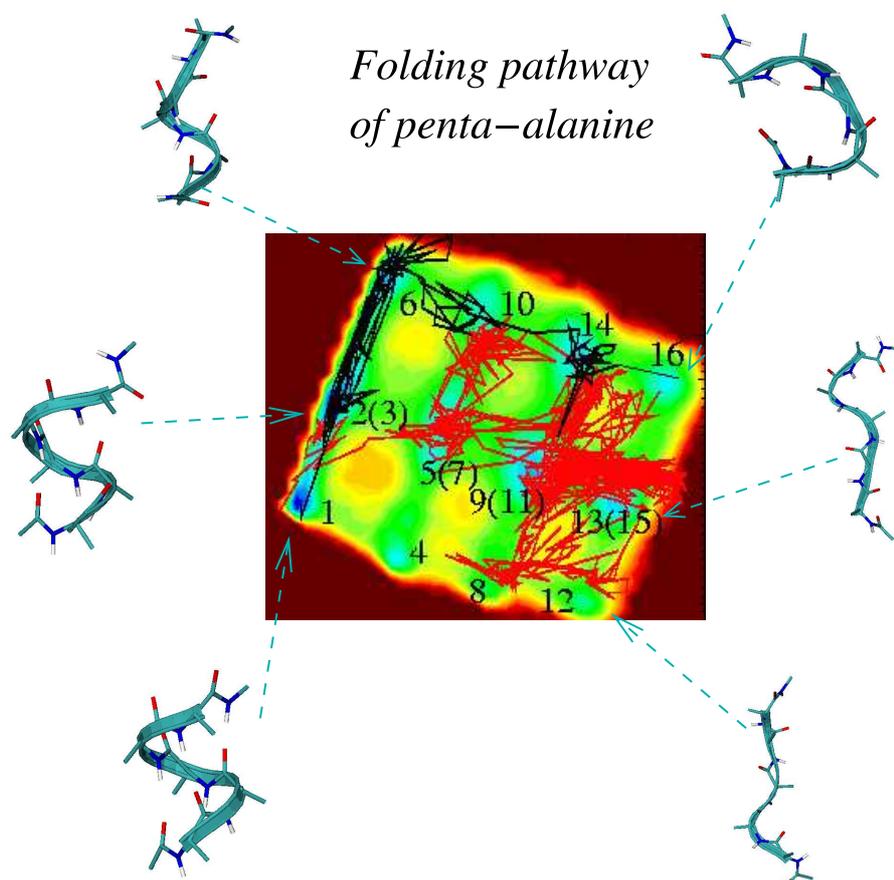


Info Theoretische Chemie



Ausgabe April 2006

Titelbild: Das Titelbild zeigt die freie Energiefläche (“rugged energy landscape”) von Penta-Alanine, welche aus einer klassischen Molekulardynamik-Simulation und einer anschließenden Hauptkomponenten-Analyse erhalten wurde. Die nummerierten blauen Punkte stellen Minima von vergleichbarer Energie ($\lesssim 1$ kcal/mol) dar, welche wohldefinierten Strukturen mit charakteristischen Wasserstoffbrückenbindungen entsprechen. Die rote und schwarze Linie repräsentieren zwei Trajektorien, welche die konformationellen Übergänge des Peptids vom entfalteten Zustand in den α -helikal gefalteten Zustand (Nr. 1) zeigen. Interessanterweise enthält auch der ungefaltete Teil der freien Energielandschaft spezifische Minima. Dies lässt darauf schließen, dass Penta-Alanine auch im ungefalteten Zustand eher reguläre als zufällige Strukturen aufweist.[*Proteins* **58**, 45 (2005)]

Inhaltsverzeichnis

1 Editorial	4
2 Nachrichten	4
2.1 Tagungsvorschau	4
2.1.1 Januar-Dezember 2006	4
2.1.2 Januar-Dezember 2007	5
2.2 Klatsch und Tratsch	5
3 Verschiedenes	6
3.1 Stellenanzeigen	6
3.1.1 Doktoranden- und Post-Doc Stellen in Theoretischer Chemie an der Universität Würzburg	6
3.1.2 Doktorandenstelle an der Universität Leipzig	7
3.1.3 Doktorandenstellen an der Universität Bochum	7
3.1.4 Pot-Doc und Doktorandenstellen an der Universität Aachen	8
4 Theoretische Chemie an der Universität Frankfurt	9
4.1 Überblick	9
4.2 Lehre	11
4.3 Forschungsinteressen im Arbeitskreis Stock	12
4.4 Forschungsinteressen im Arbeitskreis Berger	14
4.5 Forschungsinteressen im Arbeitskreis Holthausen	15
4.6 Forschungsinteressen im Arbeitskreis Dreuw	17

1 Editorial

Liebe Kolleginnen und Kollegen,

in unserer zweiten Ausgabe des Infos TC haben wir die Gelegenheit ergriffen die Theoretische Chemie in Frankfurt ausführlich darzustellen.

Wir hoffen auch für die nächste Ausgabe auf Hinweise, Anregungen und kleine Beiträge von Ihrer Seite, um eine interessante Zusammenstellung wichtiger Neuigkeiten aus dem Umfeld der AG Theoretische Chemie liefern zu können.

