

Photochemie und Photophysik auf dem Computer – Brauchen wir noch Experimente?

Univ.-Prof. Dr. Christel M. Marian

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

Gebäude 26.32.03.40

Universitätsstr. 1

40225 Düsseldorf

Telefon: 0211/81-13209

Telefax: 0211/81-13466

Christel.Marian@uni-duesseldorf.de

Christel M. Marian

Photochemie und Photophysik auf dem Computer – Brauchen wir noch Experimente?

Licht und Materie

Unsere Welt ist hell. Alle Moleküle, die sich in der Luft oder nahe einer Oberfläche befinden, sind fortwährend Licht, d.h. elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt. Die Wechselwirkung von Licht und Materie ist deshalb nicht nur für viele wissenschaftliche Bereiche von fundamentaler Bedeutung, sondern spielt auch in unserem Alltag eine wichtige Rolle. Der Bogen spannt sich hierbei von biologisch-medizinischen Fragestellungen (Photosynthese, Sehvorgang, Sonnenschutz, Strahlenschäden, photodynamische Therapie) über die klassische Photochemie (Auf- und Abbau der Ozonschicht, Auslösen chemischer Reaktionen, UV-härtbare Polymere) bis hin zu materialwissenschaftlichen Aspekten (Lichtbeständigkeit von Farbstoffen, Photoschalter, Photovoltaik) und vielem anderem mehr.

In unserer Arbeitsgruppe gewinnen wir Erkenntnisse über die primäre Wechselwirkung des Lichtes mit Molekülen und die sich anschließenden Prozesse mit Hilfe der Quantenchemie. Sie ist ein Zweig der theoretischen Chemie, in dem Modelle für Vorgänge in Molekülen auf atomarem Maßstab entwickelt und auf einem Computer simuliert werden. Während die Computersimulation von Moleküleigenschaften im elektronischen Grundzustand mittlerweile Routine geworden ist und auch von Nicht-Spezialisten durchgeführt werden kann, stellt die hochgenaue theoretische Beschreibung von größeren Molekülen in angeregten Zuständen weiterhin eine Herausforderung für die Quantenchemie dar. Ein Fokus unserer Arbeit ist die Untersuchung von Molekülen in angeregten Tripletzuständen. Sie werden in der Regel nicht direkt durch Absorption eines Photons bevölkert, sondern indirekt durch so genannte spinverbotene Übergänge von optisch hellen Singulettzuständen aus. Angeregte Tripletzustände sind langlebige Zustände, die als Energiespeicher fungieren können und in der Photochemie eine herausragende Rolle spielen. Im Folgenden möchte ich Ihnen gerne einen kurzen Einblick in unsere Arbeit gewähren.

Photonische Anregung von Molekülen

Bei der Wechselwirkung eines Moleküls mit elektromagnetischer Strahlung kann das Molekül kurzzeitig Energie aufnehmen und vom Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt werden. Welcher Art diese Anregung ist, hängt entscheidend von der Wellenlänge der Strahlung und den möglichen Quantenzuständen des Moleküls ab. Die Wellenlänge elektro-

magnetischer Strahlung überstreicht sehr viele Größenordnungen (s. Abb. 1) – von vielen Kilometern bis hin zu Abständen, die sehr viel kürzer sind als die Ausdehnung eines Atoms. Je kürzer die Wellenlänge, umso größer ist der Energieübertrag. So nutzen wir im Alltag z. B. Mikrowellenstrahlung, um Wassermoleküle hin und her rotieren zu lassen - was wir dann als Temperaturerhöhung wahrnehmen. Molekülschwingungen lassen sich mit Infrarotstrahlung anregen. In unserer Arbeitsgruppe interessieren wir uns vornehmlich für elektronische Anregungen, die durch sichtbares und ultraviolettes Licht bewerkstelligt werden. Die Energie, die dabei vom Molekül aufgenommen wird, reicht oftmals aus, um chemische Bindungen zu spalten, photochemische Reaktionen einzuleiten und einen Elektronentransfer zu bewirken. Die Deaktivierung der elektronischen Anregung kann aber auch zerstörungsfrei durch Aussendung eines Photons oder Umwandlung in Wärme erfolgen.

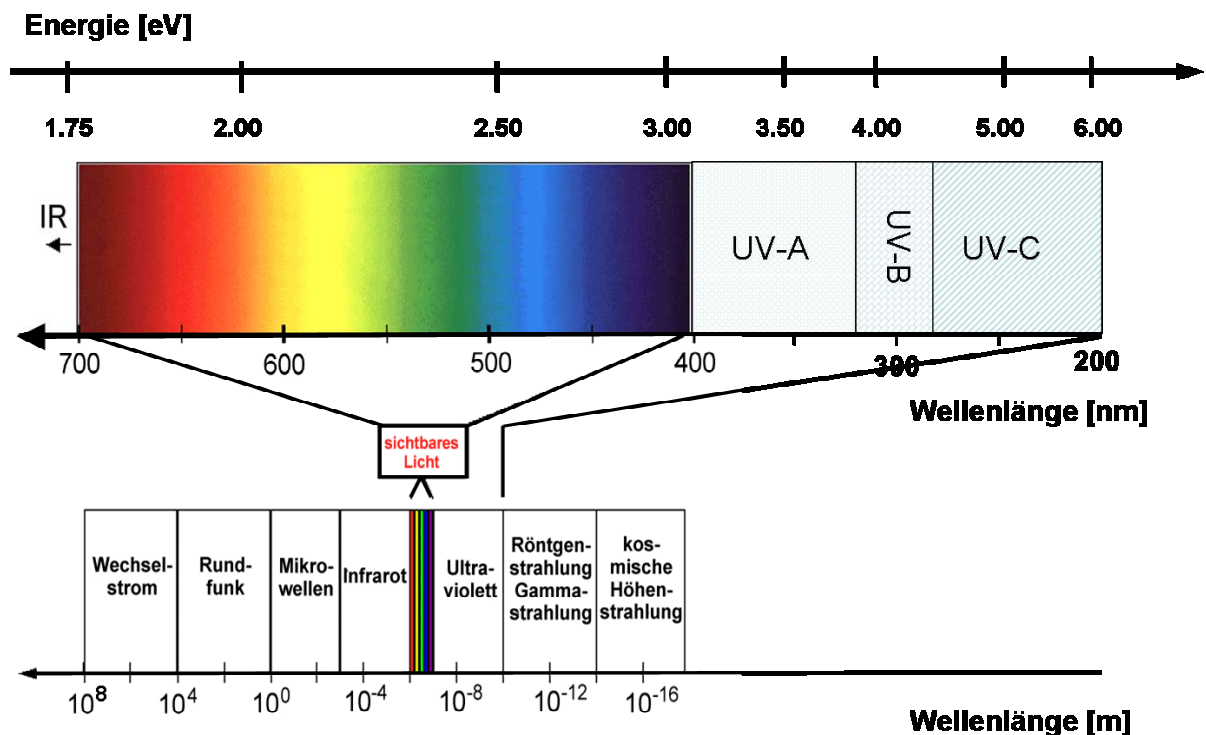


Abb. 1: Wellenlänge und Energie elektromagnetischer Strahlung

Welche photoinduzierten Prozesse tatsächlich stattfinden, hängt neben der Energie von intra- und intermolekularen Effekten ab. Ein entscheidender Faktor ist der Wirkungsquerschnitt, mit dem ein elektronisch angeregter Zustand bevölkert wird. Ein zweiter wichtiger Faktor ist die Lebensdauer des Zustands. Damit bezeichnet man die mittlere Zeit, nach der die Hälfte aller Moleküle den elektronisch angeregten Zustand wieder verlassen hat - unter Abgabe der Überschussenergie an die Umgebung. Es leuchtet unmittelbar ein, dass ein Molekül umso eher für eine intermolekulare photochemische Reaktion zur Verfügung steht, je höher die Quantenausbeute und je länger die Lebensdauer des angeregten Zustands ist.

Elektronisch angeregte Zustände isolierter Moleküle und Aggregate können heutzutage mit hoher Genauigkeit experimentell spektroskopiert werden. Ein führendes Zentrum auf diesem Gebiet ist das Institut für Physikalische Chemie der HHU, mit dem wir eng kooperieren. Während Anregungsenergien von Chromophoren den Messungen direkt zugänglich sind, können Rückschlüsse auf die photophysikalischen Prozesse, die einer Primäranregung folgen, meist nur indirekt gezogen werden, z. B. durch Analyse der Produkte. Einen direkten Einblick in die Mechanismen dieser Prozesse gewährt eine quantenchemische Simulation auf dem Computer, wie wir sie am Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie betreiben. Sie ermöglicht nicht nur eine Interpretation vorhandener experimenteller Befunde, sondern erlaubt auch Vorhersagen für bisher unbekannte Systeme.

Werden Experimente hierdurch nicht völlig überflüssig? Nun, dies ist (noch) nicht der Fall. Wie gut eine Näherung auch sein mag, Experimente werden immer benötigt werden, um theoretische Vorhersagen zu verifizieren. Wie im Folgenden gezeigt werden soll, ergänzen sich experimentelle und theoretische Spektroskopie bei der Aufklärung und Optimierung photoinduzierter Prozesse in idealer Weise.

