

Neue Perspektiven von „In Silico Versuchen“: Theoretische Ansätze zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, Nukleationsereignissen und Phasenübergängen

Dirk Zahn

Das Studium atomistischer Mechanismen komplexer Vorgängen in chemischen und physikalischen Systemen stellt eine immense Herausforderung sowohl für Experimentatoren als auch die Theoretiker dar. Experimentelle Untersuchungen sind oftmals auf die makro- und mesoskopische Größenskala beschränkt und können nur vergleichsweise wenig Informationen über atomare Prozesse liefern. Molekulare Simulationen verlaufen im Gegensatz dazu direkt auf der atomaren Detailstufe und sind somit ideal geeignet, um die atomistische Auflösung zu erreichen. Leider ist der Rechenbedarf jedoch außerordentlich hoch. In vielen Fällen bedarf es daher spezieller Strategien, damit eine Computersimulation überhaupt erst machbar wird.

Der Rechenzeitbedarf einer Molekulardynamiksimulation entsteht einerseits aus der Berechnung der interatomaren Wechselwirkungen und andererseits aus der enormen Vielfalt von Anordnungsmöglichkeiten. Dies gilt im besonderen Maße für Prozesse, welche das Überwinden einer hohen Energiebarriere erfordern. Die Beobachtung solcher Ereignisse im Rahmen einer direkten, d.h. nicht durch spezielle Strategien gesteuerten Molekulardynamiksimulation führt zu außerordentlich langen „Wartezeiten“. Diese können so weit über den derzeit technisch möglichen Simulationszeiten liegen, dass das seltene Ereignis gar nicht beobachtet werden kann.

In den vergangenen Jahrzehnten entstanden zahlreiche Ansätze, dieses Problem zu umgehen. Die Vielfalt der entwickelten Methoden kann auf zwei zentrale Verfahrensweisen reduziert werden. Eine einfache Vorgehensweise besteht darin, das Auftreten seltener Ereignisse durch Variation von Temperatur und Druck oder starke Konzentrationserhöhung einer molekularen Spezies zu beschleunigen. Auf diese Weise lässt sich zwar im Grunde jedwede Energiebarriere überwinden, allerdings kann es mit zunehmender thermodynamischer Triebkraft zu beträchtlichen Änderungen des Mechanismus kommen. Ein ähnliches Problem besteht beim Studium von Reaktionsmechanismen mittels externer Zwangskräfte. Derartige Zusatz-

kräfte basieren auf einem vorgegebenen Bild der Reaktionskoordinate, entlang derer das System dann „gezogen“ wird. Dies impliziert beträchtliche Vorannahmen über den Reaktionsmechanismus, was gerade in komplexen Systemen eine beträchtliche Fehlerquelle darstellen kann.

Viele der oben beschriebenen Probleme lassen sich durch ein vor kurzem entwickeltes Verfahren umgehen. Die von David Chandler und Mitarbeitern formulierte „transition path sampling“ Methode erlaubt es, Molekulardynamiksimulationen auf ein seltenes Ereignis zu fokussieren, während die Wartezeit weitgehend ausgeblendet wird. Der Zeitraum, innerhalb dessen der eigentlich interessante Vorgang abläuft, ist oftmals um viele Größenordnungen kürzer als die Wartezeit und so ergibt sich eine enorme Ersparnis an Rechenleistung (Abb. 1).

Als Voraussetzung wird eine erste Trajektorie des zu untersuchenden Ereignisses benötigt. Davon werden dann Momentaufnahmen entnommen und geringfügig verändert. Die so entstandenen, leicht modifizierten Konfigurationen werden in beide Richtungen der Zeit propagiert, woraus eine neue Trajektorie resultiert. Zeigt auch diese den zu untersuchenden Vorgang, so wird die Trajektorie als Ausgangspunkt für weitere Modifikationen genutzt. Nach ausreichend vielen Iterationen steht eine große Menge von dynamischen Pfaden zur Verfügung. Diese bilden eine hervorragende Grundlage für mechanistische Studien, da sie auf keinerlei Vorannahmen über die Reaktionskoordinate beruhen [2] (Abb. 2).

