

# Nachwuchsgruppen stellen sich vor:

## Martin Brehm



**Abbildung 1:** Der „AK Brehm“ beim STC 2019 in Rostock: (v.l.n.r.) Christoph, Moritz, Martin, Eliane, Christopher, Thomas.

Seit 2016 bin ich Postdoc und Habilitand an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg am Lehrstuhl von Prof. Daniel Sebastiani. Dort habe ich in den letzten Jahren eine kleine Nachwuchsgruppe aufgebaut (*siehe Abb. 1*). Ein erfolgreich von mir eingeworbener DFG-Einzelantrag sichert die Finanzierung eines meiner Doktoranden sowie meiner eigenen Stelle. Abgesehen von den Forschungsaktivitäten beteilige ich mich aktiv an der Lehre am Institut, was mir sehr viel Freude bereitet. Im Frühjahr 2021 werde ich meine Habilitationsschrift einreichen; das Verfahren läuft bereits. In diesem Artikel möchte ich einige der Forschungsschwerpunkte meiner Gruppe kurz vorstellen.

Doch zunächst ganz kurz zu meinen bisherigen Stationen. Von 2009 bis 2014 habe ich in Leipzig und Bonn in der Gruppe von Prof. Barbara Kirchner promoviert. Danach folgte ein Postdoc-Aufenthalt am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Leipzig in der Gruppe von Prof. Gerrit Schüürmann bis 2016. Im November 2020 begann ich einen Gastaufenthalt an der Universität Zürich in der Gruppe von Prof. Jürg Hutter, um einige kürzlich entwickelte Methoden im Programmpaket „CP2k“ zu implementieren.

Ich bin ein treuer Besucher der STC-Konferenzen, und habe seit dem STC 2012 in Karlsruhe keines davon ausgelassen. Zweimal hatte ich sogar schon die Gelegenheit, meine Ergebnisse dort in Form eines Vortrages zu präsentieren (*2017 in Basel, 2019 in Rostock*). In insgesamt 45 Publikationen (*h-Index 21*) teile ich meine Forschungsergebnisse mit der Gemeinschaft.



**Anschrift:**

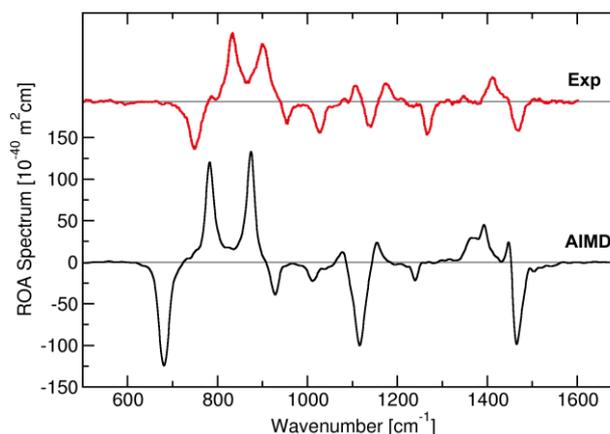
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Institut für Chemie – Theoretische Chemie  
von-Danckelmann-Platz 4  
06120 Halle (Saale), Deutschland