Quantenchemische Charakterisierung

Die theoretische Beschreibung mikroskopischer Vorgänge wie z. B. die Ausbildung einer chemischen Bindung oder die Wechselwirkung eines Moleküls mit Photonen (Lichtteilchen) basiert auf der Quantentheorie, die sich zu Beginn des 19. Jahrhunderts als Disziplin der Physik entwickelte. Beim Versuch einer quantitativen Beschreibung dieser Phänomene ergibt sich das Problem, dass die resultierenden quantentheoretischen Gleichungen zwar formuliert werden können, exakt jedoch noch nicht einmal für das Wasserstoffmolekül lösbar sind, geschweige denn für chemisch interessantere Moleküle oder gar chemische Reaktionen. Der Entwicklung von wohl begründeten Näherungsverfahren zur Quantentheorie der Moleküle sowie deren Anwendung auf chemische und spektroskopische Fragestellungen widmet sich die Quantenchemie. Sie ist eine verhältnismäßig junge Wissenschaft, die eine Brückenstellung zwischen den Fächern Chemie, Physik, Mathematik und Informatik einnimmt. Eine Validierung der quantenchemischen Methoden ist möglich durch eine Hierarchie von systematisch verbesserbaren Näherungen und durch einen Vergleich mit experimentellen Daten. Die Näherungsverfahren münden in der Regel in anspruchsvolle Problemstellungen der numerischen Mathematik wie z. B. das dedizierte Auffinden mehrerer Eigenvektoren von Säkulargleichungen mit vielen Millionen von Koeffizienten. Dies macht eine effektive Computerprogrammierung und Verwaltung riesiger Datenmengen erforderlich. Berührungs-

punkte gibt es deshalb auch mit der Informatik. Der große Aufschwung, den die Quantenchemie im letzten Jahrzehnt genommen hat, gründet sich einerseits auf die rasante technische Entwicklung von Computern, andererseits auf eine fortlaufende Verbesserung der Näherungsverfahren sowie die Optimierung quantenchemischer Programmsysteme. Den vorläufigen Höhepunkt dieser Entwicklung markiert die Verleihung des Nobelpreises an John Pople und Walter Kohn im Jahr 1998. Sie haben entscheidend dazu beigetragen, dass die quantenchemische Berechnung der Eigenschaften von Molekülen im elektronischen Grundzustand heutzutage routinemäßig auch von Nicht-Experten durchgeführt werden kann.

Anders verhält es sich mit elektronisch angeregten Zuständen: Ihre quantenchemische Beschreibung ist ungleich schwieriger und erfordert eine fundierte Kenntnis der zugrundeliegenden Theorie sowie der Möglichkeiten und Grenzen verschiedener Näherungen. Dies resultiert zum einen daraus, dass elektronisch angeregte Zustände nicht die energetisch niedrigsten Lösungen der molekularen Schrödingergleichung darstellen und deshalb zahlreiche variationstheoretische Verfahren nicht oder nur modifiziert anwendbar sind. Ein weiteres Problem ergibt sich aus der Tatsache, dass sich die Elektronen eines Moleküls nicht unabhängig voneinander, sondern korreliert bewegen: Die Molekülorbital-Näherung, die besonders anschaulich ist und deshalb in der Chemie gerne für eine qualitative Diskussion herangezogen wird, reicht für eine quantitative Bestimmung von Eigenschaften elektronisch angeregter Zustände nicht aus. Prozentual trägt die Korrelation der Valenzelektronen zwar nur sehr wenig zur Gesamtenergie eines Moleküls bei (ca. 1 %), aber ihr Beitrag ist vergleichbar mit chemischen Bindungsenergien. Der Fehler, den man bei der Berechnung der elektronischen Anregungsenergie in der Näherung unabhängiger Teilchen macht, erreicht deshalb leicht eine Größenordnung von 50 -100 %. Hinzu kommt - wie in Abb. 2 exemplarisch für das Uracilmolekül gezeigt - eine hohe Zustandsdichte, so dass selbst die Bestimmung der richtigen energetischen Reihenfolge der Elektronenzustände eine Herausforderung darstellt.

Alle quantenmechanischen Teilchen besitzen einen Eigendrehimpuls, den so genannten Spin. Elektronen gehören zu den Fermionen, Teilchen mit halbzahligen Spin. Der Spin ist mit einem magnetischen Moment verknüpft, das mit anderen externen oder internen Magnetfeldern wechselwirken kann. Wichtig in diesem Zusammenhang ist das Bahndrehmoment, das durch die Bewegung des negativ geladenen Elektrons um die positiv geladenen Atomkerne bewirkt wird. In einer nichtrelativistischen Betrachtungsweise, die für Moleküle mit leichten Atombausteinen wie z. B. typische organische Moleküle eine gute Näherung darstellt, sind Bahndrehimpuls und Spin unabhängig voneinander. Im Rahmen dieser Näherung bleibt deshalb der Spinzustand bei einer elektronischen Anregung erhalten.

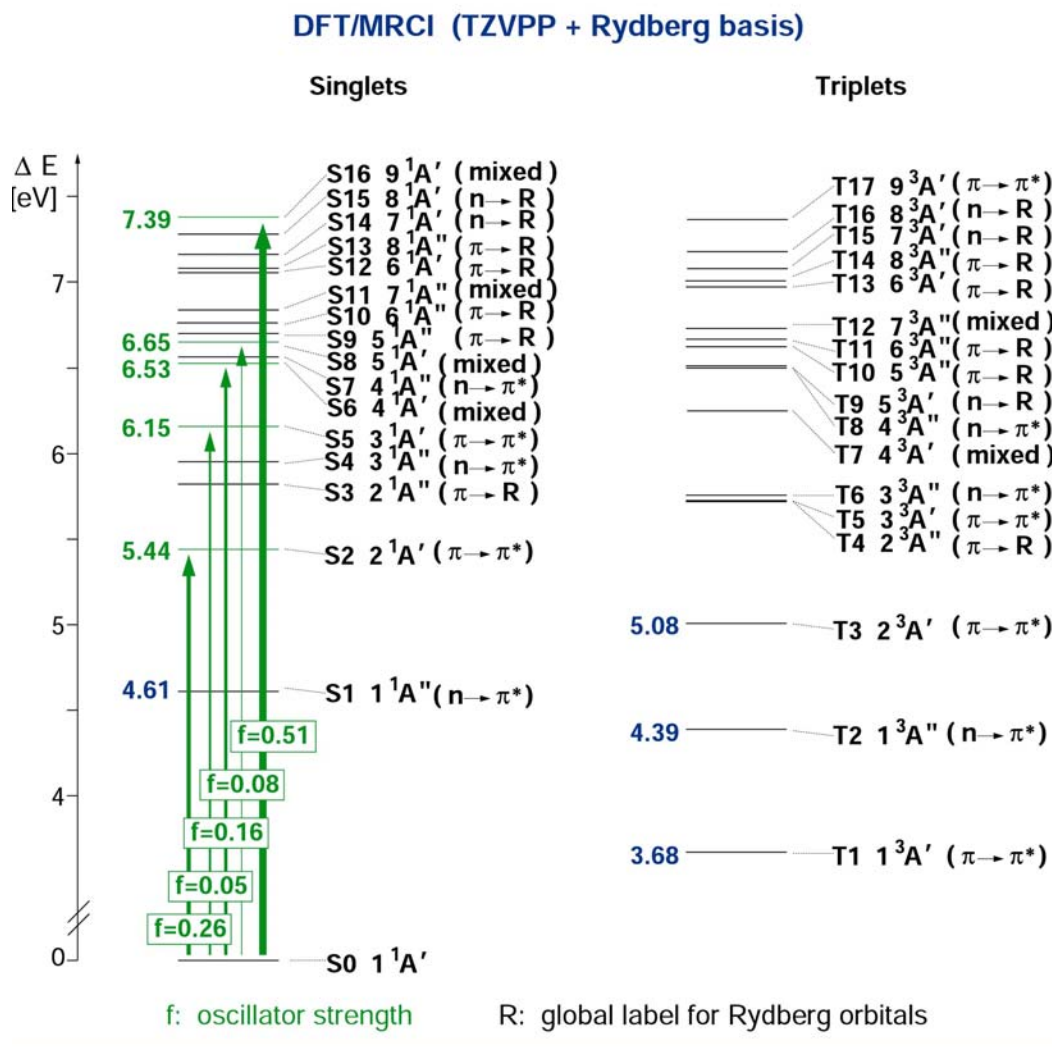


Abb. 2: Vertikales elektronisches Anregungsspektrum des Uracilmoleküls.¹

Die Oszillatorstärke f ist ein Maß für die Anregungswahrscheinlichkeit.

Auffallend ist die hohe Zustandsdichte im kurzwelligen UV-Bereich.

Da die meisten Moleküle im elektronischen Grundzustand eine Singulett-Kopplung der Elektronenspins aufweisen, werden bei der Absorption (**A**) eines Photons - wie in Abb. 3 schematisch dargestellt - primär Singulettzustände angeregt. Sie fallen mit hoher Wahrscheinlichkeit durch Fluoreszenz (**F**) unter Abgabe eines Photons oder strahlungslos durch interne Konversion (**IC**) in den elektronischen Grundzustand zurück. Da eine interne Konversion unter Energieerhalt vonstatten geht, befindet sich das Molekül zunächst in einem hoch angeregten Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes. Unter Schwingungsrelaxation (**VR**) wird die Überschussenergie danach Stück für Stück als

¹ Vgl. Marian *et al.* (2002)

thermische Energie an die Umgebung abgegeben. Mit geringerer Wahrscheinlichkeit finden nach der Primäranregung auch Übergänge in Triplettzustände statt. Um diese so genannten spinverbotenen Übergänge theoretisch zu beschreiben, ist es notwendig, über die nicht-relativistische Näherung hinauszugehen und eine Wechselwirkung zwischen Bahndrehimpuls und Elektronenspin (Spin-Bahn-Kopplung) zuzulassen. Zu den spinverbotenen Übergängen zählen zum einen strahlungslose Prozesse, die man als Intersystem-Crossing (**ISC**) bezeichnet, zum anderen die Phosphoreszenz (**P**), bei der angeregte Triplettzustand unter Aussendung eines Photons in den Singulett-Grundzustand zurückfällt. Die nach einer Photoanregung sekundär gebildeten T_1 -Zustände dienen häufig als energiereiche Zwischenspeicher, aus denen heraus die eigentlichen photochemischen Reaktionen mit anderen Molekülen ablaufen. Die Kenntnis der Wahrscheinlichkeit, mit der die T_1 -Zustände bevölkert werden, und ihrer Lebensdauer hat deshalb eine große Bedeutung für die Optimierung von Photosensibilisatoren.