Das Auffinden einer Starttrajektorie stellt oft eine schwierige Herausforderung dar [2]. Gerade in komplexen Systemen führt das „Raten“ von möglichen Zwischenstufen in der Regel zu künstlichen, unrealistischen Reaktionspfaden. Dennoch eignen sich auch solche Trajektorien als Startpunkte für die „transition path sampling“ Methode. Im Rahmen der Iterationen werden die Reaktionspfade systematisch verbessert, so daß die Trajektorien letztendlich zum tatsächlichen Reaktionsmechanismus konvergieren. Weniger bevorzugte, alternative Mechanis-

Extending the Scope of “In Silico Experiments”: Theoretical Approaches for the Investigation of Reaction Mechanisms, Nucleation Events and Phase Transitions

Dirk Zahn

The investigation of atomistic mechanisms of processes in complex systems still constitutes a major challenge to both theory and experiment. While experimental studies offer a wide variety of insights at the macroscopic scale, the atomistic level of detail often remains elusive. On the other hand, molecular simulation approaches may easily achieve microscopic resolution and hence appear particularly suited for detailed mechanistic analyses. However, the computational effort is typically quite considerable and in many cases special simulation strategies are needed to make simulations possible.

In large model systems, the computational demand is not only caused by the evaluation of a specific atomic arrangement, but is also related to the immense configurational manifold arising from the large number of atoms. This particularly applies to processes, which involve the crossing of rare intermediate states. Their investigation is complicated by the need to scan a large number of possible arrangements in order to find the transition state(s). In molecular dynamics simulations this implies long 'waiting' times before the event of interest actually occurs. These waiting periods may easily exceed the scope of even sophisticated hardware by several orders of magnitude, hence rendering the observation of many processes by direct simulation practically impossible.

In attempt to circumvent this problem, two major approaches have emerged over the last decades. The most straightforward ansatz is to enhance the kinetics of rare events by applying elevated temperature, pressure or super concentration of a particular molecular species. While in principle this strategy helps crossing any reaction barrier, the stronger the artificial process acceleration is chosen the more careful the results have to be considered. Excessive driving may easily lead to skipping of important intermediate states or even cause the system to follow completely different mechanistic routes. Similar limitations are related to the widely used approach of applying external driving forces. This method is based on the choice of a presumed reac-

tion coordinate. The desired process is then induced by artificial potentials or constraints, which are functions of this coordinate. As a consequence, the mechanistic analysis may only be given in terms of predefined models of the reaction coordinate. In principle, this limitation may be overcome by performing several independent investigations based on various mechanistic models. However, in complex systems the number of putative mechanistic routes is typically too large to account for all possibilities.

Many of the limitations described above can be overcome by the transition path sampling method for molecular dynamics simulations of rare events, recently introduced by David Chandler and coworkers [1]. This novel approach concentrates on the relatively short time interval in which the process of interest takes place and completely ignores the waiting period required for observation from unconstrained simulation (Fig. 1).

As a prerequisite one dynamical pathway of the rare event under investigation is needed. From this a snapshot is taken and slight changes are incorporated. The modified configuration is then propagated in both directions of time and the resulting trajectory is checked for the process of interest. In case the desired event takes place the new trajectory is chosen for generating further ones. Harvesting in an iterative manner leads to a manifold of dynamical pathways, each reflecting a possible transition route. The mechanistic analysis is not biased from predefinitions, but may instead be derived as a direct result from the simulations. This feature makes transition path sampling a very powerful tool for investigating rare events from molecular dynamics simulations (Abb. 2) [2].

There are several ways of preparing an initial trajectory which connects the reactant and the product state regimes [2]. In complex systems, knowledge of the reaction mechanism prior to our simulations is typically very poor. As a consequence, the first trajectory is generated artificially and usually does not correspond to a very likely transition route. However, in the course of transition path sampling

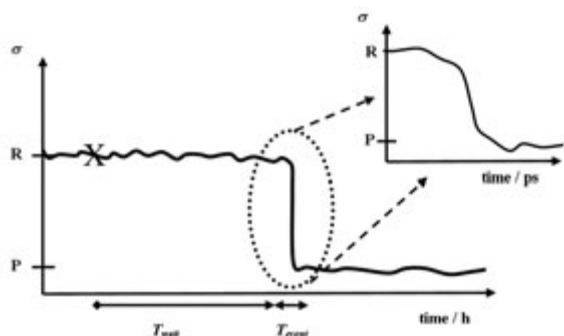


Abb. 1: Illustration des typischen Verlaufes eines Ordnungsparameters (σ) einer Reaktion. Während das System für relativ lange Zeiten in den metastabilen Reaktanden- (R) und Produktzuständen (P) verweilt, erfolgt der Übergang auf einer viel kleineren Zeitskala. Beginnt man eine Molekulardynamiksimulation mit einer beliebigen Konfiguration aus dem Reaktandenzustand (X), so benötigt man eine recht lange Simulationszeit, bis der Produktzustand erreicht wird. Die Gesamtzeit setzt sich aus der „Wartezeit“ T_{wait} und der üblicherweise viel kürzeren Reaktionsdauer T_{event} zusammen. Im Rahmen von Transition Path Sampling Simulationen genügt es, sich auf die kürzere Zeitspanne T_{event} zu konzentrieren.

