton in einem eindimensionalen Potential für eine höhere Temperatur (links) und eine niedrigere Temperatur (rechts). Die gestrichelte Linie entspricht dem klassischen thermischen Übergang.



Instantonpfad für die Protonenübertragung von Methylammonium (links) zu Ammoniak (rechts). Links: Energie gegen Reaktionskoordinate (schematisch), das Instanton ist rot dargestellt. Die rechts gezeigten Bilder sind jeweils als Kreise markiert. Rechts: Der Instantonpfad in vier Bilder zerlegt, die überlagert dargestellt sind. Das rote Molekül liegt am Beginn des Pfades (Edukt), das blaue am Ende (Produkt) und das gelbe und grüne dazwischen.

02

03

Quantenchemie / Elektronenstrukturtheorie

In der Quantenchemie, auch Elektronenstrukturtheorie genannt, wird die Schrödingergleichung für die Elektronen eines Moleküls näherungsweise gelöst. Häufig verwendete Verfahren sind die Hartree-Fock-Methode und darauf aufbauende Elektronenkorrelationsmethoden oder Dichtefunktionaltheorie (DFT). Neben Molekülorbitalen und Elektronendichten (s. das Beispiel in (04)), erhält man daraus die Kräfte, die zwischen den Atomen wirken, bzw. die Potentialenergiefläche, auf der sich die Atome bewegen. Elektronen- und Atombewegungen werden häufig entkoppelt betrachtet, man nennt das die Born-Oppenheimer-Näherung. Oft kann die Bewegung der Atome klassisch beschrieben werden. Sollen jedoch rein quantenmechanische Phänomene, wie der Tunneleffekt, simuliert werden, ist auch für die Atombewegung eine quantenmechanische Herangehensweise erforderlich.

schen Schwingungsfrequenzen der Edukte und Produkte, sowie des Übergangszustandes der Reaktion. Damit erhält man auch T_c . Anschließend wählt man einen Startpfad um davon ausgehend den Instantonpfad zu optimieren. Dazu muss man den Instantonpfad in eine diskrete Anzahl von Bildern (Replikas des Moleküls, also Punkte auf der Potentialoberfläche) zerlegen, das ergibt oft zwischen zehn und hundert Stück. Dann wird ein Sattelpunkt des Pfades gesucht (Beispiele in (02) und (03)). Bei der Suche müssen an jedem einzelnen Bild die Energie und die Kraft auf alle Atome berechnet werden, was quantenchemische Berechnungen der Elektronenstruktur erforderlich macht. Wir verwenden dazu meist die sogenannte Dichtefunktionaltheorie. Nachdem der Instantonpfad optimiert wurde, wird die Geschwindigkeitskonstante berechnet. Für jede Temperatur ist eine erneute Optimierung des Instantonpfades erforderlich. Dabei ist es günstig, einen Pfad bei ähnlicher Temperatur als Ausgangspunkt für die Optimierung zu verwenden. Vor allem bei niedriger Temperatur sammeln sich viele Bilder an einem Ende des Pfades. Dieser Bereich des Pfades ist zwar von besonderer Bedeutung, um die Geschwindigkeitskonstante zu berechnen, jedoch führt diese ungleichmäßige Verteilung zu einer ungenauen Beschreibung anderer Teile des Pfades, vor allem dem Bereich in der Nähe des Energiemaximums. Uns ist es gelungen, eine Formulierung mit adaptiver Schrittweite herauszufinden [3], mit der sich eine gleichmäßigere Verteilung der Bilder gewährleisten lässt.

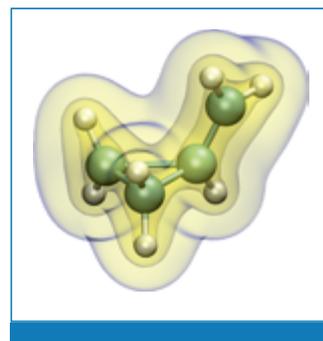
Die Genauigkeit der Instantontheorie kann durch Vergleich zu analytisch löslichen Problemen getestet werden. So stimmt die Transmissionsrate beispielsweise der Eckart-Barriere bei tiefen Temperaturen, im Bereich reiner Tunnelvorgänge ohne Temperatureinfluss, gut mit der exakten