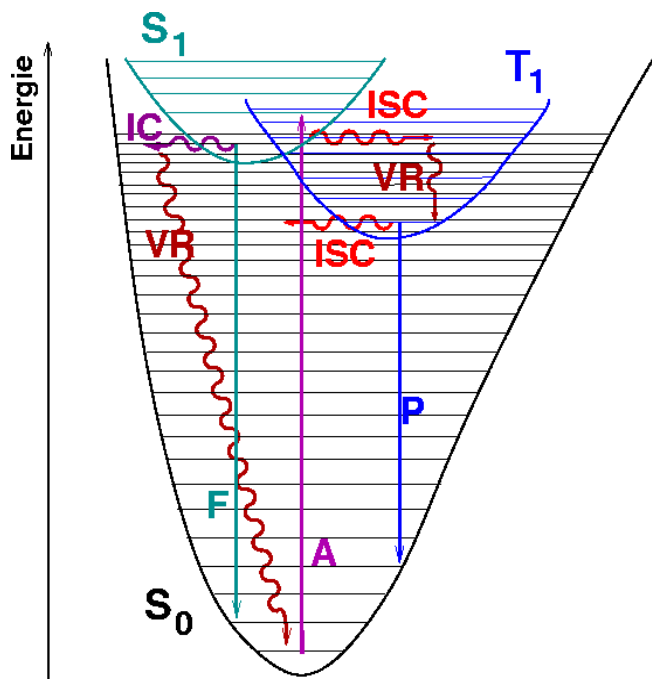


Abb. 3:

Jablonski-Diagramm:

Übergänge (schematisch) zwischen dem elektronischen Grundzustand (S_0), dem ersten angeregten Singulett- (S_1) sowie dem niedrigsten Triplettzustand (T_1).

A = Absorption

F = Fluoreszenz

P = Phosphoreszenz

IC = Interne Konversion

ISC = Intersystem-Crossing

VR = Schwingungsrelaxation

Eine Besonderheit stellt das Sauerstoffmolekül dar. Es weist im Grundzustand zwei ungepaarte Elektronen auf, deren spinmagnetische Momente zu einem Triplett gekoppelt sind. Im Sauerstoffmolekül wird deshalb nach Lichtabsorption primär ein höherer Triplettzustand bevölkert. Der tiefste elektronisch angeregte Zustand hat zwar Singulett-Charakter, aber auch seine Elektronenstruktur ist durch zwei ungepaarte Elektronen gekennzeichnet, was „Singulett-Sauerstoff“ in Verbindung mit seiner Langlebigkeit zu einer äußerst reaktiven Spezies werden lässt.

In meiner Arbeitsgruppe werden neue quantenchemische Methoden entwickelt, um spinabhängige Wechselwirkungen in Molekülen effizient und mit hoher Genauigkeit zu berechnen. Unsere neuesten methodischen Ansätze^{2,3,4,5} sind im Programmpaket SPOCK (SPin-Orbit Coupling Kit) realisiert. SPOCK baut auf das bewährte, Dichtefunktional basierte Multi-referenz-Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren (DFT/MRCI)⁶ auf. Das DFT/MRCI-Programm ermöglicht eine Bestimmung der Energiezustände und der elektronischen Wellenfunktionen eines Moleküls in nichtrelativistischer Näherung. In diesem Verfahren wird ein großer Teil der dynamischen Elektronenkorrelation durch DFT erfasst, während die Mischung nahe entarteter Konfigurationen durch die MRCI beschrieben wird. Durch diesen Ansatz wird es möglich, elektronische Spektren auch von größeren, biologisch interessanten Chromophoren mit hoher Genauigkeit zu berechnen. Mit Hilfe der DFT/MRCI-Wellenfunktion lassen sich dann weitere Eigenschaften wie die Ladungsverteilung im Molekül oder Wahrscheinlichkeiten für spinerlaubte Übergänge ermitteln. Spin-Bahn-Kopplungsphänomene können in SPOCK sowohl störungstheoretisch als auch variationell behandelt werden. Im ersten Schritt werden in beiden Fällen für die vorher berechneten DFT/MRCI-Wellenfunktionen Matrixelemente eines effektiven Einelektronen-Spin-Bahn-*mean field*-Kopplungsoperators^{7,8} bestimmt. Vergleichsrechnungen an kleinen Molekülen zeigen,^{9,10} dass dieser Operator gegenüber dem vollen Mehrzentren-Ein- und Zweielektronenoperator kaum Einbußen an Genauigkeit, aber ein Vielfaches an Effizienz mit sich bringt. Das MRSOCI-Modul (MRCI mit Spin-Bahn-Kopplung)⁴ vermeidet die in der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie notwendige Summation über elektronische Zwischenzustände. Für die spingemischten MRSOCI-Wellenfunktionen ermittelte Eigenschaften wie z. B. Phosphoreszenzlebensdauern angeregter Triplettzustände zeigen gute Konvergenzeigenschaften bzgl. der Größe des Konfigurationsraumes.⁵ Derzeit sind weitere Module in Entwicklung begriffen, die es erlauben werden, die Aufspaltung eines Triplettzustands in einem äußeren Magnetfeld zu berechnen und direkt mit Experimenten zur elektronenparamagnetischen Resonanz zu vergleichen. Solche Messungen werden in der Arbeitsgruppe Lubitz am Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim durchgeführt. Ziel ist

² Vgl. Kleinschmidt, Tatchen und Marian (2002)

³ Vgl. Kleinschmidt und Marian (2004)

⁴ Vgl. Kleinschmidt. Dissertation, in Vorbereitung

⁵ Vgl. Tatchen. Dissertation, in Vorbereitung

⁶ Vgl. Grimme und Waletzke (1999)

⁷ Vgl. Heß *et al.* (1996)

⁸ Vgl. Schimmelpfennig (1996)

⁹ Vgl. Danovich *et al.* (1998)

¹⁰ Vgl. Tatchen und Marian (1999)

es dabei, die bei photochemischen und photophysikalischen Prozessen intermediär auftretenden Tripletzustände theoretisch wie experimentell zu charakterisieren.

Wie im Jablonski-Diagramm (Abb. 3) skizziert, müssen für einen direkten Vergleich mit experimentellen Spektren neben den elektronischen Wechselwirkungen im Molekül die Schwingungen des Kerngerüsts berücksichtigt werden. Für zweiatomige Moleküle ist eine Berechnung der Überlappungsintegrale der Schwingungswellenfunktionen (bzw. ihrer Quadrate = Franck-Condon-Faktoren) und der Schwingungszustandsdichte trivial. Die Potenzialkurven können hier punktweise berechnet und die Schrödingergleichung für die Kernbewegung im interpolierten Potenzial exakt gelöst werden. Für größere Moleküle ist eine solche Vorgehensweise aus verschiedenen Gründen nicht möglich. Die Anzahl der Freiheitsgrade n und damit die Dimension der Potenzialhyperfläche wächst linear mit der Anzahl der Atombausteine. Wollte man die Potenzialhyperfläche punktweise auf einem Gitter berechnen, wüchse die Zahl der Gitterpunkte und damit die Anforderungen an Computerressourcen exponentiell mit n . Stattdessen werden für die theoretische Beschreibung von Kernbewegungen in mehratomigen Molekülen Näherungen eingeführt. Die wichtigste ist die Beschränkung auf so genannte Normalmoden, bei der man davon ausgeht, dass die Atome nur infinitesimale, harmonische Schwingungen um ihre Gleichgewichtsposition ausführen. Damit zerfällt die hochdimensionale Schwingungsbewegung in viele niedrigdimensionale, von einander unabhängige Moden. Die Schwingungsfrequenzen ergeben sich in der harmonischen Näherung aus der zweiten Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten.

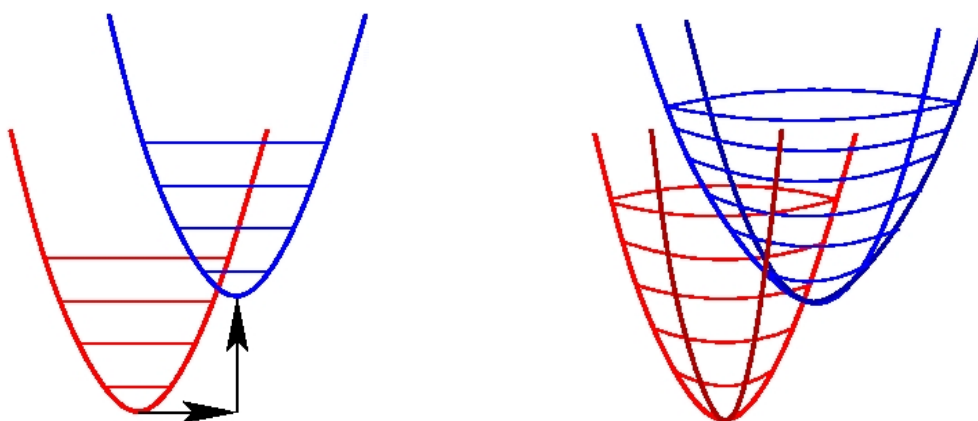


Abb. 5: Näherungen (schematisch) zur Bestimmung der Franck-Condon-Faktoren für elektronische Übergänge: links: verschobene Oszillatoren; rechts: Dushinski-Transformation

Auch in dieser Näherung existieren noch erhebliche Hürden bei der Ermittlung der Franck-Condon (FC)-Faktoren. Wie in Abb. 5 schematisch angedeutet, sind die beiden elektronischen Zustände in der Regel nicht nur in der Energie und einer Kernkoordinate verschoben (Abb. 5,

links), sondern es ändern sich auch die Orientierungen der Schwingungsmoden und ihrer Frequenzen (Abb. 5, rechts). Zur Berechnung der FC-Faktoren müssen deshalb die Schwingungszustände eines Potentials in der Basis der Schwingungswellenfunktionen des anderen ausgedrückt werden (Dushinski-Transformation).