Gerhard Stock

Andreas Dreuw

2 Nachrichten

2.1 Tagungsvorschau

[siehe auch die Zusammenstellung <http://www.tu-berlin.de/insi/theofach/tagungen.html> von Prof. Dr. K. Helfrich]

2.1.1 Januar-Dezember 2006

- 25.-27.05.2006, Erlangen-Nürnberg:
Bunsentagung: „Heterogene Katalyse: Brücke zwischen Ideal- und Realsystemen?“
<http://www.bunsen.de>
- 21.-26.05.2006, Kyoto, Japan:
XIIth International Conference on Quantum Chemistry (ICQC-2006)
<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/XII-ICQC2006>
- 11.-14.06.2006, Schmöckwitz, Berlin:
11th International Conference on Theoretical Aspects on Catalysis
www.fhi-berlin.mpg.de/ICTAC-11/
- 27.-31.08. 2006 in Budapest/HU:
1st European Chemistry Congress
www.euchems-budapest2006.hu
- 3.-7.09.2006, Berlin:
42. Symposium für Theoretische Chemie

Ort: Bildungszentrum Erkner bei Berlin

www.bz-erkner.de

- 12.-14.11.2006, Goslar:
2. German Conference on Chemoinformatics - 20. CIC-Workshop 2006
www.gcc-cic.de

2.1.2 Januar-Dezember 2007

- 6.-9.03.2007, Heidelberg:
DPG-Frühjahrstagung
<http://www.dpg-physik.de/veranstaltungen/tagungen/kalender.html>
- 11.-14.03.2007, Halle (Saale):
Chemiedozententagung 2007
email: tg@gdch.de
- 19.-23.03.2007, Düsseldorf:
DPG-Frühjahrstagung des AMOP
<http://www.dpg-physik.de/veranstaltungen/tagungen/kalender.html>
- 17.-19.05.2007, Graz /AU
Bunsentagung gemeinsam mit der Gesellschaft österreichischer Chemiker GÖCh
„Neuartige Kohlenstoffstrukturen“
<http://www.bunsen.de>
- 29.05-03.06.2007, Budapest, HU:
„Molecular Quantum Mechanics - Analytic Gradients and Beyond:
An International Conference in Honor of Prof. Peter Pulay“
<http://www.ccqc.uga.edu/pulay>
- 16.-19.9.2007, Ulm:
Wissenschaftsforum Chemie 2007 - GDCh-Jahrestagung
www.gdch.de/vas/tagungen/tg/5570.htm

2.2 Klatsch und Tratsch

- Priv.-Doz. Dr. Frank Neese hat einen Ruf auf den Lehrstuhl (W3) für Theoretische Chemie im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn angenommen.

- Prof. Markus Reiher an einen Ruf auf eine Professur im Laboratorium für Physikalische Chemie an der ETH Zürich angenommen.
- Herr Priv.-Doz. Dr. Thomas Bredow hat einen Ruf auf eine W2-Professur für Theoretische Chemie im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn angenommen.
- Prof. Dr. Markus Elstner hat einen Ruf auf eine W2-Professur im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Braunschweig angenommen.

3 Verschiedenes

3.1 Stellenanzeigen

3.1.1 Doktoranden- und Post-Doc Stellen in Theoretischer Chemie an der Universität Würzburg

Within the Research Training School (DFG Graduiertenkolleg 1221) “Control of Electronic Properties of Aggregated π -Conjugated Molecules”, there are a post-doc and several Ph.D. positions available.

Candidates for the Post-Doc position should possess experience in method development in quantum chemistry or quantum dynamics. Candidates for the Ph.D. positions should be interested in an interdisciplinary research work placed between synthesis, spectroscopy and theory. Detailed project descriptions can be viewed at the Research Training School homepage <http://www.grk1221.de>. The Post-Doc positions are limited to two years and the Ph.D. positions to three years. Salary is BATIIa (Post-Doc) and BATIIa/2 (Ph.D. positions). The University of Würzburg gives preference to disabled candidates having the same qualifications as their competitors. For all positions: Please send applications (CV, diploma or equivalent certificates, list of publications, two names of referees) to the coordinator:

Prof. Dr. B. Engels
Institute of Organic Chemistry
University of Würzburg
Am Hubland
D-97074 Würzburg, Germany.

3.1.2 Doktorandenstelle an der Universität Leipzig

An der Universität Leipzig ist eine Doktorandenstelle (BAT-O II/2) im Rahmen des DFG-Projektes „Sekundärstrukturbildung in Peptiden mit nichtproteinogenen Aminosäuren“ für zunächst 2 Jahre mit der Möglichkeit der Verlängerung auf 3 Jahre zu besetzen.

Im Mittelpunkt der Thematik steht die Untersuchung der Ausbildung charakteristischer Sekundärstrukturen (Helices, Faltblätter und Turns) in Peptiden, die aus nicht-natürlichen Aminosäuren aufgebaut sind (Peptidfoldamere) und möglicherweise die Struktur und Funktion natürlicher Peptide imitieren können. Die Strukturuntersuchungen sollen mit Hilfe theoretischer Methoden (Quantenchemie und Moleküldynamik) durchgeführt werden.