Rate überein [1]. Bei höheren Temperaturen, speziell nahe der Übergangstemperatur überschätzt die Instantontheorie jedoch die Rate aber häufig. Sobald der Instantonpfad zu einem Punkt kollabiert ist, ist die Methode mithin nicht mehr anwendbar. Der Temperaturbereich in dem die Anwendung möglich ist, ist also nach oben systemspezifisch auf den Bereich begrenzt, in dem Tunneln eine signifikante Rolle spielt. Auch können so spezielle Quantenphänomene, wie Kohärenz und Resonanzen durch die Instantontheorie auf Grund des statistisch-probabilistischen Ansatzes nicht beschrieben werden. Der Vergleich mit experimentellen Daten ist schwieriger, da hierbei zum Fehler der Instantontheorie auch unvermeidlich der Fehler des zugrundeliegenden Potentials, im Allgemeinen der zugrundeliegenden Elektronenstrukturtheorie, hinzu kommt.

3. TUNNELREAKTIONEN

3.1 Organische Chemie

Schon seit Jahrzehnten ist die Bedeutung des Tunneleffekts in chemischen Reaktionen bekannt. In vielen Fällen beschleunigt er die Reaktion bei tiefen Temperaturen, ohne die Umsetzung qualitativ zu verändern. Dabei ist dem Tunnelbeitrag experimentell nur schwer beizukommen, lässt er sich doch nur indirekt, beispielsweise über einen hohen kinetischen Isotopeneffekt oder eine temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante, nachweisen. Allerdings konnten in jüngster Zeit plakatative Beispiele, bei denen der Tunneleffekt Reaktionen qualitativ verändert, aufgezeigt werden. Das wohl eindrucksvollste Beispiel ist der Zerfall von Methylhydroxycarben bei sehr tiefen Temperaturen (11 K), der von Prof. P.R. Schreiner und seiner Gruppe an der Universität Gießen entdeckt und experimentell sowie theoretisch

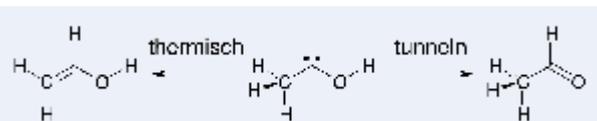


04

Die Atome des Cyclopropylcarbinyl-Radikals als Kugeln und Stäbchen mit der Elektronendichte als semitransparente Konturflächen.

untersucht wurde [4]: Während der thermische Zerfall zu Vinylalkohol führt, da die Barrierenhöhe für diese Reaktion kleiner ist, führt der Tunnelzerfall bei niedrigen Temperaturen zu Acetaldehyd (s. (05)). Die Reaktion zu Acetaldehyd weist zwar eine höhere Barriere auf, wir fanden jedoch heraus, dass der nötige Tunnelpfad um 34 Prozent kürzer ist als der Pfad für den Zerfall zu Vinylalkohol [5]. Hier zeigt sich deutlich, wie die unterschiedliche Abhängigkeit von Barrierenhöhe und Barrierebreite (bzw. Länge des Pfades) zu qualitativen Unterschieden zwischen thermischen und tunneldominierten chemischen Reaktionen führt. In diesem Fall wurden die Geschwindigkeitskonstanten mit der Instantontheorie innerhalb des engen experimentellen Fehlerbalkens erhalten [5]. Auch für andere substituierte Carbene wurde der tunneldominierter Zerfall experimentell gefunden oder theoretisch vorhergesagt, andere hingegen erwiesen

sich als metastabil, da der zu lange Tunnelpfad die Zerfallswahrscheinlichkeit stark verringert.

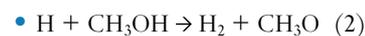
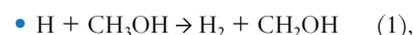


Methylhydroxycarben (Mitte) wird thermisch in Vinylalkohol umgewandelt (links), durch Tunneln in Acetaldehyd (rechts).