Neben dem Quadrat des mittleren Kopplungsmatrixelements geht schließlich noch die Schwingungszustandsdichte des Endzustands in die Formel zur Berechnung der Raten für interne Konversion oder Intersystem-Crossing ein. Ihre Ermittlung stellt ein typisches Stapelproblem dar, wie man es häufig in der Informatik findet. In harmonischer Näherung trägt jeder Schwingungsquant einer Mode gleich viel Energie bei, wobei sich die Energiequanten einzelner Moden voneinander unterscheiden. Typische Schwingungsfrequenzen organischer Moleküle liegen in einem Bereich zwischen etwa 100 cm^{-1} (weiche Moden) und 4000 cm^{-1} (OH-Streckschwingungen). Aufgabe ist es, bei vorgegebenem Energieintervall herauszufinden, wie viele und welche Kombinationen von Schwingungsquanten in diesem Intervall liegen. Vergleichbar ist das Problem etwa damit herauszufinden, auf wie viele Arten und Weisen es bei gegebener Raumhöhe möglich ist, verschieden große Pakete und Päckchen aufeinander zu stapeln. Man kann sich leicht vorstellen, dass die Zahl der Möglichkeiten sehr schnell mit der Raumhöhe und der Anzahl der verschiedenen Päckchenarten zunimmt. Ebenso verhält es sich mit der Schwingungszustandsdichte: die Anzahl möglicher Kombinationen wächst stärker als polynomiell mit der Anzahl der Schwingungsmoden und der Energiedifferenz der beiden elektronischen Zustände. Eine vollständige Auswertung ist deshalb für eine IC/ISC zwischen S_1/T_1 und dem elektronischen Grundzustand in typischen organischen Molekülen nicht mehr möglich. Um dennoch IC- und ISC-Raten berechnen zu können, macht man sich zunutze, dass viele FC-Faktoren verschwindend gering sind und deshalb ihr Beitrag zum Mittelwert vernachlässigt werden kann. Durch Einbau sinnvoller Selektionskriterien^{5,11} können so ganze Zweige des Rekursionsbaums unberücksichtigt bleiben.

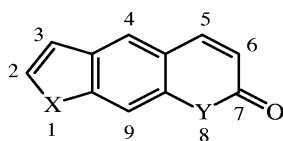
Im Folgenden sollen nur einige wenige, für unsere Arbeit typische Anwendungen besprochen werden. Detailliertere Informationen können unseren Forschungsberichten und den Originalarbeiten entnommen werden (s. www.theochem.uni-duesseldorf.de).

Photosensibilisatoren

Als Photosensibilisatoren bezeichnet man Substanzen, die nach elektronischer Anregung mit gutem Wirkungsquerschnitt eine photochemische Reaktion auslösen. Der niedrigste Triplettzustand (T_1) dient dabei als langlebiger, energiereicher Zwischenspeicher, aus dem

¹¹ Vgl. Toniolo und Persico (2001)

heraus die photochemischen Prozesse direkt ablaufen oder der seine Energie und seinen Spin auf andere Moleküle überträgt, die dann ihrerseits eine photochemische Reaktion eingehen. In der photodynamischen Therapie macht man sich solche Prozesse zu nutze, um gezielt krankhafte Zellen zu zerstören. Ein Beispiel hierfür sind Psoralene (s. Abb. 6), die im Zusammenspiel mit UV-A Strahlung in der so genannten PUVA-Therapie als Medikamente gegen Psoriasis und Hautkrebs eingesetzt werden.¹² Im längerwelligen Bereich kommen Porphyrinderivate (s. Abb. 7) zum Einsatz, die der Körper bei hohen Gaben von 5-Aminolevulinat selbst synthetisieren kann.¹³



X, Y = O, S or Se

Abb. 6: Psoralene

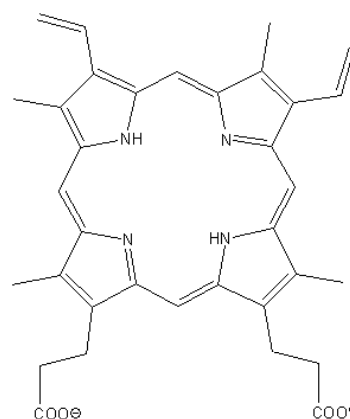


Abb. 7: Protoporphyrin IX

Ein Ziel unserer Arbeiten im Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie ist es, photosensitive Spezies mit quantenchemischen Methoden dahingehend zu optimieren, dass sich nach Bestrahlung möglichst viele Moleküle in einem langlebigen elektronisch angeregten Zustand aufhalten. Auf dem Gebiet der Photoprotektion sind genau entgegengesetzte Eigenschaften wünschenswert. Hier gilt es, Wirkstoffe Maß zu schneiden, die eine Substanz nach Photoanregung möglichst rasch und vollständig in den elektronischen Grundzustand überführen.¹⁴ In beiden Fällen ist es zunächst notwendig, die zu Grunde liegenden Mechanismen für die Relaxation des Moleküls nach primärer elektronischer Anregung zu erforschen. Da die Primäranregung in einen höher gelegenen Singulettzustand erfolgt, die Photochemie in der Regel jedoch im niedrigsten T_1 -Zustand abläuft, hängt die photochemische Aktivität einer Verbindung entscheidend von der Effektivität spinverbotener Übergänge ab.

Porphyrinderivate und ihre Komplexe mit Eisen, Magnesium und anderen zwei- oder dreiwertigen Metallionen sind wichtige Cofaktoren in biologischen Energiegewinnungs- und Energieübertragungsprozessen (Atmung, Photosynthese). Sie absorbieren sehr stark an der Grenze zwischen sichtbarem und ultraviolettem Licht (Soret-Banden), können mit geringerer

¹² Vgl. Dall'Aqua und Vivaldi (1995)

¹³ Vgl. Kennedy, Pottier und Pross (1990)

¹⁴ Vgl. Sies und Stahl (2004)

Ausbeute aber auch bereits mit Rotlicht angeregt werden. Trotz ihrer erheblichen photobiologischen Bedeutung ist bis heute die energetische Lage der Triplettzustände der unsubstituierten Porphinbase experimentell nicht bekannt. Hier können computerchemische Simulationen weiterhelfen.

Wie man Abb. 8 entnehmen kann, stimmen Lage und Intensität der berechneten elektronischen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge exzellent mit dem Experiment überein. Die beiden nicht zugeordneten experimentellen Banden entsprechen Übergängen in höhere Schwingungsniveaus der S_1 - und S_2 -Zustände, die in den Rechnungen nicht berücksichtigt wurden. Die exzellente Übereinstimmung der bekannten Übergänge zeigt, dass die von uns gemachten Näherungen sinnvoll sind, und verleiht der Vorhersage zur energetischen Lage der Triplettzustände hohe Vertrauenswerte.

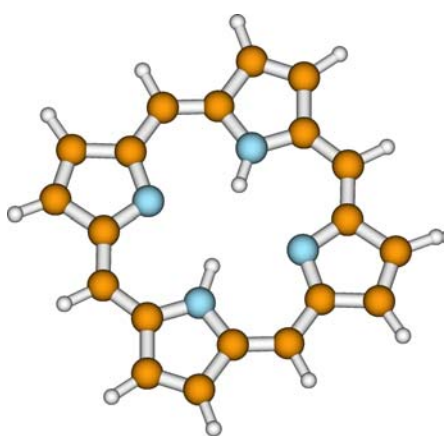


Abb. 8:
Absorptionsspektrum des Porphins. Experimentelles Spektrum (schwarz).¹⁵ Farbige überlagert sind von uns theoretisch bestimmte Singulettübergänge (durchgezogene Linien) und Vorhersagen bzgl. der Position der Triplettzustände (gestrichelt).⁴

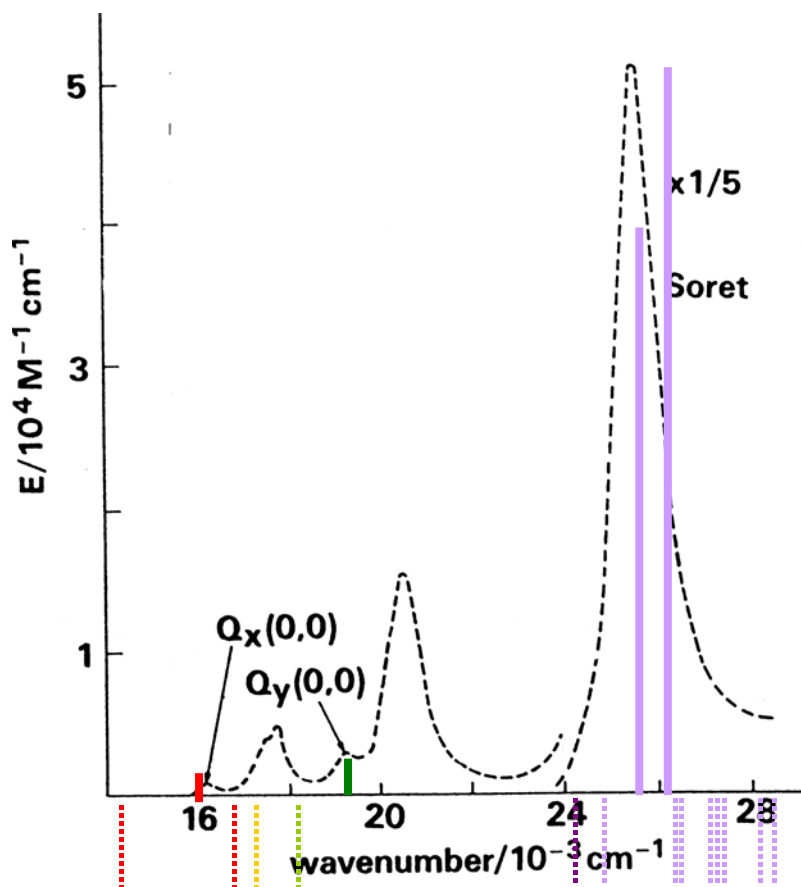
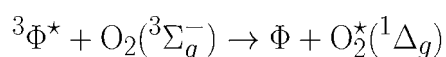


FIG. 1. Absorption spectrum of porphin (Kaizu and Kobayashi)

¹⁵ Vgl. Kaizu und Kobayashi. private Mitteilung

Sowohl in Porphin selbst als auch in den hochsymmetrischen Metalloporphinen sind Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente zwischen den niedrig liegenden Triplettzuständen und benachbarten Singulettzuständen klein.³ Insbesondere ist die ISC-Rate für den strahlungslosen Zerfall des T₁-Zustands aus Symmetriegründen verschwindend gering, so dass einmal gebildete Triplettmoleküle unter stoßfreien Bedingungen Lebensdauern im Minutenbereich aufweisen. Welchen Einfluss die Propionsäuregruppen des Protoporphyrin IX auf spinabhängige Eigenschaften der angeregten Zustände haben, ist Gegenstand gegenwärtiger Untersuchungen.

