

ANDREAS DREUW, INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE UND THEORETISCHE CHEMIE

Zuverlässige quantenchemische Methoden für das Studium elektronisch angeregter Zustände großer Moleküle

Photoinduzierte Prozesse spielen eine wichtige Rolle in vielen Bereichen der Biologie, Chemie und Physik. Zum Beispiel nutzen Pflanzen das Sonnenlicht zur Photosynthese, wodurch sie die Voraussetzung für Leben auf der Erde schaffen. In der Chemie werden Photoreaktionen erfolgreich in der chemischen Synthese verwendet. Im Allgemeinen, führt ein tieferes Verständnis der Eigenschaften angeregter Zustände zur Entwicklung neuer verbesserter photoaktiver Moleküle für z. B. Solarzellen. Alle Photoprozesse beginnen mit der elektronischen Anregung eines Chromophors oder eines Pigmentmoleküls gefolgt von einer Vielzahl komplizierter Elementarprozesse wie z. B. Elektronen- oder Energietransfer, Isomerisierungen oder anderer photochemischer Reaktionen. Mit der Entwicklung moderner Ultrakurzzeit-spektroskopie ist es heute möglich, photoinduzierte Reaktionen in Echtzeit zu beobachten. Jedoch sind die gemessenen Spektren häufig sehr kompliziert und nur begrenzt interpretierbar. Theoretische Unterstützung kann dabei oft hilfreich sein, und in der Tat stellt die Quantenchemie häufig das Bindeglied zwischen Experiment und dem Verständnis der ablaufenden Prozesse dar (Abb. 1).

Die meisten chemischen Substanzen sind gutartige, geschlossenschalige Moleküle, deren elektronischer Grundzustand heutzutage routinemäßig mit quantenchemischen Methoden untersucht werden kann. Zu diesem Zweck können kommerziell erhältliche Programmpakete verwendet werden. Die Untersuchung elektronisch angeregter Zustände mittlerer und großer Moleküle ist wesentlich schwieriger, da keine einfach zu benutzenden und zuverlässigen Methoden existieren. Für solche Untersuchungen ist daher immer Expertenwissen und Erfahrung notwendig. In unserer Arbeitsgruppe verfolgen wir in diesem Zusammenhang zwei Hauptziele: (1) Entwicklung und Implementierung zuverlässiger und einfach verwendbarer quantenchemischer Methoden, sowie (2) die umfassende Untersuchung photoinduzierter Prozesse in biophysikalischen und chemischen Systemen.

ANDREAS DREUW, INSTITUTE OF PHYSICAL AND THEORETICAL CHEMISTRY

Reliable quantum chemical methods for the investigation of excited electronic states of large molecules

Photo-initiated processes play important roles in many areas of biology, chemistry, and physics. For example, plants utilize sunlight to perform photosynthesis thus forming the basis for life on Earth. As all photo-processes start with photo-excitation of a chromophore or pigment molecule, a fundamental understanding of excited state properties provides the basis for development and design of new and better photo-active molecules, which are of importance for e.g. solar cells. A wealth of complicated elementary processes can be seen, like for instance, electron transfer, excitation energy transfer, or isomerization. With the advent of ultrafast spectroscopy, it is even nowadays possible to study photo-initiated molecular reactions experimentally in real time. However, very often, the resulting spectra are complicated and difficult to interpret, and theoretical assistance is needed. In this respect, quantum chemistry provides the missing link between experimental spectra and their interpretation (Fig. 1).

Most chemical substances are innocent, closed-shell molecules, and the quantum chemical investigation of their electronic ground states is a routine job feasible also for non-experts employing commercial

quantum chemical program packages. The situation is less fortunate for the investigation of electronically excited states of medium-sized and large molecular systems, since no user-friendly and reliable methods exist. Such investigations have to be performed based on expert knowledge and experience. In

this context, the research in our group pursues two major goals: (1) development and implementation of reliable and easy-to-use quantum chemical excited-state methods for large molecules, and (2) comprehensive investigation of photo-initiated processes in biophysical and chemical systems.