Gesucht werden Absolventen der Studiengänge Biochemie, Chemie oder Biophysik, die sich für die Anwendung theoretischer Methoden zur Strukturanalyse von Biopolymeren interessieren. Grundkenntnisse der theoretischen Chemie sowie allgemeine Kenntnisse im Umgang mit Computern sind wünschenswert.

Bewerbungen mit Kurzantrag, Lebenslauf und Zeugnissen (auch per Email) senden Sie bitte an:

Prof. Dr. Hans-Jörg Hofmann

Institut für Biochemie der Universität Leipzig

Brüderstraße 34

D-04103 Leipzig

E-mail: hofmann@uni-leipzig.de

WWW: <http://www.biochemie.uni-leipzig.de/aghofmann/>

3.1.3 Doktorandenstellen an der Universität Bochum

Am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Ruhr-Universität Bochum sind Doktorandenstellen in den Bereichen „Quantum Simulations of Complex Molecular Systems“ und „Materials Science and Nanotechnology“ zu besetzen.

Detaillierte Informationen sind im Internet unter

<http://www.theochem.ruhr-uni-bochum.de/jobs.en.html> zu finden.

Kontakt:

Professor Dominik Marx

Lehrstuhl für Theoretische Chemie

Ruhr-Universität Bochum

44780 Bochum, Germany

Email : office@theochem.ruhr-uni-bochum.de

3.1.4 Pot-Doc und Doktorandenstellen an der Universität Aachen

Am Lehrstuhl für Festkörper- und Quantenchemie der RWTH Aachen (AK Dronskowski) sind Doktoranden- bzw. Postdoktorandenstellen im Bereich „Computational Chemistry/Materials Science“ zu besetzen.

Die Projekte werden durch das Heisenberg-Programm und mehrere Schwerpunktprogramme der DFG gefördert. Forschungsthemen sind Modellierung und voraussetzungsfreie Simulation von Quantenpunkten, Segregationen in amorphen Gläsern und Phasentransformationen unter hohem Druck. Notwendige Voraussetzungen einer Bewerbung sind einerseits ein erfolgreich abgeschlossenes Studium der Chemie, Physik bzw. verwandter Fächer sowie andererseits Flexibilität und Neugier. Kandidat(inn)en für eine Postdoktorandenstelle sollten durch Kenntnisse der DFT und deren Anwendung auf chemischmaterialwissenschaftliche Fragen ausgewiesen sein.

Bewerbungen und Anfragen für weitere Informationen bitte direkt richten an:

Priv.-Doz. Dr. Peter Kroll

Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen

Landoltweg 1

52056 Aachen

E-mail: peter.kroll@ac.rwth-aachen.de

4 Theoretische Chemie an der Universität Frankfurt

4.1 Überblick

Durch die Berufung von Hermann Hartmann an das Institut für Physikalische und Theoretische Chemie im Jahre 1952 wurde die Universität Frankfurt in den sechziger und siebziger Jahren zu einem Mittelpunkt der Theoretischen Chemie in Deutschland. Hartmann, der in Voraussicht der inzwischen eingetretenen Entwicklung 1965 das Symposium für Theoretische Chemie ins Leben gerufen hatte, prägte wie kein anderer die Theoretische Chemie im deutschsprachigen Raum. Nach Hartmanns Tod im Jahre 1984 vertrat Ernst Albrecht Reinsch die Theoretische Chemie in Forschung und Lehre.

Im Jahr 2000 wurde in Frankfurt eine Entwicklung eingeleitet, dank derer die Theoretische Chemie heute einen Schwerpunkt in der Frankfurter Forschungslandschaft darstellt. Die Theoretische Chemie und die Computational Chemistry sind hier bundesweit wohl einzigartig breit aufgestellt und fachbereichsübergreifend durch exzellent vernetzte Forschungsgruppen an verschiedenen Instituten repräsentiert.

Mit der Berufung von Gerhard Stock im Jahr 2000 an das Institut für Physikalische und Theoretische Chemie gelang es nach langer Zeit, die Theoretische Chemie wieder auf C4-Niveau zu besetzen. Im Zuge der Neuausrichtung der Forschungsinteressen am Institut in Richtung komplexer, biologisch relevanter Moleküle vertritt er dort das Gebiet Dynamik und Spektroskopie komplexer Systeme. Andreas Dreuw erweitert mit seiner Emmy Noether-Gruppe seit 2003 das Profil der Theoretischen Chemie am gleichen Institut und befasst sich mit der Quantenchemie angeregter elektronischer Zustände mittlerer und großer Moleküle.

Auch das Institut für Anorganische Chemie hat im Jahr 2005 mit der Berufung von Max Holthausen auf eine neu geschaffene W3-Professur für Computational Chemistry eine längerfristig geplante Neuorientierung der Forschungsaktivitäten umgesetzt. Holthausen vertritt die Gebiete theoretische Bioanorganische Chemie und Übergangsmetallkatalyse, und unterstützt den Forschungsschwerpunkt magnetische Materialien, den das Institut gemeinsam mit der Frankfurter Physik gebildet hat.