**Email:** [Martin\\_Brehm@gmx.de](mailto:Martin_Brehm@gmx.de)

**Homepage:** <https://brehm-research.de>

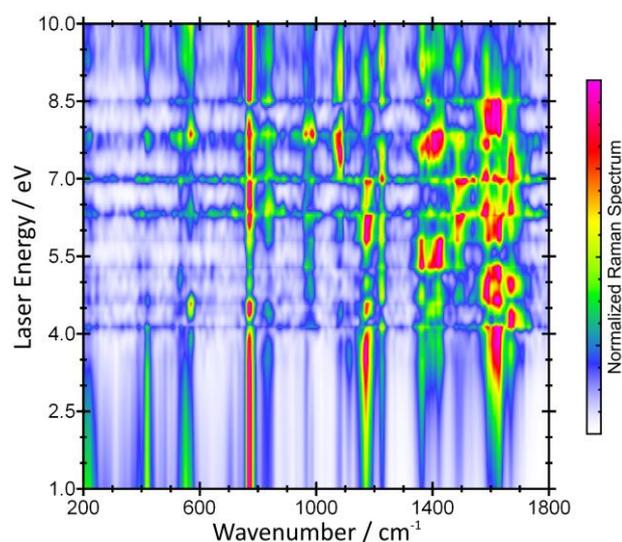
## Vorhersage von Schwingungsspektren

Ein zentrales Arbeitsgebiet meiner Gruppe ist die Entwicklung von Methoden zur Vorhersage von Schwingungsspektren für Systeme der kondensierten Phase. Da diese Ansätze auf *ab-initio*-Molekulardynamik (AIMD) basieren, beschreiben sie den vollen Lösungsmiteleinfluss, liefern realistische Bandenformen, und reproduzieren sogar näherungsweise einige anharmonische Effekte.<sup>1</sup> Die molekularen elektromagnetischen Momente werden durch unser Verfahren der Voronoi-Integration<sup>2</sup> direkt aus der Gesamtelektronendichte erhalten, was eine zeitaufwändige Lokalisierung der Orbitale erspart. Mit Hilfe einer klassischen Näherung<sup>3</sup> sind auch die magnetischen Momente zugänglich, was eine Berechnung von Raman Optical Activity- (ROA-) sowie von Vibrational Circular Dichroism- (VCD-)Spektren ermöglicht.<sup>4</sup> Diese chiralen spektroskopischen Verfahren gehören zu den wenigen Methoden, welche direkt die absolute Konfiguration organischer Verbindungen aufklären können, weshalb eine Vorhersage solcher Spektren große Relevanz besitzt. Im Jahr 2016 konnten wir erstmals das ROA-Spektrum einer Flüssigkeit mit *ab-initio*-Methoden vorhersagen – es stimmt recht gut mit dem Experiment überein (siehe Abb. 2).<sup>5</sup>



**Abbildung 2:** Experimentelles (*rot*) und vorhergesagtes (*schwarz*) Raman Optical Activity- (ROA-) Spektrum von flüssigem Propylenoxid.<sup>5</sup>

Drei Jahre später haben wir auf der Grundlage von Realtime-TDDFT eine Methode entwickelt, die es erstmals ermöglicht hat, auch Resonanz-Raman-Spektren von Bulkphasen-Systemen vorherzusagen. Am Beispiel von Uracil in Wasser zeigen wir, dass es unerlässlich ist, die expliziten Lösemittel-Effekte zu berücksichtigen, um das experimentelle Spektrum zu reproduzieren.<sup>6</sup> Unser Verfahren liefert das Resonanz-Raman-Spektrum nicht nur für eine gewählte Laser-Wellenlänge, sondern für sämtliche Wellenlängen gleichzeitig (siehe Abb. 3). Das ermöglicht ein tiefgreifendes Verständnis der vibronischen Kopplung im untersuchten System sowie das Design neuer, interessanter Experimente.



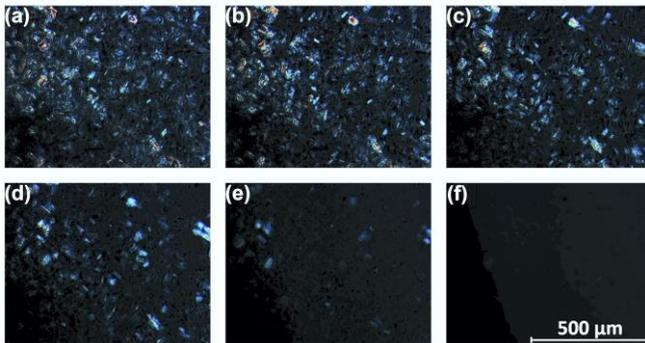
**Abbildung 3:** Vorhergesagtes Resonanz-Raman-Spektrum von Uracil in Wasser für alle möglichen Laser-Wellenlängen (*vertikale Achse*).<sup>4,6</sup>