Fig. 1: Illustration of an order parameter (σ) plot as a function of time. While the system remains for relatively long times in the metastable reactant (R) and product (P) state regimes, the transition occurs on a much faster time scale. When starting a molecular dynamics simulation from an arbitrarily chosen configuration of the reaction state (indicated by the X), the total time needed to observe the formation of the reaction products is given as the sum of the waiting period T_{wait} before the reactive event occurs and the duration of the reactive event itself T_{event} . Using the transition path sampling approach the simulation time is reduced to T_{event} which often is many orders of magnitude smaller than T_{wait} [2].

men können mittels der Methode des „biased transition path sampling“ untersucht werden [3].

Variationen und Weiterentwicklungen des „transition path sampling“ Verfahrens eröffneten der Molekulardynamiksimulation neue Forschungsfelder, die bislang als „unsimulierbar“ galten. Zu dieser Entwicklung konnten wir einen wesentlichen Beitrag leisten. Die Vielzahl von ehemals unzugänglichen Einblicken in dynamische Prozesse beinhaltet sowohl Reaktionen in komplexen Systemen [4], konformelle Strukturänderungen [5] als auch Phasenübergänge [6]. In jedem dieser Forschungsgebiete liessen sich so die Grenzen der molekularen Simulation substanziell erweitern. Unser Beitrag zu dieser Entwicklung wird in zwei Forschungsberichten näher beschrieben. Darin werden zum einen unsere Untersuchungen zur Nuklea-

tion von Kristallen in „*The Birth of a Crystal*“: *Atomistic Simulation Studies of Crystal Nucleation*“ hervorgehoben. Darüber hinaus konnten wir eine führende Rolle auf dem Feld der transition path sampling Molekulardynamiksimulation von Phasenübergängen einnehmen. Ein Aspekt dieser Arbeiten stellen die in „*Molecular Dynamics Simulations of Pressure-Induced Phase Transitions: From Unit Cells to 'Real' Materials*“ beschriebenen druckinduzierten Phasenübergänge dar.

Literatur

- [1] P. G. Bolhuis, C. Dellago, D. Chandler, Faraday Discuss. **110** (1998) 421.
C. Dellago, P. G. Bolhuis, F. S. Csajka, D. Chandler, J. Chem. Phys. **108** (1998) 1964.
- [2] D. Zahn, J. Chem. Theory Comput., in press.
- [3] D. Zahn, J. Chem. Phys. **123** (2005) 44104.
- [4] P. L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Phys. Chem. B. **103** (1999) 3706. J. Marti, F. S. Csajka, J. Chem. Phys. **113** (2000) 1154. J. Marti, F. S. Csajka, D. Chandler, Chem. Phys. Lett. **328** (2000) 169. P. L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Hutter, M. Parrinello, Science **291** (2001) 2121. J. Marti, Mol. Sim. **27** (2001) 169. B. Ensing, E. J. Baerends, J. Phys. Chem. A **106** (2002) 7902. T. A. McCormick, D. Chandler, J. Phys. Chem. B. **107** (2003) 2796. J. W. Chu, B. R. Brooks, B. L. Trout, J. Am. Chem. Soc. **126** (2004) 16601. D. Zahn, Chem. Phys. **300** (2004) 79. D. Zahn, G. Seifert, J. Phys. Chem. B. **108** (2004) 16495. D. Zahn, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 40801. C. S. Lo, R. Radhakrishnan, B. L. Trout, Catal. Today **105** (2005) 93. P. T. Snee, J. Shanoski, C. B. Harris, J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 1286. A. Ma, A. R. Dinner, J. Phys. Chem. B **109** (2005) 6769.
- [5] P. R. ten Wolde, D. Chandler, Proc. Natl. Acad. Sci USA **99** (2002) 6539.
P. Bolhuis, Proc. Natl. Acad. Sci USA **100** (2003) 12129.
M. F. Hagen, A. Dinner, D. Chandler, A. K. Chakraborty, Proc. Natl. Acad. Sci USA **100** (2003) 13922.
- [6] A. Pan, D. Chandler, J. Phys. Chem. B. **108** (2004) 19681.
D. Moroni, P. R. ten Wolde, P. G. Bolhuis, Phys. Rev. Lett., in press.
D. Zahn, S. Leoni, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 250201.
D. Zahn, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 227801.
S. Leoni, D. Zahn, Z. Kristallogr. **219** (2004) 339.
D. Zahn, S. Leoni, Z. Kristallogr. **219** (2004) 345.
D. Zahn, J. Solid State Chem. **177** (2004) 3590.
S. Leoni, D. Zahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **630** (2004) 1738.
D. Zahn, O. Hochrein, S. Leoni, Phys. Rev. B **72** (2005) 094106.
D. Zahn, R. Kniep, Angew. Chem., submitted.