Psoralene sind lichtsensitive Substanzen, die natürlich z. B. im Bärenklau vorkommen. Nach Bestrahlung mit Licht im UV-A-Bereich (typischerweise 365 nm)¹² und Relaxation in den T₁-Zustand können in biologischem Material je nach Umgebungsbedingung aus diesem Triplettzustand heraus verschiedene Prozesse angestoßen werden. In Gegenwart von molekularem Sauerstoff kann eine Energie- und Spinübertragung nach dem Schema



erfolgen. Singulett-Sauerstoff ist ein Zellgift, das über eine Signalkaskade zum programmierten Zelltod (Apoptose) führt.¹³ Neben dieser indirekten Reaktion finden [2+2]-Cycloadditionen des Psoralens an mehrfach ungesättigte Fettsäuren in Lecithinen und Thyminbasen der DNA statt.¹⁶ Im Falle der DNA nimmt man an, dass das Psoralen zunächst zwischen den beiden DNA-Strängen interkaliert. Nach einer Photoanregung können Cycloadditionsprodukte mit Pyrimidinbasen gebildet werden, am effektivsten mit Thymin. Wie in Abb. 9 gezeigt, kann die Cycloaddition sowohl an der Furanseite als auch an der Pyronseite des Psoralens erfolgen, so dass gegenüberliegende DNA-Stränge kovalent verknüpft werden und eine weitere DNA-Replikation verhindert wird.

Wir haben uns die Frage gestellt, ob sich durch Austausch der Sauerstoffatome im Furanring (X-Position) und/oder Pyronring (Y-Position) gegen Schwefel- und/oder Selenatome die photosensibilisierenden Eigenschaften des Psoralens verbessern lassen. Da innerhalb einer Gruppe des Periodensystems die Spin-Bahn-Kopplung drastisch mit der Kernladungszahl zunimmt, ist zu erwarten, dass der Einbau der schwereren Sauerstoffhomologe einen erheblichen Einfluss auf spinverbotene Übergänge hat. Experimentell ergibt sich ein uneinheitliches Bild. Darüber hinaus wurde ein bedeutender Lösungsmiteleinfluss auf die Fluoreszenz- und Triplettausbeute festgestellt. Beide nehmen mit wachsender Lösungsmittelpolarität und –protizität zu. Um die Ursachen zu klären, haben wir für alle der insgesamt neun möglichen Verbindungen vertikale Anregungsspektren und Spin-Bahn-

Kopplungsmatrixelemente berechnet.¹⁷ Für einige ausgewählte Substanzen wurden darüber hinaus adiabatische Anregungsenergien und Phosphoreszenzlebensdauern bestimmt.¹⁵

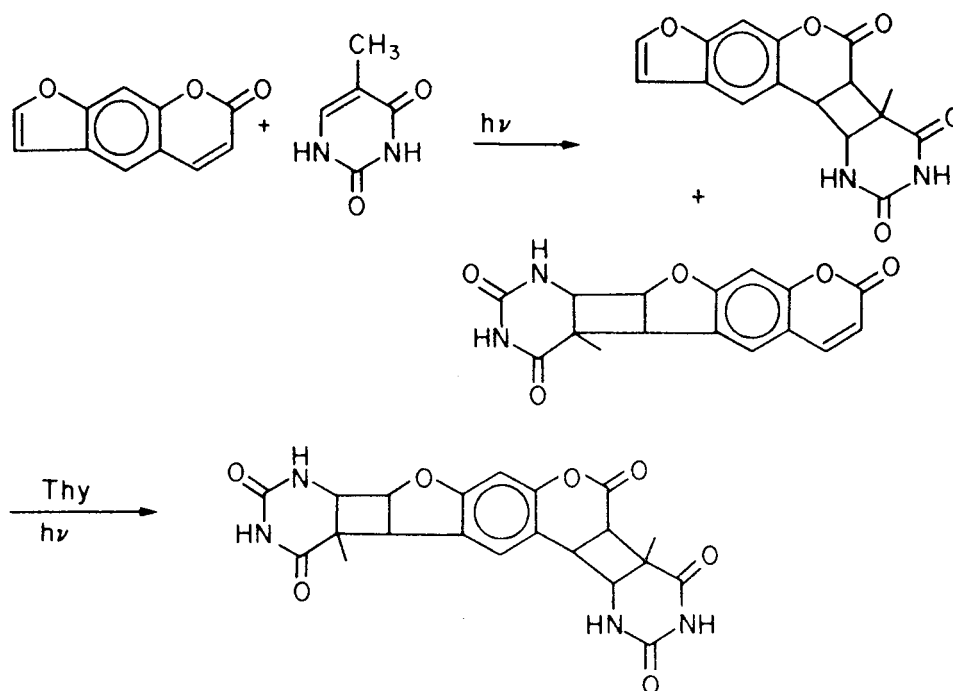


Abb. 9 Cycloaddition von Psoralen an zwei Thyminbasen der DNA nach Photoanregung

In Vertikalspektrum liegen drei Triplettzustände unterhalb des optisch erlaubten S_1 -Zustands, ein vierter ist ihm eng benachbart. S_1 ist vom $\pi \rightarrow \pi^*$ -Typ, wobei die Anregung vornehmlich in ein Orbital erfolgt, das bzgl. der YC_7 -Bindung des Pyronrings antibindenden Charakter aufweist. Da die Stärke der Bindung von CO über CS zu CSe abnimmt, sinkt die Anregungsenergie des S_1 -Zustands bei einer Substitution in Y-Position, wohingegen ein Schwefel- oder Selenatom in X-Position geringeren Einfluss hat. Überraschenderweise finden wir, dass die Energie des T_1 -Zustands und seine Spin-Bahn-Wechselwirkung mit dem elektronischen Grundzustand in den Heteropsoralenen gegenüber der Mutterverbindung ($X=Y=O$) nahezu unverändert bleibt. Auch T_1 ist vom $\pi \rightarrow \pi^*$ -Typ, aber hier erfolgt die Anregung in ein bzgl. der C_5C_6 -Doppelbindung des Pyronrings antibindendes Orbital, das nur kleine Amplituden an den X- und Y-Zentren besitzt. Die Lebensdauer des T_1 -Zustands bzgl. Phosphoreszenz und ISC in den elektronischen Grundzustand wird deshalb nur geringfügig durch die Schwefel- und/oder Selensubstitution beeinflusst. Große Veränderungen ergeben sich für die Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem S_1 -Zustand und den Triplettzuständen vom $n \rightarrow \pi^*$ -Typ. So wächst

¹⁶ Vgl. Shim (1995)

¹⁷ Vgl. Tatchen, Kleinschmidt und Marian (2004)

z. B. das Kopplungsmatrixelement des niedrigsten $^3(n \rightarrow \pi^*)$ -Zustands mit dem S_1 -Zustand von $(X=Y=O)$ zu $(X=O, Y=Se)$ um einen Faktor von ungefähr 30 an. Da das Kopplungsmatrixelement quadratisch in die Übergangswahrscheinlichkeit eingeht, bedeutet dies eine Steigerung um drei Zehnerpotenzen. Um zu entscheiden, ob sich diese Tatsache positiv auf die Quantenausbeute der Triplettmannigfaltigkeit auswirkt, mussten die Spektren und Kopplungsmatrixelemente für die Kernanordnungen bestimmt werden, die dem Minimum der Potenzialhyperfläche des S_1 -Zustands entsprechen. Dabei stellt man fest, dass der $^3(n \rightarrow \pi^*)$ -Zustand, der vertikal dem S_1 -Zustand energetisch eng benachbart ist, am S_1 -Minimum erheblich höher liegt. Hinzu kommt, dass die $n \rightarrow \pi^*$ -Zustände deutlich weniger polar sind als die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zustände, mit der Folge, dass sich die Energieunterschiede unter physiologischen Bedingungen noch verstärken und der $^3(n \rightarrow \pi^*)$ -Zustand für eine ISC nicht mehr verfügbar ist. Die auf den ersten Blick einfache Erklärung für eine höhere Triplettausbeute der Schwefel- und Selenverbindungen hält deshalb einer genaueren Analyse nicht Stand.