Im Jahr 2005 wurde auf dem Science-Campus Riedberg, der auch die Chemie beherbergt, das Frankfurt Institute of Advanced Studies (FIAS) gegründet, eine ausschließlich der theoretischen Behandlung naturwissenschaftlicher Fragestellungen verschriebene

Forschungseinrichtung, deren Spektrum sich von der Kernphysik, der Clusterphysik und der weichen Materie über die Theoretische Chemie und Theoretische Biologie bis hin zu den Theoretischen Neurowissenschaften erstreckt. Als einer von sechs FIAS-Fellows vertritt Robert Berger dort mit seiner VW-Forschungsgruppe den Bereich Theoretische Chemie. Die Physik der weichen Materie wird durch Christian Holm, und die Clusterphysik/Nanowissenschaften durch Andrey Solov'yov repräsentiert, beide sind ebenfalls FIAS-Fellows.

Auch am Institut für Theoretische Physik spielen Fragestellungen der Theoretischen Chemie eine wichtige Rolle. So widmet sich Eberhard Engel insbesondere der Entwicklung orbitalabhängiger Austausch-Korrelationsfunktionale und der relativistischen Dichtefunktionaltheorie, während Dieter Schuch die Chemische Physik vertritt und hier speziell Zugänge zur Beschreibung von Nichtlinearität und Dissipation in klassischen und quantenmechanischen Systemen untersucht und entwickelt. Desweiteren wendet sich auch die von fünf Arbeitskreisen gebildete Condensed-Matter-Group (Maria-Roser Valenti, Claudius Gros, Walter Hofstetter, Peter Kopietz, Harald Jeschke) verstärkt chemischen Fragestellungen zu.

Stärker biochemisch orientiert sind die von Roy Lancaster in der Abteilung Molekulare Membranbiologie am benachbarten Max-Planck-Institut für Biophysik betriebenen theoretischen Untersuchungen zu den Mechanismen von Membranproteinkomplexen. Und schließlich widmet sich Holger Gohlke, Juniorprofessor im Fachbereich Biowissenschaften, molekularen bioinformatischen und biophysikalischen Fragestellungen auf Grundlage von molekulardynamischen Simulationen.

Diese im Bereich der TC/CC aktiven Arbeitsgruppen sind sowohl untereinander als auch mit experimentell ausgerichteten Arbeitskreisen der verschiedenen Fachbereiche und Forschungszentren eng vernetzt, sei es in einem der vier bestehenden Sonderforschungsbereiche des Fachbereichs, in der von Physik und Chemie gebildeten Forschergruppe, in der neu eingerichteten Otto-Stern-Graduiertenschule, der Exzellenzclusterinitiative Macromolecular Complexes oder auf individuellerer Ebene. Stark begünstigt wird diese Vernetzung nicht zuletzt auch durch die auf dem sich dynamisch entwickelnden Science-Campus gegebene räumliche Nähe der verschiedenen Forschungsgruppen. Mit dem Center for Scientific Computing beheimatet der Science-Campus auch eines der beiden hessischen Höchstleistungsrechenzentren, die einen Großteil der von den Theoriegruppen benötigten Computerressourcen zur Verfügung stellen.

Die günstige Lage Frankfurts im Rhein-Main Gebiet ermöglicht die Ausbildung gemeinsamer Forschungsaktivitäten mit den Universitäten Mainz und Darmstadt im Rahmen von Sonderforschungsbereichen und Transregio-SFBs. Weitere Impulse für die Forschungslandschaft Frankfurt ergibt nicht zuletzt die Nähe der chemischen Industrie (mit Sanofi, Degussa u.a.), des Fonds der Chemischen Industrie, sowie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh). So gibt es im Fachbereich zahlreiche Industriekooperationen, Stiftungsprofessuren und Informationsgelegenheiten für Studierende. Schließlich bereichert der Geschäftsführer der GDCh, Wolfram Koch, das Lehrprogramm des Fachbereichs durch Vorlesungen zur Theoretischen Chemie. (G. Stock, A. Dreuw, R. Berger, M. Holthausen)

Weitere Informationen unter:

www.ptc.uni-frankfurt.de

www.anorg.chemie.uni-frankfurt.de

www.fias.uni-frankfurt.de

4.2 Lehre

Nachdem im bisherigen Studienplan der Diplom-Chemie die Theorie nur im Rahmen der allgemeinen Vorlesungen zur Physikalischen Chemie vertreten war, wurde die Umstellung auf das Bachelor/Master-System als Chance begriffen, die Theoretische Chemie adäquat in den Lehrplan einzubringen. Neben der Mathematik für Chemiker (1. und 2. Semester je 3 Semesterwochenstunden Vorlesung und 1 Semesterwochenstunde Übung) hält das Institut für Physikalische und Theoretische Chemie darin *verpflichtend* die Vorlesungen TC I (Quantenmechanik 3V, 1Ü) und TC II (Computational Chemistry, 2V, 2 Semesterwochenstunden Computerpraktikum). Die Theoretische Chemie kann sowohl im Rahmen eines Bachelor (oder Diplom) Wahlpflichtfaches als auch im Rahmen des Vorlesungsangebots für das Master-Studium vertieft werden. Dazu werden die folgenden Veranstaltungen regelmäßig gehalten: Mathematik III, TC III (Dynamik und Spektroskopie), TC IV (Methoden der Quantenchemie) und das Computerpraktikum Molecular Dynamics.