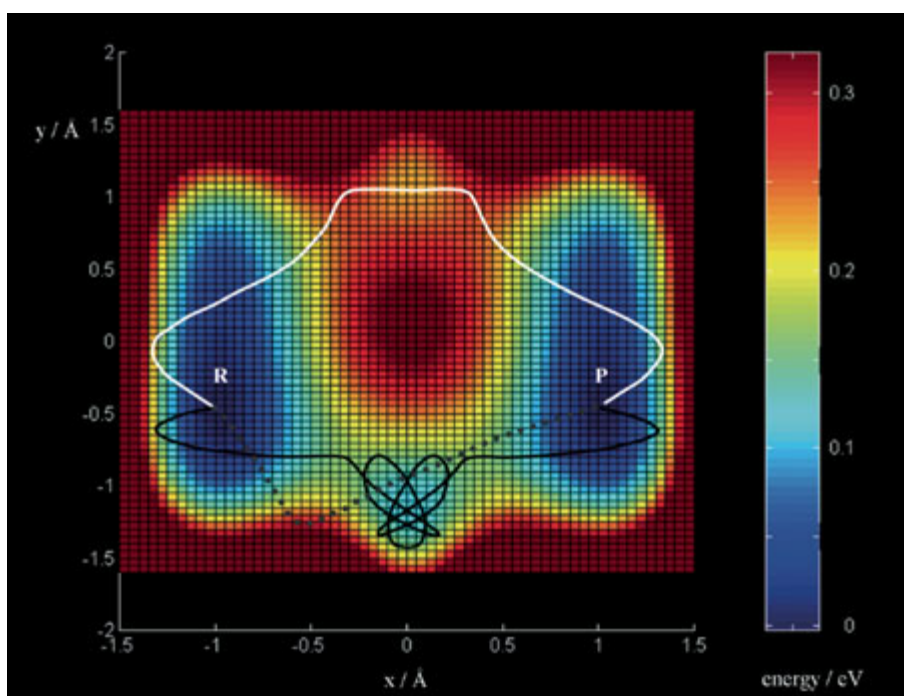


Fig. 2: Transition path sampling of a single particle in a two-dimensional potential energy landscape. The dotted curve corresponds to the starting trajectory which connects the two minima R and P (reactant and product state). Rectification of this pathway leads to a dynamical trajectory (black curve) of minimal total energy. Special sampling techniques allow the identification of further mechanistic routes from R to P. An energetically unfavorable, alternative route is illustrated by the white curve [3].

Abb. 2: Transition Path Sampling des Übergangs eines Teilchens in einem zweidimensionalen Potentialtopf. Die gepunktete Kurve zeigt die Starttrajektorie zwischen Reaktanden (R) und Produktzustand (P). Die systematische Verbesserung dieses Pfades führte zu dem schwarzen Reaktionsweg, welcher einer minimalen Gesamtenergie entspricht. Mittels spezieller Techniken können zudem energetisch weniger günstige, weitere Reaktionsmechanismen aufgefunden werden (weiße Kurve) [3].

iterations the pathways are systematically refined and even when starting from unfavorable trajectories the pathways eventually converge to the most favored mechanistic route. Once the preferred mechanism has been identified, alternative routes may be obtained from biased transition path sampling [3].

By means of variations and further development of the transition path sampling method we took part in the opening of new fields of research many of which were elusive to molecular dynamics simulations so far. Along this line new insights into a manifold of processes were provided including reactions in complex media [4], conformational

rearrangements [5] and phase transitions [6]. In each of these fields the scope of molecular dynamics simulations was extended considerably. Our contribution to these efforts may nicely be illustrated by our pioneering studies related to crystal nucleation reported in “*The Birth of a Crystal: Atomistic Simulation Studies of Crystal Nucleation*”. Moreover, we took a leading role in investigating phase transitions from transition path sampling molecular dynamics simulations. Parts of our studies in this field are described in detail in “*Molecular Dynamics Simulations of Pressure-Induced Phase Transitions: From Unit Cells to ‘Real’ Materials*”.