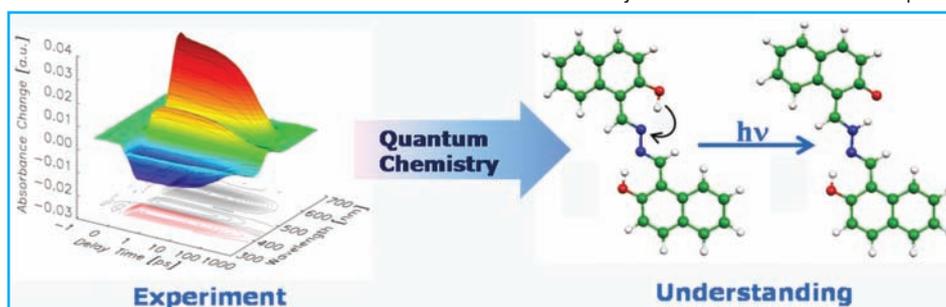


Abb.1: Die Quantenchemie stellt oft das Bindeglied zwischen ultra-schneller Spektroskopie und dem Verständnis der ablaufenden photochemischen Prozesse dar. Hier wurde der photoinduzierte intramolekulare Protonentransfer in Pigment Yellow 101 untersucht.

Figure 1: Quantum chemistry often provides the missing link between ultra-fast spectroscopy and the understanding of the ongoing photo-initiated reactions. Here a photo-initiated intramolecular proton transfer in Pigment Yellow 101 has been studied.

ENTWICKLUNG VON QUANTENCHEMISCHEN METHODEN FÜR ELEKTRONISCH ANGEREGTE ZUSTÄNDE

Die Entwicklung neuer quantenchemischer Verfahren zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände umfaßt zum einen deren mathematische Herleitung und zum anderen die Implementierung der Gleichungen in ein anwendbares Computer-programm. In unserer Gruppe befassen wir uns hauptsächlich mit der Weiterentwicklung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) und dem algebraischen-diagrammatischen Konstruktionsverfahren (ADC). Während TDDFT ungenauer aber auch für ziemlich große Moleküle mit bis zu 500 Atomen anwendbar ist, liefert ADC wesentlich bessere Resultate, jedoch ist die Anwendbarkeit in der derzeitigen Implementierung auf Moleküle mit bis zu ca. 40 Atomen beschränkt. Es ist unser Ziel die Anwendbarkeit von ADC auf grössere Molekülen durch Ausnutzung moderner numerischer Verfahren zu erweitern.

UNTERSUCHUNG PHOTOINDUZIERTER PROZESSE IN GROSSEN MOLEKÜLEN

Unsere selbst entwickelten quantenchemischen Programme sowie alle anderen zur Verfügung stehenden Methoden werden dazu verwendet photoinduzierte Prozesse in biologischen und chemischen molekularen Systemen zu studieren. Ein Hauptthema ist dabei die Untersuchung von Elektronen- und Energietransferprozessen in Lichtsammelkomplexen von Pflanzen und Purpurbakterien (Abb. 2). In enger Zusammenarbeit mit experimentellen Gruppen möchten wir die Mechanismen des Lichtsammelns sowie der Löschung von Überschußenergie auf atomarem Niveau verstehen. Dabei steht die Funktion der Karotenoide im Vordergrund. Neben diesen Arbeiten untersuchen wir auch optische Eigenschaften organischer Pigmente und Farbstoffe (Abb. 1) sowie den Einfluß der Solvatation auf deren Photochemie (Abb. 3).

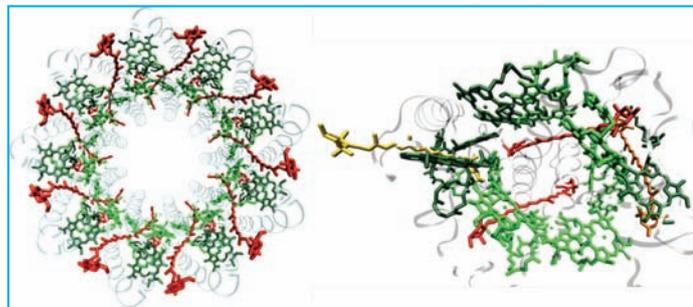


Figure 2: Structural arrangement of the pigments in the light harvesting complexes LH2 of purple bacteria (left) and LHC-II of green plants (right).

Abb.2: Anordnung der unterschiedlichen Pigmente in den Lichtsammelkomplexen LH2 von Purpurbakterien und LHC-II von grünen Pflanzen.

DEVELOPMENT OF QUANTUM CHEMICAL METHODS FOR EXCITED ELECTRONIC STATES

The development of new quantum chemical tools for the theoretical description of excited electronic states comprises their mathematical derivation as well as the implementation of the equations as applicable computer program. The methods currently under development in our group are both time-dependent density functional theory (TDDFT) and the algebraic diagrammatic construction (ADC) scheme. While the first is less accurate but applicable to fairly large molecules with up to 500 atoms, the latter is more accurate but in its current implementation useful only for medium-sized molecules with up to 40 atoms. It is our goal to extend the applicability of the ADC scheme to ever larger molecules by exploiting modern numerical techniques.