Weiterhin erwähnenswert ist wohl ein in 2018 entwickeltes Verfahren („BQB“) zur effizienten Kompression von Elektronendichte-Trajektorien (*wie sie in der Berechnung von Spektren benötigt werden*), das ein verlustfreies (!) Kompressionsverhältnis von ca. 40 : 1 ermöglicht – unser kleiner Beitrag zur „Big Data“-Problematik.<sup>7</sup>

Momentan arbeiten wir an der Entwicklung eines Ansatzes zur Vorhersage von Sum Frequency Generation- (SFG-)Spektren auf Grundlage der Voronoi-Integration, sowie an der Erweiterung des Resonanz-Raman-Ansatzes auf die Vorhersage von Tip Enhanced Raman Spectroscopy (TERS) und Raman-Mikroskopie.

## Lösen von Cellulose in Ionischen Flüssigkeiten

Für einen nachhaltigen chemischen Produktzyklus sind nachwachsende Rohstoffe unerlässlich. Mit einem geschätzten Vorrat von 700 Milliarden Tonnen ist Cellulose dafür ein hervorragender Kandidat. Leider sind die klassischen Verfahren, um Cellulose zu raffinieren (*Kraft-Prozess und Viskose-Prozess*) alles andere als „grün“. Daher war das Interesse groß, als im Jahr 2002 entdeckt wurde, dass bestimmte ionische Flüssigkeiten (ILs) Cellulose lösen können.<sup>8</sup> Inzwischen werden Prozesse auf Grundlage von ILs sogar industriell zu diesem Zweck eingesetzt, aber es ist nach wie vor nicht völlig verstanden, welche Wechselwirkungen für den Lösungsprozess besonders wichtig sind.

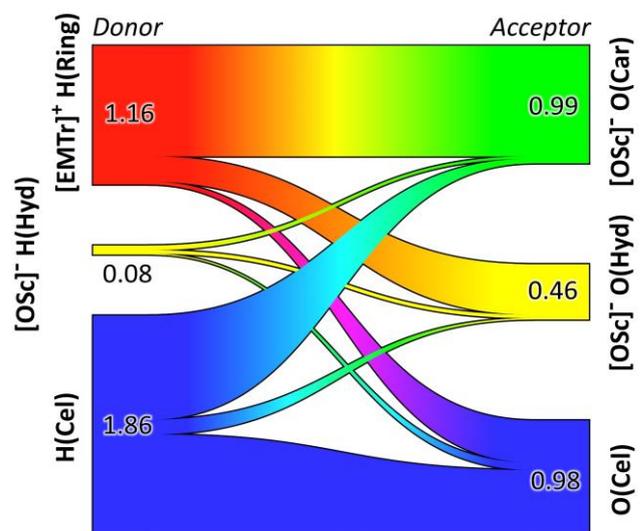


**Abbildung 4:** Kristalline Cellulose löst sich in der ionischen Flüssigkeit [EMIm][OAc].<sup>10</sup>

In meiner Gruppe arbeiten wir daran, mittels Molekulardynamik-Simulationen ein mikroskopisches Verständnis dieses Lösungsprozesses zu erhalten. Aufgrund der nötigen Zeit- und Längenskalen nutzen wir dafür hauptsächlich Kraftfeld-MD. Allerdings sind Kraftfelder zur akkuraten Beschreibung der Wasserstoffbrücken in diesen Systemen kaum verfügbar. Deshalb entwickeln wir selbst derartige Kraftfelder, die wir an Referenz-AIMD-Simulationen anpassen, um die gerichteten Wechselwirkungen möglichst präzise zu modellieren.<sup>9</sup>