Auch im Curriculum des neu eingerichteten Masterstudiengangs Computational Sciences ist die Theoretische Chemie in Form von Spezialisierungsmodulen prominent vertreten (Introduction to Quantum Chemistry (2V, 2Ü), Molecular Dynamics Simulations (4SWS Praktikum), Quantum Molecular Dynamics (3V, 2Ü), Quantum Chemistry Simulations (4SWS Praktikum), Molecular Spectroscopy and Molecular Properties (2V, 2Ü)).

Darüberhinaus stellt die Theoretische Chemie auch einen wichtigen Grundpfeiler der Graduiertenausbildung dar, sowohl im Rahmen der Frankfurt International Graduate School

for Sciences (FIGSS) als auch zukünftig in der Otto-Stern-Graduiertenschule (G. Stock)

Weitere Informationen unter:

www.uni-frankfurt.de/fb/fb14/Studium/chemie/

www.physik.uni-frankfurt.de/mpcs/

www.fias.uni-frankfurt.de/figss/

4.3 Forschungsinteressen im Arbeitskreis Stock

Das übergreifende Thema meiner Arbeitsgruppe ist die Theorie und Simulation der zeitaufgelösten Dynamik und Spektroskopie von komplexen molekularen Systemen. Dabei gibt es zwei Hauptrichtungen. Zum einen beschäftigen wir uns mit der quantenmechanischen und semiklassischen Beschreibung von ultraschnellen elementaren Photoreaktionen (Stichworte: Elektrontransfer, konische Durchschneidungen, Femtosekundenspektroskopie). Zum anderen verfolgen wir die klassische bzw. quasiklassische Beschreibung der Konformationsdynamik von Biomolekülen. Letzteres umfasst das Studium der Energielandschaften und der zweidimensionalen Infrarotspektroskopie von sich faltenden Peptiden, der Modellierung von RNA-Systemen sowie der Entwicklung von linearen und nichtlinearen Methoden zur Analyse von Molekulardynamik (MD) Simulationen. Im ersten Bereich sind derzeit eine Diplomandin und zwei Doktoranden beschäftigt, auf dem zweiten Gebiet arbeiten zwei Postdocs und drei Doktoranden. Zudem gibt es einen wissenschaftlichen Rat (Rainer Hegger), der neben seiner Forschung auf dem Gebiet der nichtlinearen Zeitreihenanalyse die Administration des Arbeitskreis-eigenen Linux-Clusters inne hat.

Quantendynamik: Um die physikalischen Mechanismen von ultraschnellen elementaren Photoreaktionen zu studieren, wurden während der letzten 15 Jahre vieldimensionale reduzierte Quantenmodelle entwickelt. Beispielsweise wurde die photoinduzierte cis-trans-Isomerisierung von Retinal in Rhodopsin mittels einer reduzierten Dichtematrix-Beschreibung modelliert, welche den Chromophor mittels eines zweidimensionalen Modells mit konisch durchschneidenden Potentialflächen approximiert. Die dazu simulierten zeit- und frequenz aufgelösten Spektren zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem Experiment, was zeigt, dass auch ein komplexes Molekül wie ein Photoprotein sich auf einer Subpikosekunden-Zeitskala wie ein niederdimensionales System verhält. Die Arbeiten brachten auch zahlreiche methodische Entwicklungen zur quantenmechanischen Beschreibung komplexer Systeme mit sich, wie z. B. nichtstörungstheoretische und störungstheoretische Ansätze zur Berechnung der nichtlinearen Spektren und eine Implementierung der nichtsekularen Redfieldgleichungen mit N^2 -Skalierung.

Semiklassische Verfahren: Neben der quantenmechanischen Modellierung wurden auch semiklassische und quanten-klassische Verfahren zur Beschreibung von ultraschnellen Photoreaktionen entwickelt. Insbesondere wurde dabei die sog. Mapping-Formulierung verfolgt, welche die diskreten Quantenzustände des Problems auf kontinuierliche Freiheitsgrade abbildet und somit eine konsistente klassische Beschreibung der nichtadiabatischen Quantendynamik ermöglicht. In Falle des Rhodopsin-Modells stimmen dabei das klassische Verfahren qualitativ gut mit der Quantenrechnung überein. Darüberhinaus erlaubt die Methode die Interpretation diffuser Wellenfunktionen mittels irregulärer vibronischer periodischer Orbits und gestattet uns bis zu ca. 10^4 Schwingungsfreiheitsgrade zu behandeln.

Energielandschaften von Biomolekülen: Das Konzept, biomolekulare Prozesse im Rahmen einer "Energielandschaft" des Moleküls zu beschreiben, hat große Fortschritte für das Verständnis von Proteinfaltungsprozessen erbracht. Als Beispiel zeigt das Titelblatt dieser Ausgabe die freie Energiefläche von Penta-Alanin, welche aus einer klassischen MD-Simulation erhalten wurde. Die Erzeugung solcher Energielandschaften zur Erklärung der konformationellen Dynamik von Biomolekülen setzt voraus, dass zum einen statistisch konvergierte MD-Trajektorien gerechnet werden und zum anderen die enormen Datenmengen sinnvoll analysiert werden können. Deshalb beschäftigen wir uns einerseits mit der Entwicklung von verbesserten "enhanced sampling" Methoden (wie z. B. der sog. "replica-exchange MD" Methode), welche insbesondere auch bei Untersuchungen von RNA-Systemen unverzichtbar sind. Andererseits werden neuartige Wege zur Analyse der MD-Simulationen verfolgt, So zeigt das Titelbild das Ergebnis einer kürzlich entwickelten Hauptkomponenten-Analyse, welche auf den (transformierten) ϕ, ψ Torsionswinkeln des Peptidrückgrads basiert. Die Verwendung von internen (anstellen von kartesischen) Koordinaten erwies sich als essentiell, da das Standardverfahren für die gleiche Trajektorie eine einfache Energiefläche mit einem einzigen Minimum vorhersagte - ein Artefakt verursacht durch die Mischung von interner Bewegung und der Gesamtrotation des Systems. In jüngster Zeit finden auch moderne Methoden der nichtlinearen Zeitreihenanalyse für die Analyse von MD-Simulationen Verwendung.