Eine Geometrieoptimierung des zweiten angeregten Tripletzustands (ebenfalls $\pi \rightarrow \pi^*$) ergab, dass sich die Potenzialhyperflächen von T_1 und S_1 konisch durchschneiden, und zwar ganz in der Nähe des S_1 -Minimums. Dieses Minimum entspricht einer Kernanordnung, die anders als Grundzustand nicht ganz planar ist, sondern leicht gewellt. Die leichte Außerplanarverzerrung reicht aus, um durch Beimischung von $n \rightarrow \pi^*$ -Charakter in die Elektronenstruktur des S_1 -Zustands die Singulett-Triplett-Kopplungsstärke erheblich anwachsen zu lassen. Eine höhere Lösungsmittelpolarität und ein Ersatz des Pyronsauerstoffs durch Schwefel oder Selen führen zu einer kleineren Energiedifferenz zwischen S_1 und T_2 und damit zu größeren FC-Faktoren. Zusätzlich sorgt das Anwachsen des Spin-Bahn-Matrixelementes zwischen der $n \rightarrow \pi^*$ -Beimischung und der führenden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Konfiguration mit steigender Kernladungszahl für eine Erhöhung der elektronischen Kopplungsstärke. Mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen ist es uns also nicht nur gelungen, experimentelle Befunde zu reproduzieren, sondern auch die auf die Primäranregung folgenden Prozesse zu erklären.

Die Modifikationen, in denen Selen den Sauerstoff im Furanring substituiert ($X=Se$) weisen noch eine Besonderheit auf. Im FC-Bereich des Spektrums finden sich bei ihnen energetisch niedrig liegende $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Zustände, die unter Öffnung des Furanrings durch eine konische Durchschneidung in den elektronischen Grundzustand relaxieren und eine Speicherung der Energie im T_1 -Zustand verhindern könnten. Zustände dieser Art, die zu Bindungsbrüchen am Furan- wie am Pyronheteroatom führen, existieren auch in den anderen Psoralenen. Dort liegen sie an der S_0 - und S_1 -Geometrie energetisch allerdings so hoch, dass sie keinen Einfluss auf die Relaxationsdynamik nach der Primäranregung in den S_1 -Zustand haben.

Photostabilität

Photostabile Substanzen zeichnen sich dadurch aus, dass ihre elektronisch angeregten Zustände durch schnelle interne Konversion in den Grundzustand zerfallen (evtl. mit einem Triplettlöscher als Mediator) oder dass langlebige Anregungszustände nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit bevölkert werden.

Nucleobasen Musterbeispiele photostabiler Moleküle sind die DNA- und RNA-Basen Adenin, Guanin, Cytosin, Thymin und Uracil. Ihre angeregten Zustände sind sehr kurzlebig:¹⁸ Sie relaxieren innerhalb weniger Picosekunden in den elektronischen Grundzustand. In der erdgeschichtlichen Epoche, in der Leben entstand, wurde die Erde noch nicht durch eine Ozonschicht vor UV-Strahlung geschützt. Die Intensität der UV-Strahlung war deshalb um ein Vielfaches höher als heute. Kann es sein, dass die Natur unter vielen ähnlichen Substanzen die Nucleobasen wegen ihrer besonders geringen Anfälligkeit gegen UV-Strahlung als Träger unserer Erbinformation gewählt hat?

Der Mechanismus der schnellen Relaxation ist bis heute Gegenstand intensiver Forschung. Durch eine Verknüpfung hoch auflösender experimentell spektroskopischer Techniken und moderner quantenchemischer Methoden hat sie in den letzten Jahren einen enormen Aufschwung erfahren. Angeregt durch die am Institut für Physikalische Chemie der HHU durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen,^{19,20,21} haben wir uns das Ziel gesetzt, mit den uns zur Verfügung stehenden quantenchemischen Werkzeugen einen Beitrag zum Verständnis dieser photophysikalischen Prozesse zu leisten. Neben dem Studium der Pyrimidinbasen Uracil¹ und Cytosin²² haben wir uns in jüngster Zeit der Untersuchung der Purinbase Adenin in ihrer neutralen²³ und protonierten Form²⁴ gewidmet. Die wichtigsten Erkenntnisse seien hier referiert.

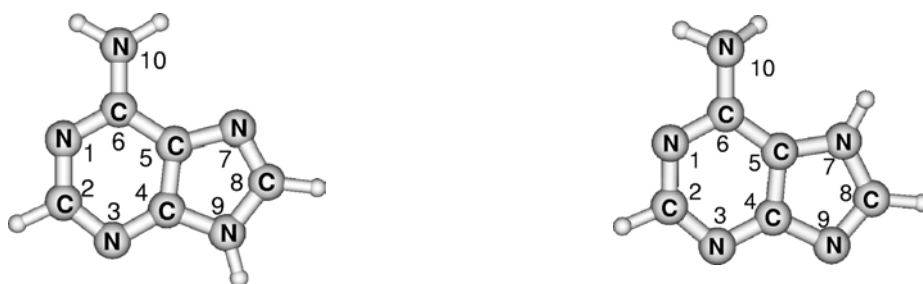


Abb. 10: Die wichtigsten Tautomere des Adenins: 9H-Adenin (links); 7H-Adenin (rechts)

¹⁸ Vgl. Crespo-Hernández *et al.* (2004)

¹⁹ Vgl. Nir, Kleinermanns und de Vries (2000)

²⁰ Vgl. Nir *et al.* (2002)

²¹ Vgl. Schiedt *et al.* (1998)

²² Vgl. Tomić, Tatchen und Marian (in Vorbereitung)

²³ Vgl. Marian (in Vorbereitung)

Adenin existiert in mehreren tautomeren Formen. Das häufigste Tautomer ist 9H-Adenin. Im DNA-Strang ist dieses Tautomer über eine Zuckereinheit in 9-Position verankert. In polaren Medien tritt daneben mit einer Häufigkeit von etwa 5-20% 7H-Adenin auf. Obwohl es die Minoritätskomponente darstellt, wird die nach UV-Bestrahlung eines Gemisches beobachtete Fluoreszenz und Phosphoreszenz fast ausschließlich diesem Tautomer zugeschrieben.

Die primäre Anregung erfolgt in beiden Tautomeren vornehmlich in Zustände vom $\pi \rightarrow \pi^*$ -Typ. Wie man Abb. 11 und 12 entnehmen kann, variiert die Anregungsenergie und die Reihenfolge der Zustände sehr stark mit der Geometrie des Kerngerüsts. Das hat zur Folge, dass bereits kleine Auslenkungen entlang niedrigfrequenter Schwingungsmoden ausreichen, um von einem lokalen Minimum der angeregten Singulett-Potenzialhyperfläche zum nächsten zu gelangen. Zwei-Photonenexperimente mit hoher zeitlicher Auflösung^{25,26} sowie die Energetik der Zustände deuten darauf hin, dass die schnelle Relaxation des 9H-Adenins über die IC des $n \rightarrow \pi^*$ -Zustands geschieht. In beiden Tautomeren beobachten wir in diesem Zustand eine pyramidale Struktur der NH_2 -Gruppe. Die *ab-initio*-Berechnung der IC-Raten von 9H-Adenin und 7H-Adenin ist mit den derzeit verfügbaren quantenchemischen Verfahren nicht möglich. Hierfür werden nichtadiabatische Kopplungsmatrixelemente benötigt, d.h. erste und zweite Ableitungen der elektronischen Wellenfunktionen nach den Normalkoordinaten. Ihre verlässliche Bestimmung für Moleküle dieser Größe bleibt vorläufig eine Herausforderung an die Quantenchemie.

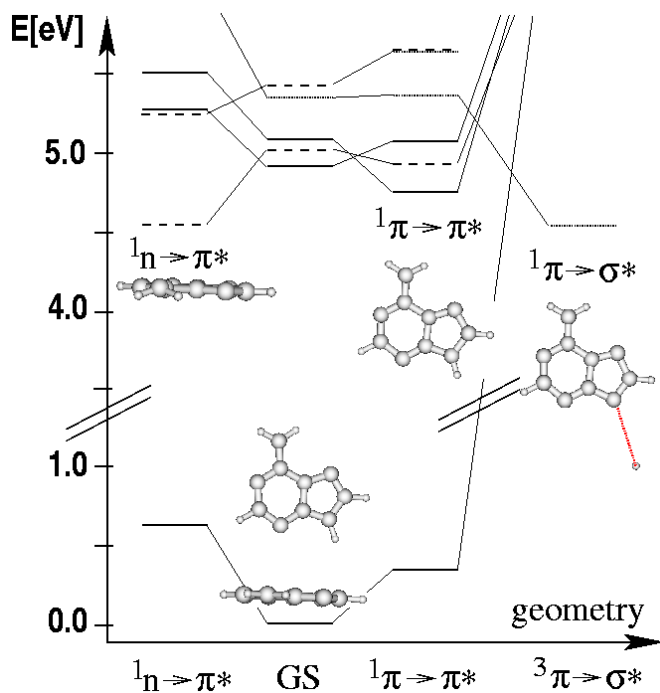


Abb. 11:
Singulett-Spektrum des 9H-Adenins.
Durchgezogene Linien: $\pi \rightarrow \pi^*$,
gestrichelte Linien: $n \rightarrow \pi^*$,
gepunktete Linien: $\pi \rightarrow \sigma^*$.

Der elektronische Grundzustand und die niedrigsten Singulett- $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Zustände weisen eine planare Konfiguration des Kerngerüsts auf.