Für unsere Forschung gehen wir enge Kooperationen mit experimentell arbeitenden Gruppen ein. So konnten wir kürzlich Triazolium-basierte ILs als neue Klasse von Cellulose-Lösungsmitteln vorschlagen (*siehe Abb. 4*).<sup>10</sup> Einige der synthetisierten ILs wurden von uns erstmals in der Literatur charakterisiert. Im Vergleich zu den sonst eingesetzten Imidazolium-Kationen besitzt das 1,2,3-Triazolium-Kation eine geringere Acidität, was zu einem reduzierten Gleichgewichtsanteil an *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs) in der Lösung führt, und so den Anteil an unerwünschten Nebenprodukten reduziert. In einer Folgestudie konnten wir zeigen, dass aromatische Anionen hervorragend geeignete Bausteine für Cellulose-lösende ILs sind, und konnten ein semi-quantitatives Modell zur Vorhersage der Cellulose-Löslichkeit auf Grundlage von MD-Simulationen aufstellen.<sup>11</sup> Die Löslichkeit wird hauptsächlich durch die Konkurrenz der H-Brückendonoren und -Akzeptoren beeinflusst (*siehe Abb. 5*).

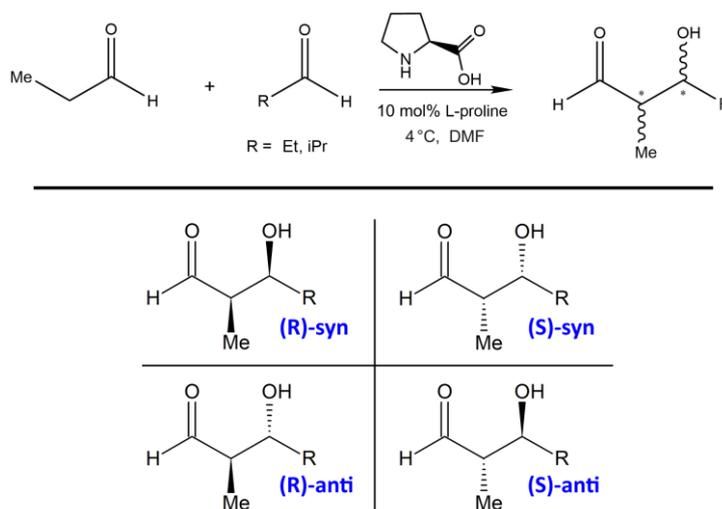
Gerade laufende und zukünftige Projekte umfassen die Erweiterung unseres Kraftfeldes auf weitere ILs und Biopolymere sowie die Berechnung von Freien-Energie-Profilen von für die Solvatation relevanten Prozessen mittels Kraftfeld-Metadynamik. Auch der Einfluss des Wasser-Anteils in der IL auf das Löslichkeitsverhalten wird gegenwärtig von uns untersucht.



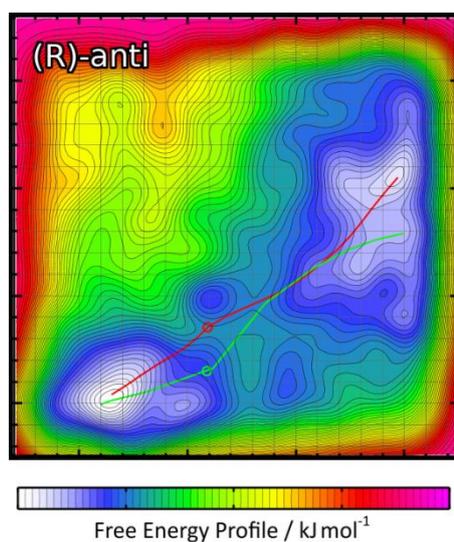
**Abbildung 5:** Die Konkurrenz zwischen Wasserstoffbrückendonoren (*links*) und -akzeptoren (*rechts*) ist maßgeblich für die Cellulose-Löslichkeit.<sup>11</sup>