Konformationsdynamik und Infrarotspektroskopie von Peptiden: Das vielbeachtete Konzept des Zusammenhangs zwischen der Struktur und der Funktion eines Proteins verlangt letztendlich ein mikroskopisches Verständnis der zu Grunde liegenden Konformationsdynamik des Systems. Dazu wurden in letzter Zeit neue experimentelle Techniken wie die zweidimensionale Infrarot-Spektroskopie entwickelt, welche die Untersuchung der Konfor-

mationsdynamik sowie dem Energietransport in biomolekularen Systemen erlaubt. 2D-IR Experimente kombiniert mit Molekulardynamik/Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen gestatten uns, konformationelle Fluktuationen und Übergänge, die Wasserstoffbrücken-Bindungsdynamik, den Transfer von Schwingungsenergie, sowie die strukturelle Heterogenität von Peptiden zu charakterisieren. In der Verbindung mit photoschaltbaren Peptiden eröffnen diese Techniken einen vielversprechenden Weg, biophysikalische Prozesse wie Proteinfaltung und molekulare Erkennung direkt und in zeitaufgelöster Weise zu untersuchen. (G. Stock)

Weitere Informationen unter:

www.theochem.uni-frankfurt.de

4.4 Forschungsinteressen im Arbeitskreis Berger

Zentrales Forschungsgebiet meines derzeit aus drei Doktoranden und einem Postdoktoranden bestehenden Teams ist die molekulare Chiralität. Hier interessieren wir uns insbesondere für vier Themenbereiche, a) für fundamentale Aspekte der Chiralität, b) für spektroskopische Fragestellungen (NMR-, Schwingungs- und Elektronenspektren), c) für Reaktionsmechanismen und c) für Strukturbildungsprozesse in komplexen Systemen. Unsere Forschungsinteressen erfordern die Entwicklung verschiedenster Zugänge, die wir schwerpunktmäßig im Bereich der elektroschwachen Quantenchemie (Jason Stuber, Sophie Nahrwold, Guido Laubender) und der relativistischen Quantenchemie (Sophie Nahrwold), im Bereich der Resonanztheorie höherer Ordnung (Jason Stuber) und im Bereich der vibronischen Kopplung (Hans-Christian Jankowiak) bereitstellen. Diese methodischen Arbeiten werden begleitet von einem breiten Spektrum an Anwendungen, die in überwiegendem Maße in Kooperation mit experimentellen Arbeitsgruppen durchgeführt werden. Verbunden mit dem Umzug der Arbeitsgruppe an das interdisziplinäre FIAS konnten neue fächerübergreifende Kooperationsprojekte mit Aspekten aus der theoretischen Kernphysik (integrierte Kern-Elektronenstruktur-Ansätze), der weichen Materie (Wechselwirkung und Dynamik chiraler Substrate in makromolekularen Umgebungen) und der Clusterphysik (Fusion, Fission) begonnen werden.

An dieser Stelle möchte ich zwei unserer methodischen Felder kurz vorstellen.

Elektroschwache Quantenchemie, relativistische Quantenchemie: Im Gegensatz zur traditionellen Quantenchemie, die alleinig die elektromagnetische Wechselwirkung berücksichtigt, trägt die elektroschwache Quantenchemie der Vereinigung von elektromagnetischer und schwacher Wechselwirkung Rechnung. Die Vereinigung führt zu fundamental neu-

en Phänomenen insbesondere bei chiralen Molekülen, da die energetische Entartung der Enantiomere durch die schwache Wechselwirkung aufgehoben wird. Meine Arbeitsgruppe hat eine breite Palette an Zugängen zur Beschreibung des Einflusses paritätsverletzender Wechselwirkungen auf die Molekülspektren chiraler Verbindungen entwickelt. Da diese Einflüsse im strikten nichtrelativistischen Grenzfall verschwinden, spielen relativistische Methoden hier eine entscheidende Rolle. Begleitend entwickeln wir dabei Ansätze zur konventionellen Beschreibung spektroskopischer Eigenschaften.