3.2 Astrochemie

Auch in astrochemischen Fragestellungen spielt der Tunneleffekt häufig eine Rolle, so etwa im interstellaren Raum, in den photonendominierten Regionen zwischen den Sternen und den molekularen Wolken werden chemische Reaktionen beobachtet, obwohl die Temperatur teilweise sehr niedrig ist. Auf Grund der Zeitskalen, die für solche Bereiche relevant sind, kann häufig nur indirekt auf die ablaufenden Reaktionen geschlossen werden. Beispielsweise wurde festgestellt, dass viele Moleküle im interstellaren Medium stark deuteriert sind, dass also überproportional viele Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt sind. Beispielsweise gab es spektroskopische Nachweise von Methanol in der Nähe des sonnenähnlichen Protosterns IRAS 16293-2422 im Sternbild Schlangenträger, bei dem CH_2DOH fast so häufig auftrat wie CH_3OH . Aber auch zweifach (CHD_2OH , 6%) und dreifach deuteriertes Methanol (CD_3OH , 1,4%) wurden in stark erhöhten Konzentrationen gemessen. Das atomare Verhältnis von Deuterium (D) zu leichtem Wasserstoff (D/H-Verhältnis) beträgt

im gesamten Kosmos etwa $1,5 \times 10^{-5}$. Um diese starken Deuterierungsgrade zu erklären, wurde postuliert, dass das D/H-Verhältnis in der Umgebung von IRAS 16293-2422 um Größenordnungen höher, bei etwa 0,1 bis 0,3 liegen müsste. Abgesehen von dieser eher gewagten Annahme erklärt dies nicht, warum Methanol offenbar nur am Kohlenstoffatom, nicht aber am Sauerstoffatom deuteriert wird. Auch das gelegentlich vorgebrachte Argument der geringeren Nullpunktsenergie des deuterierten Moleküls kann diesen Unterschied nicht begründen. Hinweise wurden gefunden, dass ein H/D-Austausch in gefrorenem Methanol stattfinden könnte. Wir untersuchten die Geschwindigkeitskonstante unter Berücksichtigung des Tunneleffekts für die Reaktionen



sowohl mit leichtem Wasserstoff als auch mit Deuterium [1]. Dabei stellten wir fest, dass Reaktion (1) über den gesamten im interstellaren Raum relevanten Temperaturbereich viel schneller abläuft als Reaktion (2). Ein H/D-Austausch in der Gasphase passiert also am Kohlenstoff des Methanolemoleküls. Der Tunneleffekt führt in Reaktion (1) zu einem extrem starken kinetischen Isotopeneffekt: H wird bei einer Temperatur von 30 K etwa 3000-mal schneller abgespalten als D [1]. Das führt im stationären Grenzfall zu einer deutlichen Anreicherung von Deuterium am Kohlenstoffatom von Methanol, auch bei einem realistischen D/H-Verhältnis. Zwar enthält dieses Gasphasenmodell einige grobe Näherungen – ein komplettes astrochemisches Modell, das alle Gas- und Oberflächenreaktionen enthält, würde sicherlich mehr Vorhersagekraft bieten – aber es erlaubt dennoch die wesentlichen Messergebnisse mit Hilfe einfacher Annahmen und unter Berücksichtigung des Tunneleffekts zu erklären.

Die Massenabhängigkeit des Tunneleffekts bedingt, wie erwähnt, dass dieser hauptsächlich für Reaktionen von Bedeutung ist, die durch Wasserstoff dominiert sind. Indes können auch schwerere Atome tunneln – wie bereits beschrieben. Wir untersuchten u. a. kinetische Isotopeneffekte bei der Ringöffnung des Cyclopropylcarbinylradikals [6]. Auch dort beteiligen sich die Kohlenstoffatome signifikant an der Tunnelbewegung.