## Vorhersage der Selektivität Organischer Reaktionen

Die Vorhersage der Enantioselektivität von organischen Reaktionen hat eine große Relevanz zur Optimierung der Reaktionsbedingungen (*Lösemittel, Katalysator, Temperatur*). Statische Ansätze wie NEB versagen hier häufig, da sie die großen entropischen Effekte jenseits der harmonischen Näherung sowie den expliziten Lösemittel-Einfluss nicht berücksichtigen können. Eine Kombination aus AIMD und Metadynamik ist eine hervorragende Wahl, um die Freien-Energie-Profile und somit die Selektivität solcher Reaktionen in Lösemittel aufzuklären.



**Abbildung 6:** Prolin-katalysierte Aldol-Reaktion zweier Aldehyde. Das (*S*)-*anti*-Produkt wird bevorzugt gebildet.<sup>12</sup>



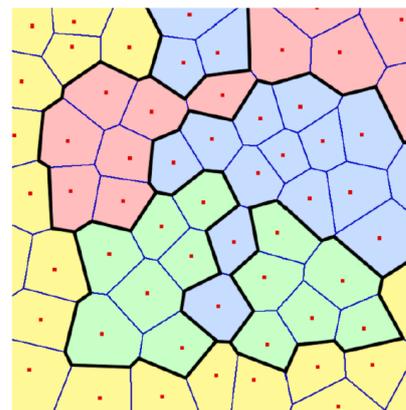
**Abbildung 7:** Freie-Energie-Profile ermöglichen die Vorhersage der Stereoselektivität.<sup>12</sup>

Leider treten in solchen Simulationen viele unerwünschte Nebenreaktionen der (*nach Bindungsbruch*) reaktiven Spezies mit dem Lösemittel auf, wodurch die erforderliche Rechenzeit stark ansteigt. Wir haben kürzlich ein Simulationsprotokoll namens „Hybrid AIMD“ entwickelt,<sup>12</sup> das diese unerwünschten Nebenreaktionen unterdrückt, und damit das gesamte Verfahren deutlich effizienter macht. Damit waren wir in der Lage, die Enantioselektivität einer organokatalytischen Reaktion in explizitem Lösungsmittel (*siehe Abbildung 6*) korrekt vorherzusagen – einschließlich dem Einfluss des Substituenten R auf das *syn* : *anti*-Verhältnis.<sup>12</sup> Eines der berechneten Freien-Energie-Profile ist in Abb. 7 gezeigt. Unser Verfahren ist auch auf eine Vielzahl anderer Reaktionen anwendbar (*in Arbeit*).

## Weitere Projekte

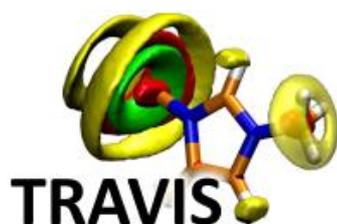
Wie bereits ersichtlich wurde, liegt unser Fokus auf der Beschreibung von komplexen Systemen der flüssigen Phase. Abseits der genannten Beispiele habe ich zu vielen weiteren Studien an Systemen dieser Kategorie beigetragen – darunter z. B. Membranen, Deep Eutectic Solvents (DES), mikroheterogene Mischungen, Interfaces, Droplets und Adsorptionsphänomene an Festkörperoberflächen. Ich bin davon überzeugt, dass besonderer wissenschaftlicher Wert in der Kooperation zwischen theoretisch und experimentell arbeitenden Kollegen liegt. Im Rahmen solcher Kooperationen haben meine Gruppe und ich bereits dazu beigetragen, experimentelle Ergebnisse aus den Gebieten der Infrarot-, Raman-, NMR-, EPR- und dielektrischen Spektroskopie sowie dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Neutronenbeugung mit Simulationsdaten zu komplementieren oder zu erklären. Mehr Informationen dazu finden sich auf meiner Homepage: <https://brehm-research.de>