Vibronische Effekte: Eine aussichtsreiche Strategie zur Messung elektroschwacher Effekte in Molekülen besteht in der Untersuchung elektronisch angeregter Zustände. Nicht zuletzt deshalb haben wir in den letzten Jahren ein vielseitiges Programmpaket (**hotfcht**) zur Beschreibung vibronischer Effekte entwickelt. Die Anwendungspalette erstreckt sich von der Berechnung von UV/VIS-, Single-Vibronic-Level-, Photoelektronen- und Photoionen-Spektren bis hin zur Voraussage der Geschwindigkeitskonstanten photophysikalischer und photochemischer Prozesse wie Interkombinationsübergänge, innere Umwandlungen, Umlagerungen und Fragmentierungen. Dabei können der Dushinsky-Effekt, thermische Effekte und Anharmonizitäten mit verschiedenen Ansätzen berücksichtigt werden. Da der numerische Aufwand einiger der verwendeten Methoden linear mit der Systemgröße ansteigt, sind auch große, biologisch relevante Systeme zugänglich. (R. Berger)

Weitere Informationen unter:

www.fias.uni-frankfurt.de/home/berger/

4.5 Forschungsinteressen im Arbeitskreis Holthausen

Im Dezember 2005 habe ich die Professur für Computational Chemistry am Institut für Anorganische Chemie angetreten und bin nach dem Umzug aus Marburg dabei, die Arbeitsgruppe in Frankfurt neu aufzubauen. Die Gruppe besteht derzeit aus einer Doktorandin (Julia Rakow) und einer Sekretarin (Monika Machner). Ein weiterer Doktorand wird sich uns im September anschließen. Nach Abschluss der gegenwärtig laufenden Baumaßnahmen steht der Gruppe ein eigener Linux-Cluster zur Verfügung, der in der ersten Ausbaustufe mit 32 Doppel-CPU-Knoten auf Opteron-Basis ausgestattet wird. Die vorhandene Infrastruktur gestattet je nach Bedarf eine Erweiterung auf bis zu 128 Knoten. Zusätzlich zu den lokalen Rechenkapazitäten steht uns ein durch die angeschlossenen Arbeitsgruppen finanzierter Hochleistungscluster am HRZ der Universität Marburg anteilig zur Verfügung. Weitere Rechenkapazität ist im Rahmen des Hessischen Höchstleistungsrechner-Verbundes an den Standorten CSC Frankfurt und HRZ Darm-

stadt verfügbar.

Die Forschungsinteressen meiner Arbeitsgruppe fallen unter die Oberbegriffe theoretische Bioanorganische Chemie, Übergangsmetallkatalyse und magnetische Materialien. Seit mehreren Jahren haben wir uns intensiv mit der quantenchemischen Beschreibung der Struktur, Spektroskopie und Reaktivität biokatalytisch relevanter Kupfer-Sauerstoff-Verbindungen befasst. Die Aufklärung der Reaktionsmechanismen der hochselektiven Monooxygenaseaktivität dieser Verbindungsklasse zählt seit zwei Jahrzehnten zu den wichtigsten Zielen der Bioanorganische Chemie überhaupt und von experimenteller Seite wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um die hohe Effizienz, mit der die Sauerstoffübertragung in kupferhaltigen Metalloproteinen bzw. bioanorganischer Mimetika stattfinden zu verstehen und chemisch nutzbar zu machen. Es hat sich gezeigt, dass die Chemie dieser Verbindungen durch eine ausgeprägte Zweizustands-Reaktivität dominiert wird, was den quantenchemischen Zugang durchaus anspruchsvoll gestaltet. Nach sorgfältigen Benchmark-Arbeiten an kleinen relevanten Modellsystemen mit Hilfe MRCI- und Coupled-Cluster-Methoden konnten wir DFT-Methoden kalibrieren, die eine hinreichend genaue Beschreibung auch von Systemen relevanter Größenordnung zugänglich machen. Auf dieser Basis konnten wir dann verallgemeinerbare Reaktionsmechanismen entwickeln, die zuvor unverstandene experimentelle Beobachtungen für eine Reihe zentraler Verbindungen überzeugend erklären.

Diese Ergebnisse eröffnen nun ein breites Betätigungsfeld und in jüngerer Zeit hat sich ein tragfähiges Netzwerk mit experimentellen Arbeitsgruppen auf diesem Gebiet ergeben, das gegenwärtig vielfältige Früchte trägt. Als neue Richtung haben wir mit Arbeiten zur Aktivierung kupferbasierter Stickstoff-Sauerstoff-Komplexe begonnen, die bioanorganische Modellverbindungen für redoxaktive Metalloenzyme im Stickstoffkreislauf darstellen. Auf Grundlage unserer Erfahrungen auf dem Gebiet der Oxidationskatalyse haben sich Industriekontakte ergeben, die die Optimierung von Oxidationskatalysatoren auf quantenchemischer Grundlage zum Ziel haben. Gegenwärtig dehnen wir diese Forschungsaktivitäten auf die Reaktivität der späten 3d-Elemente aus.

Als zweites wichtiges Standbein unserer Forschung entwickeln wir gegenwärtig in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Wagner am Institut für Anorganische Chemie und verschiedenen Arbeitsgruppen in der Frankfurter Physik Konzepte zum rationalen Design magnetischer Materialien mit neuen physikalischen Eigenschaften. Interessanterweise hat sich gezeigt, dass sowohl von experimenteller als auch von theoretischer Seite die Methoden

zur Untersuchung molekularer Spineigenschaften auf dem Gebiet der Bioorganischen Chemie wie auf dem Gebiet magnetischer Materialien gleichermaßen erfolgreich einsetzbar sind, und es zeigt sich, dass sich die unabhängig voneinander erarbeiteten Erfahrungen der verschiedenen Arbeitsgruppen in beiden Forschungsdisziplinen unter Ausnutzung großer Synergieeffekte einsetzen lassen. Entsprechend bringen wir unsere Erfahrungen auf dem Gebiet der theoretischen Bioorganischen Chemie in die Frankfurter Forschungslandschaft ein, und als Teil der Neuausrichtung des Instituts entwickelt sich die Bioorganische Chemie zum Forschungsgegenstand der experimentellen Arbeitsgruppen vor Ort.