²⁴ Vgl. Marian, Nolting und Weinkauff (2004)

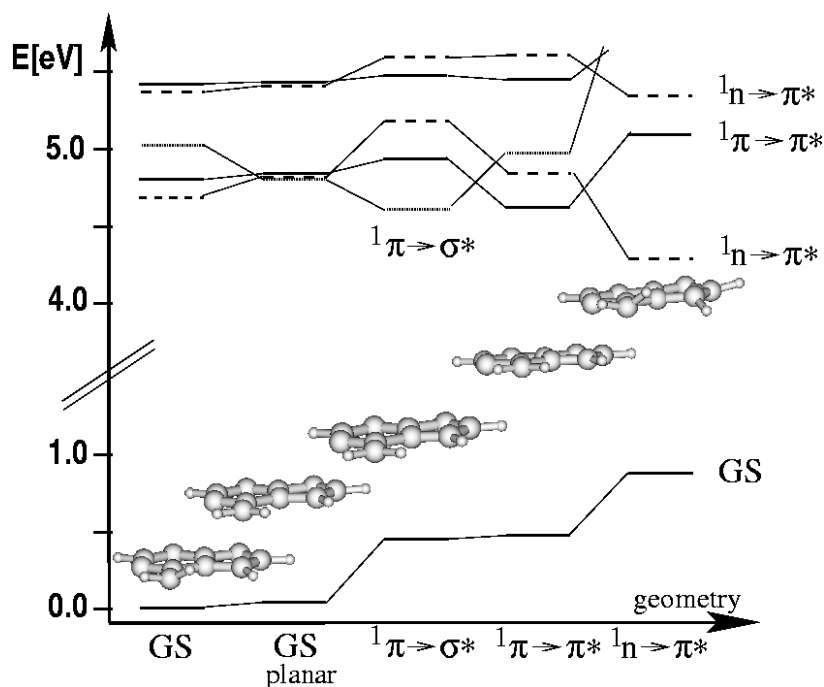
²⁵ Vgl. Pecourt, Peon und Kohler (2001)

²⁶ Vgl. Ullrich *et al.* (2004)

Abb. 12:
Singulett-Spektrum des
7H-Adenins.

Signatur s. Abb. 11.

Die niedrigsten Singulett- $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Zustände weisen eine planare Konfiguration des Kerngerüsts auf.



Der Einfachheit halber wurden in den Abb. 11 und 12 die Triplettzustände weggelassen. Unterhalb des S_1 -Zustandes liegen je nach Geometrie zwei bis drei Triplettzustände. Ungeachtet des $n \rightarrow \pi^*$ -Charakters des S_1 -Zustands, ist der T_1 -Zustand vom $\pi \rightarrow \pi^*$ -Typ. Eine Besonderheit stellen die niedrig liegenden $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Zustände dar. Im FC-Bereich entspricht ihre Elektronenstruktur der eines so genannten Rydberg-Zustands. Rydberg-Zustände sind dadurch charakterisiert, dass die Ladungsverteilung des äußersten Elektrons sehr diffus ist. Die Wechselwirkung dieses Elektrons mit dem positiven Molekülrest ähnelt den Verhältnissen in einem Wasserstoffatom, dessen Rydberg-Serien einfachen Gesetzen gehorchen und gegen das positive Ion konvergieren. In Molekülen können Rydbergzustände mit Valenzzuständen mischen. Dies ist auch in den beiden Adenin-Tautomeren der Fall. Wird die N_9H - bzw. die N_7H -Koordinate gedehnt, ändert sich der Charakter des Zustands. Er wird bzgl. dieser Koordinate dissoziativ. Die Dehnung der NH -Koordinate im elektronisch angeregten Zustand führt zu einem so starken Anstieg der potenziellen Energie des Grundzustandes, dass sich beide Potenzialhyperflächen durchschneiden. (s. Abb. 13) Wie Sobolewski und Domcke durch quantenchemische Untersuchungen belegen konnten,²⁷ treten solche konischen Durchschneidungen in vielen aromatischen Verbindungen auf, die NH - oder OH -Gruppen enthalten. Sobald sie energetisch erreichbar werden, bieten sie einen sehr schnellen Relaxationsweg für angeregte Zustände. Für die Photostabilität von Adenosin in DNA hat er allerdings keine Bedeutung, da dort die N_9H -Bindung durch eine N_9C -Bindung ersetzt ist.

²⁷ Vgl. Sobolewski und Domcke (2002)

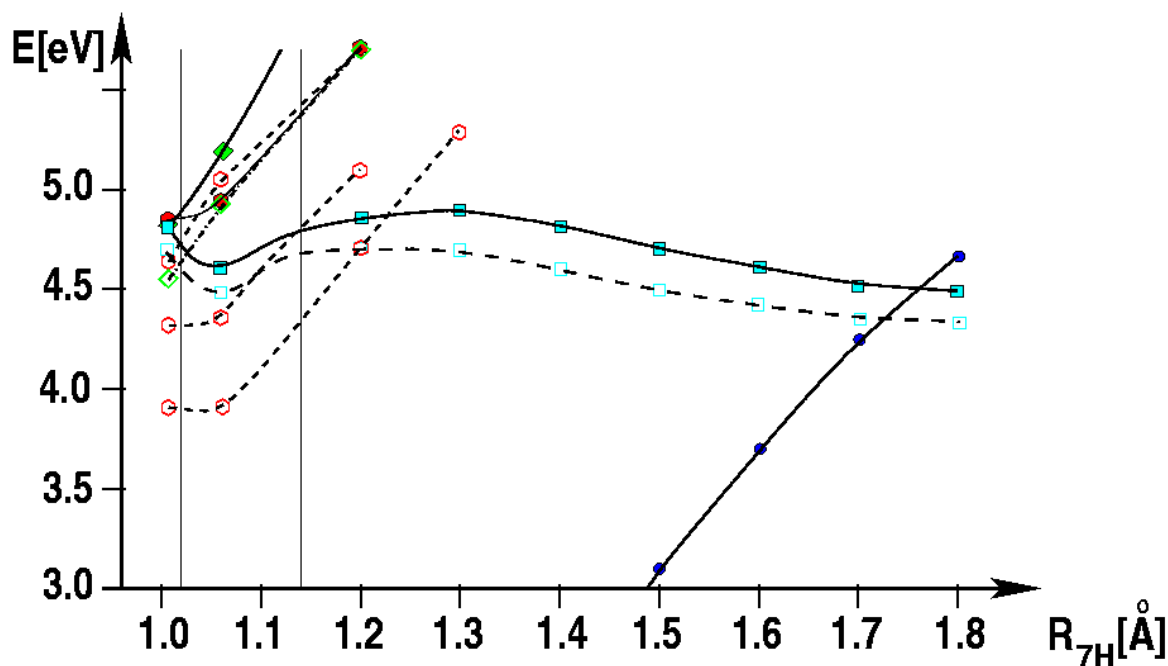


Abb. 13: Konische Durchschneidungen der $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Potenzialhyperfläche des 7H-Adenins. Durchgezogene Linien: Singulettzustände; gestrichelte Linien: Triplettzustände; dunkelblaue Kreise: Grundzustand; cyanfarbene Quadrate: $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Zustände; rote Sechsecke: $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zustände; grüne Rauten: $n \rightarrow \pi^*$ -Zustände

Als letztes Beispiel für eine fruchtbare Zusammenarbeit zwischen Theorie und Experiment auf dem Gebiet der Photophysik möchte ich die Untersuchungen an protoniertem Adenin anführen, die von der Arbeitsgruppe Weinkauf am Institut für Physikalische Chemie und uns gemeinsam durchgeführt wurden.²⁴ Unter physiologischen Bedingungen sind Protonen in einer Vielzahl vorhanden. Wir haben uns gefragt, welchen Einfluss eine Protonierung auf das elektronische Spektrum und die Photodynamik von Adenin besitzt.

Dazu musste zunächst festgestellt werden, an welcher Stelle Adenin protoniert wird. Etwas überraschend ergaben die Rechnungen, dass dies nicht an der Aminogruppe geschieht, sondern am Purinring selbst. Im stabilsten Tautomer wird – ausgehend von 9H-Adenin – die N_1 -Position protoniert. Energetisch nur geringfügig höher (ca. 200 cm^{-1}) liegt ein Tautomer, bei dem 7H-Adenin in N_3 -Position protoniert wird. Das dritte niederenergetische Tautomer (ca. 700 cm^{-1}) geht wiederum von 9H-Adenin aus, wobei die Protonierung dieses Mal an der N_3 -Position erfolgt. Alle anderen Tautomere sind thermisch nicht erreichbar.

Da die Energieunterschiede zwischen den drei stabilsten Tautomeren im Rahmen der Fehlergenauigkeit der verwendeten quantenchemischen Methoden liegen, wurden für alle drei Tautomere vertikale und adiabatische Spektren berechnet. Sie zeigen eine Reihe von

Gemeinsamkeiten, aber im Detail auch signifikante Unterschiede. Alle $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungen sind gegenüber ihren Pendanten in neutralem Adenin blau verschoben. Im Gegensatz zum neutralen Molekül finden wir in protoniertem Adenin bei mäßigen Anregungsenergien (unterhalb 6 eV) keine dissoziativen NH-Kanäle. Für $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zustände konnten wir keine einheitlichen Trends ausmachen. Während die berechneten Spektren der zweit- und drittstabilsten Tautomere keine besonderen Auffälligkeiten aufweisen, finden wir für das stabilste Tautomer, dass die planare Ausgangsstruktur des Kerngerüsts bei vertikaler Anregung in den S_1 -Zustand äußerst ungünstig ist. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung führt zu einer erheblichen Aufweitung der C_2N_3 -Bindung und damit zu einem stark gespannten Sechsring, der das System auf der angeregten Potenzialhyperfläche durch Abknicken des Rings begegnet. Das Wellen des Sechsrings macht sich seinerseits ungünstig auf die elektronische Energie des Grundzustandes bemerkbar, da es ein Durchkonjugieren der aromatischen π -Bindungen behindert. Als Folge beobachten wir eine konische Durchschneidung der Potenzialhyperflächen (Abb. 14), die die Möglichkeit einer schnellen Relaxation beinhaltet. Dieser Mechanismus wurde bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

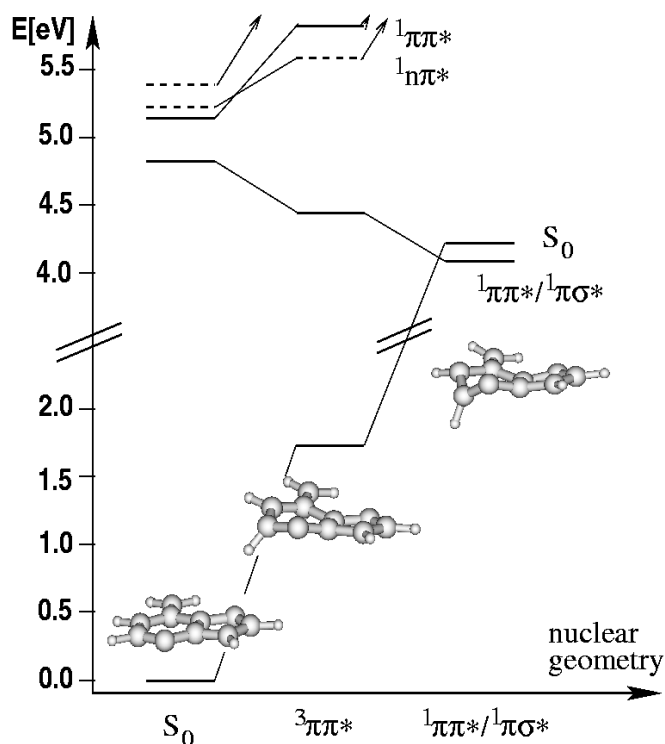


Abb. 14:
Vertikalspektrum des stabilsten Tautomers von protoniertem Adenin und Relaxationsmechanismus für den ersten angeregten Singulettzustand.