Was die Entwicklung weiterer Methoden betrifft, ist die Voronoi-basierte Domänen-Analyse erwähnenswert, die wir vor 6 Jahren publiziert haben (siehe Abb. 8).<sup>13</sup> Sie ermöglicht bisher unerreichte Einblicke in die Mikroheterogenität und Mikrophasen-separation von flüssigen Mischungen. Abgesehen davon habe ich letztes Jahr zur Entwicklung eines Markov-Modells beigetragen, das die akkurate Beschreibung von Protonen- und Ionentransport in nicht-idealen Festkörpern bis hin zur Mikrosekunden- und Mikrometer-Skala ermöglicht.<sup>14</sup> Solche Modelle haben große Relevanz für die Entwicklung neuer Festkörper-Elektrolyte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen oder in der Batterieforschung.



**Abbildung 8:** Voronoi-basierte Domänenanalyse (schematisch).<sup>13</sup>

Zuletzt möchte ich noch kurz meine Aktivitäten bei der Entwicklung von Software thematisieren. Ich bin Mit-Entwickler des bekannten Quantenchemie-Programmpaketes „ORCA“ und trage dort die Verantwortung für das Molekulardynamik-Modul, das seit 2017 enthalten ist und bereits rege genutzt wird. Mit dem Release von ORCA 5.0 bekommt auch das MD-Modul einige zusätzliche nützliche Funktionen wie z. B. wohltemperierte Metadynamik und Nosé–Hoover-Kettenthermostate.



Weiterhin bin ich der Hauptentwickler des freien Softwarepaketes „TRAVIS“ zur Auswertung von Simulationstrajektorien.<sup>4,15</sup> TRAVIS war ursprünglich mein Promotionsprojekt, wird jedoch inzwischen weltweit von einigen Dutzend Arbeitsgruppen regelmäßig eingesetzt (bereits über 500 Zitate).<sup>15</sup> Siehe auch <http://www.travis-analyzer.de>

Während meines aktuellen Aufenthaltes an der Universität Zürich implementiere ich einige neue Methoden in das Programmpaket „CP2k“. Bereits abgeschlossen sind die Arbeiten zur Integration der Voronoi-Integration<sup>2</sup> und des komprimierten BQB-Dateiformates,<sup>7</sup> die beide bereits in CP2k 8.1 verfügbar sind.

## Literatur

- [1] M. Thomas, M. Brehm, R. Fligg, P. Vöhringer, B. Kirchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 6608–6622.
- [2] M. Thomas, M. Brehm, B. Kirchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 3207–3213.
- [3] M. Thomas, B. Kirchner, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 509–513.
- [4] M. Brehm, M. Thomas, S. Gehrke, B. Kirchner, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152* (16), 164105.
- [5] M. Brehm, M. Thomas, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (14), 3409–3414.
- [6] M. Brehm, M. Thomas, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15* (7), 3901–3905.
- [7] M. Brehm, M. Thomas, *J. Chem. Inf. Model.* **2018**, *58* (10), 2092–2107.
- [8] R. Swatloski, S. Spear, J. Holbrey, R. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974–4975.
- [9] E. Roos, M. Brehm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 1242–1253.
- [10] M. Brehm, M. Pulst, J. Kressler, D. Sebastiani, *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123* (18), 3994–4003.
- [11] M. Brehm, J. Radicke, M. Pulst, F. Shaabani, D. Sebastiani, J. Kressler, *Molecules* **2020**, *25* (15), 3539.
- [12] M. Weiß, M. Brehm, *Molecules* **2020**, *25* (24), 5861.
- [13] M. Brehm, H. Weber, M. Thomas, O. Hollóczki, B. Kirchner, *ChemPhysChem* **2015**, *16* (15), 3271–3277.
- [14] C. Dreßler, G. Kabbe, M. Brehm, D. Sebastiani, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152* (16), 164110.
- [15] M. Brehm, B. Kirchner, *J. Chem. Inf. Model.* **2011**, *51* (8), 2007–2023.