(M. Holthausen)

4.6 Forschungsinteressen im Arbeitskreis Dreuw

In meiner Arbeitsgruppe sind zur Zeit vier Doktoranden beschäftigt, Michael Wormit, Jan Hendrik Starcke, Jürgen Plötner und Maxim Zakharov. Die Räumlichkeiten und die Grundausrüstung werden dankenswerter Weise von Prof. Gerhard Stock gestellt, dessen Sekretariat (Fr. Claudia Madic) auch die Verwaltung meiner Arbeitsgruppe übernommen hat.

Übergreifendes Forschungsthema meiner Arbeitsgruppe ist die Entwicklung und Anwendung quantenchemischer Methoden zur Beschreibung der Elektronenstruktur elektronisch angeregter Zustände mittlerer und großer Moleküle. In zahlreichen Kooperationen mit verschiedenen experimentellen Arbeitsgruppen im Umfeld des Fachbereichs Chemie und der Biophysik an der Universität Frankfurt werden unterschiedlichste Aspekte ultraschneller photoinduzierter Prozesse in molekularen Systemen mit Hilfe von Elektronenstrukturrechnungen beleuchtet und der Einfluß von Mikrosolvatation auf die elektronischen Eigenschaften kleiner Moleküle studiert.

Im Bereich der Methodenentwicklung interessieren wir uns zum einen für die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) und zum anderen für das algebraisch-diagrammatische Konstruktionsverfahren (ADC). Im Bereich der TDDFT werden zum einen formale Aspekte der theoretischen Grundlagen kritisch untersucht, und zum anderen nach Lösungen für die bestehenden Probleme von TDDFT, z.B. die korrekte Beschreibung von Charge-Transfer Zuständen oder Doppelanregungen, gesucht. So befindet sich ein additives nicht-lokales Austauschkorrelationspotential in der Entwicklung, welches zu einer verbesserten Beschreibung von angeregten Charge-Transfer Zuständen führt, welche zur Zeit eine der größten Schwierigkeiten bei der Berechnung von elektronischen Spektren mittlerer und großer molekularer Systeme mit TDDFT darstellen. Neben TDDFT liegt ein Hauptaugenmerk auf der Entwicklung eines effizienten Computercodes für das extended-ADC(2)

Verfahren, welches neben einer physikalisch richtigen Beschreibung der CT Zustände auch die Berechnung doppelt angeregter Zustände ermöglicht, welche in vielen molekularen Systemen auch im niederenergetischen Bereich des elektronischen Spektrums eine wichtige Rolle spielen.

Die quantenchemischen Verfahren finden ihre Anwendung bei der Untersuchung von verschiedensten ultraschnellen Prozessen, von denen ich drei Beispiele kurz vorstellen möchte. Ein Hauptanwendungsgebiet stellt das theoretische Studium von Energie- und Elektronentransferprozessen in photosynthetischen Pigmenten dar. Mit Hilfe von Modellrechnungen wird in Zusammenarbeit mit Prof. Wachtveitl (Femtosekundenspektroskopie, Institut für Physikalische Chemie) und Prof. Kühlbrandt (Strukturbiologie, MPI Biophysik) untersucht, welche molekularen Faktoren den effizienten Energietransfer ermöglichen, und wie es zu gewünschtem oder unerwünschtem Verlust der Effizienz in solchen Pigmenten kommt. Für eine vernünftige theoretische Beschreibung dieser Prozesse ist die Berücksichtigung von verbotenen, doppelt angeregten elektronischen Zuständen und CT Zuständen von entscheidender Bedeutung. Mit Hilfe solcher Rechnungen ist es zum Beispiel gelungen, das Auftreten von Elektronentransfer-Quenching im Photosyntheseapparat grüner Pflanzen vorherzusagen, welches anschließend spektroskopisch bestätigt wurde. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet stellen fluoreszierende organische Farbpigmente dar, die von Prof. Schmidt (Institut für Anorganische Chemie) kristallographisch untersucht werden und ungewöhnliche Fluoreszenzeigenschaften aufweisen. Hier ist es gelungen, mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen das unterschiedliche Fluoreszenzverhalten ähnlich aufgebauter Pigmente genau zu verstehen, sowie die Widersprüche mit empirischen Regeln aufzuklären. In jüngster Zeit wird in Zusammenarbeit mit Prof. Brutschy (Spektroskopie, Institut für Physikalische Chemie) der Einfluß von Mikrosolvatation auf die elektronischen und geometrischen Eigenschaften kleiner und mittlerer Moleküle untersucht. Hier ist vor allem von Interesse, wie die Koordination von wenigen Lösungsmittelmolekülen die angeregten Zustände und mögliche strahlungslose Zerfallskanäle beeinflusst. (A. Dreuw)

Weitere Informationen unter:

www.theochem.uni-frankfurt.de/quantchem/