Das experimentell aufgezeichnete Spektrum ist mit den theoretischen Vorhersagen für dieses Tautomer konsistent und bestätigt damit indirekt die energetische Abfolge der Tautomere.

Im DNA-Strang bildet Adenin mit Thymin ein Wasserstoffbrücken-gebundenes Basenpaar, bei dem der Purin-Stickstoff in N_1 -Position als Protonenakzeptor fungiert. Ob der von uns neu

gefundene Relaxationsmechanismus auch im Watson-Crick-Basenpaar operativ ist, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Zusammenfassung und Ausblick

Um es kurz zu sagen: Theoretische Chemie macht Spaß und ist nützlich.

Zum Verständnis der Mechanismen photochemischer und photophysikalischer Prozesse ist eine quantenchemische Modellierung unverzichtbar. Computersimulationen stellen dabei eine wertvolle Ergänzung zu experimentellen Untersuchungen dar, z. B. im Hinblick auf Reaktionsmechanismen, Photostabilität und photoprotektive Wirkung, bis hin zur Erarbeitung von Vorschlägen zur chemischen Modifizierung von Leitstrukturen.

Die theoretische Beschreibung elektronisch angeregter Zustände ist auch heutzutage noch eine Herausforderung, insbesondere wenn es um komplexe Moleküle und ihre Photochemie geht. Wir am Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie wollen uns auch in Zukunft dieser Herausforderung stellen und unseren Teil dazu beitragen, dass die vor kurzem ins Leben gerufene SFB-Initiative 2020 „Molekulare Antwort nach elektronischer Anregung“, an der Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler der HHU Düsseldorf, der Max-Planck-Institute in Mülheim und des Forschungszentrums Jülich beteiligt sind, ein voller Erfolg wird.

Dank

Ich möchte allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern meines Lehrstuhls sehr herzlich danken, namentlich insbesondere Martin Kleinschmidt und Jörg Tatchen. Sie haben den größten Teil der Arbeit geleistet, über die ich an dieser Stelle berichten durfte. Den Kollegen aus der Physikalischen Chemie, Rainer Weinkauf, Karl Kleinermanns, Hans Bettermann und Claus Seidel, danke ich für zahlreiche Anregungen. Die Diskussionen mit ihnen haben Spaß gemacht und dafür gesorgt, dass das Leben einer Theoretikerin nicht allzu trocken verläuft.

Bibliographie

CRESPO-HERNÁNDEZ, C. E., COHEN, B., HARE, P. M. und KOHLER B. „Ultrafast excited-state dynamics in nucleic acids“, *Chemical Reviews* 104 (2004), 1977-2019.

DALL'AQUA, F. und VIVALDI, D. „The molecular basis of psoralen photochemotherapy“, in: W. M. HORSPOOL und P.-S. SONG (Hrsg.). *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*. CRC Press, Boca Raton 1995, 1357-1366.

DANOVICH, D., MARIAN, C. M., NEUHEUSER, T., PEYERIMHOFF, S. D. und SHAIK S. „Spin-orbit coupling patterns induced by twist and pyramidalization modes in C₂H₄: A quantitative study and a qualitative analysis“, *Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998), 5923-5936.

GRIMME, S. und WALETZKE, M. „A combination of Kohn-Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods“, *Journal of Chemical Physics* 111 (1999), 5645.

HESS, B. A., MARIAN, C. M., WAHLGREN, U. und GROPEN, O. „A mean-field spin-orbit method applicable to correlated wavefunctions“, *Chemical Physics Letters* 251 (1996), 365-371.

KAIZU, Y. und KOBAYASHI, H. (Ref. 5) zitiert als Private Mitteilung in: NAGASHIMA, U., TAKADA, T. und OHNO, K. „*Ab initio* SCF-CI calculation on free base porphin and chlorin; theoretical analysis on intensities of the absorption spectra“, *The Journal of Chemical Physics* 85 (1986), 4524-4529.

KENNEDY, J. C., POTTIER, R. H. und PROSS, D. C. „Photodynamic therapy with endogenous protoporphyrin IX: basic principles and present clinical experience“, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 6 (1990), 143-148.

KLEINSCHMIDT M., TATCHEN J. und MARIAN C. M. „Spin-orbit coupling of DFT/MRCI wavefunctions: method, test calculations, and application to thiophene“, *Journal of Computational Chemistry* 23 (2002), 824-833.

KLEINSCHMIDT M. und MARIAN C. M. „Efficient generation of matrix elements for one-electron spin-orbit operators“, *Chemical Physics* (2004), zur Veröffentlichung angenommen.

KLEINSCHMIDT, Martin. *Konfigurationswechselwirkung und Spin-Bahn-Kopplung: Ein Computerprogramm zur Behandlung großer Moleküle*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, in Vorbereitung.

MARIAN C. M., SCHNEIDER F., KLEINSCHMIDT M. und TATCHEN J. „Electronic excitation and singlet-triplet coupling in uracil tautomers and uracil-water complexes“, *The European Physical Journal D* 20 (2002), 357-367.

MARIAN, C. M., NOLTING, D. und WEINKAUF, R. „Protonation effect on the electronic spectrum and photodynamics of adenine“, *Physical Chemistry, Chemical Physics* (2004), eingereicht.

MARIAN, C. M. „The vertical and adiabatic spectra of 9H- and 7H-adenine. A DFT/MRCI study“, in Vorbereitung.

NIR, E., KLEINERMANN, K. und DE VRIES, M. S. „Pairing of isolated nucleic-acid bases in the absence of the DNA backbone“, *Nature* 408 (2000), 21-28.

NIR, E., PLÜTZER, C., KLEINERMANN, K. und DE VRIES, M. S. „Properties of isolated DNA bases, base pairs and nucleosides examined by laser spectroscopy“, *The European Physical Journal D: Atoms, Molecules and Clusters* 20 (2002), 317-329.

PECOURT, J.-M. L., PEON, J. und KOHLER, B. „DNA excited-state dynamics: Ultrafast internal conversion and vibrational cooling in a series of nucleosides“, *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001), 10370-10378.

SCHIEDT, H., WEINKAUF, R., NEUMARK, D. M. und SCHLAG, E. W. „Anion spectroscopy of uracil, thymine and the amino-oxo and the amino-hydroxy tautomers of cytosine and their water clusters“, *Chemical Physics* 239 (1998), 511.

SCHIMMELPFENNIG, Bernd. *Atomic mean-field integral (AMFI) program*. Universität Stockholm 1996.

SHIM, S. C. „Photochemistry of skin-sensitizing psoralens“, in: W. M. HORSPOOL und P.-S. SONG (Hrsg.). *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*. CRC Press, Boca Raton 1995, 1347-1356.

SIES, H. und STAHL, W. „Nutritional protection against skin damage from sunlight“, *Annual Review of Nutrition* 24 (2004), 173-200.

SOBOLEWSKI, A. L. und DOMCKE, W. „On the mechanism of nonradiative decay of DNA bases: *ab initio* and TDDFT results for the excited states of 9H-adenine“, *The European Physical Journal D* 20 (2002), 369-374.

TATCHEN, J. und MARIAN, C. M. „On the performance of approximate spin-orbit Hamiltonians in light conjugated molecules: The fine-structure splitting of HC_6H^+ , NC_5H^+ , and NC_4N^+ “, *Chemical Physics Letters* 313 (1999), 351-357.

TATCHEN, J., KLEINSCHMIDT, M. und MARIAN, C. M. „Electronic excitation spectra and singlet-triplet coupling in psoralens and its sulfur and selenium analogs“, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2004), im Druck.

TATCHEN, Jörg E. *Spin-verbotene photophysikalische Prozesse in organischen Molekülen: Entwicklung quantenchemischer Methoden und Anwendung auf Psoralene*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, in Vorbereitung.

TOMIĆ, K., TATCHEN J. und MARIAN C. M. „Quantum chemical investigation of the electronic spectra of the keto, enol, and keto imin tautomers of cytosine“, in Vorbereitung.

TONIOLO, A. und PERSICO, M. „Efficient calculation of Franck-Condon factors and vibronic Couplings in Polyatomics“, *Journal of Computational Chemistry* 22 (2001), 968-975.

ULLRICH, S., SCHULTZ, T., ZGIERSKI, M. Z. und STOLOW, A. „Electronic relaxation dynamics in DNA and RNA bases studied by time-resolved photoelectron spectroscopy“, *Physical Chemistry, Chemical Physics* 6 (2004), 2796-2801.