3.3 Biochemie

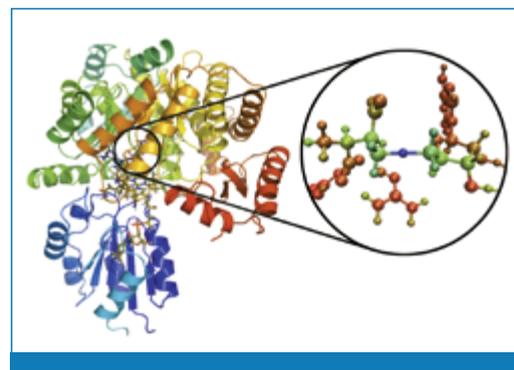
Die bisher aufgeführten Beispiele bezogen sich hauptsächlich auf niedrige Temperaturen. Allerdings spielen Wasserstoffübertragungsreaktionen in vielen Bereichen der Chemie, vor allem in der Biochemie, eine große Rolle. Wie bereits erwähnt, ist es experimentell schwierig, den Tunneleffekt direkt nachzuweisen. In vielen enzymatischen Umsetzungen verläuft jedoch die Reaktion mit leichtem Wasserstoff mehr als fünf- (und bis zu 80-) mal so schnell wie mit Deuterium – was allgemein als signifikanter Tunnelbeitrag gedeutet wird.

Klare Nachweise des Tunneleffekts und vor allem seine Quantifizierung in Bezug auf die katalytische Wirkung können aber nur durch Simulationen erfolgen, in denen der Tunneleffekt „einfach“ an- und abgeschaltet werden kann. Aus der Vielzahl der inzwischen durchgeführten Rechnungen soll hier nur eine kleine Auswahl herausgegriffen werden. Mittlerweile kann kein Zweifel daran bestehen, dass viele biochemische Reaktionen durch den Tunneleffekt erleichtert und beschleunigt werden. Quantitativ beträgt diese Beschleunigung aber oft nur ein bis zwei Größenordnungen. Da die gesamte katalytische Wirkung vieler Enzyme die Reaktionen um bis zwölf Größenordnungen beschleunigt, ist der Tunneleffekt hier in der Relation zwar nicht zu vernachlässigen, aber keinesfalls dominierend. Es wurde postuliert, dass die Evolution manche Enzyme sogar darauf hin optimiert habe, den Tunneleffekt auszunutzen.

Wir untersuchten den Mechanismus und den Tunnelbeitrag im Enzym Glutamatmutase [7,8]. Dieses bakterielle Radikalenzym wandelt mit Hilfe des Cofaktors Adenosylcobalamin Glutamat in Methylaspartat um. Wir verwendeten QM/MM (Quantenmechanik/Molekularmechanik) um die chemisch aktiven Bereiche mit quantenmechanischen Methoden, die Enzymumgebung wiederum mit klassischen Kraftfeldern zu beschreiben. Obwohl die Tunnelbewegung in diesem Enzym, wie in den meisten Systemen, durch die Bewegung eines Wasserstoffatoms dominiert wird (sobald mehrere oder schwerere Atome involviert sind, wird der Tunnelpfad im Allgemeinen zu lang) haben die Beiträge der Umgebungsatome einen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante. Wir

haben dazu systematisch untersucht, für wie viele Atome die Bewegung quantenmechanisch beschrieben werden muss und stellten fest, dass nicht weniger als 78 Atome nötig waren, um konvergierte Geschwindigkeitskonstanten zu erhalten [8]. Die Beiträge der einzelnen Atome sind in (06) dargestellt.

Bei der Berechnung der Tunnelrate steigt der Rechenaufwand vieler Methoden mit der Anzahl der Freiheitsgrade deutlich an. Auch in der Instantonmethode wird das Optimierungsproblem in diesem Fall größer und es müssen größere Hesse-Matrizen berechnet werden. Der Aufwand bleibt jedoch auch bei einigen Dutzend quantisierten Atomen beherrschbar. In Glutamatmutase stellte sich heraus, dass selbst bei 0°C der Tunneleffekt die Reaktion nur um einen Faktor 12 beschleunigt. Ähnliche Untersuchungen laufen derzeit für die Enzyme Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monoxygenase (PHM) und Monoaminoxidase (MAO). In diesen erscheint der Tunneleffekt noch weniger wichtig als in Glutamatmutase. Insgesamt kann also festgehalten werden, dass das Tunneln von Atomen wohl in vielen biochemischen Systemen vorkommt, jedoch wohl kaum eine dominierende Rolle für den Reaktionsmechanismus oder die Reaktionsgeschwindigkeit einnimmt. • Johannes Küstner



06

Das Enzym Glutamatmutase. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Atome des aktiven Zentrums, farbcodiert nach ihrem Tunnelbeitrag von blau (stark) bis rot (schwach).