INVESTIGATION OF PHOTO-INITIATED PROCESSES IN LARGE MOLECULAR SYSTEMS

Our own developed quantum chemical programs as well as all other available methods are used to study photo-initiated processes in biological and chemical molecular systems. One major topic is the investigation of electron and excitation energy transfer in light harvesting complexes of plants and purple bacteria (Figure 2). In close collaboration with experimental groups, we aim at understanding the mechanism of light harvesting and quenching of excess energy at an atomistic level focusing on the special role of the carotenoids. Besides that, we also study optical properties of organic pigments and dyes (Figure 1), as well as the role of solvation in photochemistry (Figure 3).

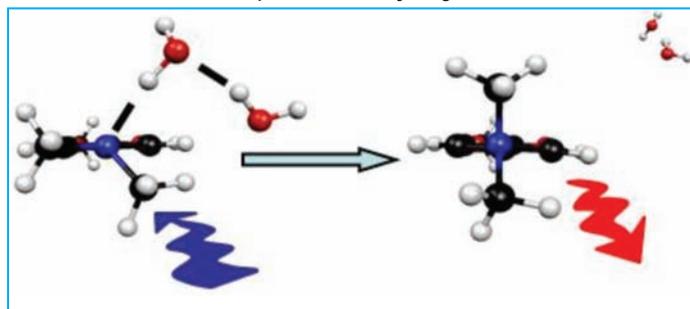


Figure 3: Dissociation-mediated formation of twisted-intramolecular charge-transfer states in the gas phase exhibiting anomalous, red-shifted fluorescence.

Abb. 3: Bildung von verdrehten intramolekularen Ladungstransferzustände durch vorhergehende Dissoziation, die anomale, rotverschobene Fluoreszenz aufweisen.

LITERATUR / REFERENCES

- A. Dreuw, Quantum Chemical Methods for the Investigation of Photo-Initiated Processes in Biological Systems: Theory and Applications Chem. Phys. Chem., 7, 2259 (2006).
 M. Wormit and A. Dreuw, Quantum chemical insights in energy dissipation and radical cation formation in light harvesting complexes, Phys. Chem. Chem. Phys., 9, 2917 (2007).
 A. Dreuw and M. Head-Gordon, Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules, Chem. Rev., 105, 4009 (2005).
 M. Zakharov, O. Krauss, Y. Nosenko, B. Brutschy and A. Dreuw, Specific microsolvation triggers dissociation-mediated TICT formation in the gas phase, J. Am. Chem. Soc., 131, 461 (2009).
 J. Plötner and A. Dreuw, Pigment Yellow 101: a showcase for photo-initiated processes in medium-sized molecules, Chem. Phys., 347, 472 (2008).

KONTAKT / CONTACT:

Prof. Dr. Andreas Dreuw

Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
 Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
 Max-von-Laue-Str. 7
 D-60438 Frankfurt am Main

Tel.: ++49 (0)69 798-29441
 Fax: ++49 (0)69 798-29709
 E-Mail: andreas.dreuw@theochem.uni-frankfurt.de
<http://www.theochem.uni-frankfurt.de/>

Auftragsanalytik
 aus einer Hand



Pharmazeutische Qualitätskontrolle

- Chemische und Physikalische Analytik
- Mikrobiologie
- Methodenentwicklung und Validierungen
- Instrumentelle Analytik (HPLC, GC, AAS, TOC)
- Stabilitätseinlagerung nach ICH
- Stabilitätsprüfungen
- Experimentelle Biologie (in Unterauftragsvergabe)

GMP-, GLP-, FDA-
 inspiziert

Gemäß Arzneibüchern und Kundenvorgaben.

BioChem GmbH

Daimlerstraße 5b
 D-76185 Karlsruhe

Tel. +49 (0) 721 97370
 Email: biochem@biochem.de

www.biochem.de



Forschen und Produzieren im Rhein-Main-Gebiet

In Wiesbaden, im Industriepark Kalle-Albert, ist beides zu günstigen Konditionen möglich. Der Industriepark ist mittelständisch – industriell orientiert und bietet seinen ca. 80 Nutzern alle benötigten Services und die notwendigen Infrastrukturen. Beste Verkehrsanbindungen sind direkt auf dem Gelände verfügbar (Gleis, Hafen) oder in unmittelbarer Nähe erreichbar (Autobahn: 3 Minuten, Flughafen Frankfurt Rhein-Main: 20 Minuten).

Lassen Sie sich ein Angebot unterbreiten:
 0611-962-6770 oder
behling@infraserv-wi.de
 Info auch unter www.infraserv-wi.de

InfraServ
 Wiesbaden