Interdisziplinarität

Der Tunneleffekt ist ein rein physikalisches Phänomen, das schon seit fast hundert Jahren bekannt ist. Jedoch werden Chemiker gebraucht, um seine Auswirkungen auf chemische Reaktionen zu untersuchen, Mathematiker um die Instantontheorie rigoros zu formulieren und Optimierungsalgorithmen zu entwickeln, Informatiker um diese effizient zu implementieren und schließlich Biochemiker, um die Bedeutung des Tunneleffekts in enzymatischen Reaktionen zu berechnen. Das erklärt, warum der Exzellenzcluster SimTech so ideale Voraussetzungen für dieses Projekt bietet.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Tunneleffekt, das quantenmechanische Durchdringen von Reaktionsbarrieren als Alternative zum klassischen thermisch-aktivierten Überschreiten von Reaktionsbarrieren, spielt in vielen Bereichen der Chemie eine wichtige, noch genauer zu erforschende Rolle. Obwohl er besonders bei Wasserstoffübertragungsreaktionen und bei niedriger Temperatur von Bedeutung ist, sind auch Fälle über Raumtemperatur und mit Beteiligung schwerer Atome bekannt. Die Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit oder -rate erfordert mehr Aufwand als die Bestimmung einer klassischen Rate. Die Instantonmethode ist eine genaue und effiziente Methode, Geschwindigkeitskonstanten unter Berücksichtigung des Tunneleffekts auch in Systemen mit mehreren Dutzend quantisierten Atombewegungen zu berechnen. Durch ihre Implementierung im flexiblen Quantenchemieprogramm ChemShell ist sie der wissenschaftlichen Allgemeinheit zugänglich. Für die Zukunft ist die Entdeckung von weiteren Reaktionen, die durch den Tunneleffekt verändert oder erst ermöglicht werden, zu erwarten.

DER AUTOR


**JUN.-PROF.
DR. JOHANNES KÄSTNER**

studierte technische Chemie an der TU Wien, Österreich und promovierte 2003 in theoretischer Physik an der TU Clausthal. Nach einem Postdoc-Aufenthalt am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr war er wissenschaftlicher Angestellter am Daresbury Laboratory in Daresbury, Großbritannien. Seit 2008 ist er Juniorprofessor am Institut für theoretische Chemie der Universität Stuttgart. Seine Forschungsschwerpunkte decken verschiedene Bereiche der theoretischen Chemie ab, von der Berechnung der freien Energie mit Molekulardynamiksimulationen über enzymatische Reaktionsmechanismen bis zur Untersuchung des Tunnel-effekts.

Kontakt

Universität Stuttgart, Institut für theoretische Chemie
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart
Tel. +49 (0) 711/685-64473, Fax +49 (0) 711/685-64442
E-Mail: kaestner@theochem.uni-stuttgart.de
Internet: www.theochem.uni-stuttgart.de/kaestner

DANKSAGUNG

Diese Studien wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft über den Exzellenzcluster Simulation Technology (EXC 310/1) und durch die Baden-Württemberg Stiftung finanziell unterstützt.

LITERATUR

- 1 Goumans, T. P. M.; Kästner, J. J. *Phys. Chem. A* 2011, 115, 10767.
- 2 Rommel, J. B.; Goumans, T. P. M.; Kästner, J. *J. Chem. Theory Comput.* 2011, 7, 690.
- 3 Rommel, J. B.; Kästner, J. J. *Chem. Phys.* 2011, 134, 184107.
- 4 Schreiner, P. R.; Reisenauer, H. P.; Ley, D.; Gerbig, D.; Wu, C.-H.; Allen, W. D. *Science* 2011, 332, 1300.
- 5 Kästner, J. *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 8207.
- 6 Meisner, J.; Rommel, J. B.; Kästner, J. J. *Comput. Chem.* 2011, 32, 3456.
- 7 Rommel, J. B.; Kästner, J. J. *Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 10195.
- 8 Rommel, J.; Liu, Y.; Werner, H.-J.; Kästner, J. *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 13682.