



Masterarbeit SS 2013

**Untersuchung der Photoreaktion von Bakteriorhodopsin mit
QM/MM-Methoden**

**Durchgeführt im Institut
für Theoretische Chemie und Computerchemie
Lehrstuhl für Theoretische Chemie und Computerchemie
der HHU Düsseldorf**

Im Arbeitskreis von
Prof. Dr. Christel M. Marian

Vorgelegt von
Philipp Sebastian Tichel
geb. 09.09.1986 in Neuss

Düsseldorf, 03.08.2013

Die vorliegende Masterarbeit wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christel M. Marian im Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf in der Zeit von Februar 2013 bis August 2013.

Ich versichere, dass ich diese Arbeit eigenständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Düsseldorf, den 03.08.2013

Philipp Tuchel

Referent: Prof. Dr. Christel M. Marian

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. Klaus Schaper

Danksagung:

Ich danke Frau Prof. Dr. Christel M. Marian für das entgegengebrachte Vertrauen und die Betreuung der vorliegenden Masterarbeit. Die von ihr dargebrachten Hinweise und Ratschläge trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Masterarbeit bei.

Für das Korrekturlesen und die die außerordentliche Unterstützung im Einarbeiten der in der vorliegenden Masterarbeit verwendeten Programme bedanke ich mich bei Herrn Dr. Oliver Weingart. Ohne ihn wäre die Bewältigung der durchgeführten Rechnungen nicht in der für eine Masterarbeit vorgesehenen Zeit möglich gewesen. Zudem durfte ich mir bei ihm Bücher ausleihen, die für das Verständnis der Programme von essenziellem Nutzen waren. Bei Fragen fand man bei ihm stets ein offenes Ohr.

Dem Arbeitskreis danke ich für die freundliche Aufnahme.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Dr. Klaus Schaper für die Betreuung der Masterarbeit als Korreferent.

I. Inhaltsverzeichnis

I.	Inhaltsverzeichnis.....	i
II.	Liste der Abkürzungen, Akronyme und Apronyme.....	iii
III.	Abkürzungen der verwendeten Verbindungen und Zustände	v
1.	Motivation	1
2.	Einleitung	2
2.1	<i>Halobacterium salinarium</i>	3
2.2	Bakteriorhodopsin	6
2.3	Retinal	11
2.3.1	Definition.....	12
2.3.2	Modell der Retinoid-Isomerisierung	13
3.	Bisherige Literatur.....	16
4.	Theorie und Methoden	20
4.1	Theorie.....	20
4.1.1	Schrödingergleichung	20
4.1.2	Photochemische Reaktionen.....	21
4.1.3	Konische Durchdringung.....	23
4.1.4	Potentialhyperflächen und Geometrieoptimierungen	24
4.2	Methoden.....	26
4.2.1	HF-Methode.....	26
4.2.2	Konfigurationswechselwirkung.....	28
4.2.3	CASSCF	29
4.2.4	CASPT2.....	31
4.2.5	QM/MM-Verfahren	31
5.	Durchführung, Ergebnisse und Diskussion.....	35
5.1	Verwendete Rechenprogramme	35
5.2	Modellsysteme.....	35
5.2.1	<i>PSB3</i> - ein minimales Modell für die Retinal-Photoisomerisierung.....	35
5.2.2	Einfluss der hydrogen out-of-plane (HOOP)-Moden	36
5.2.3	Durchführung für <i>PSB3</i>	36

5.2.4	Potentialhyperflächen für die (E)-(Z)- und (Z)-(E)-Isomerisierung des <i>E-PSB3</i>	37
5.3	Erweiterung des Systems – <i>N-Me-PSB6</i> im Vakuum	47
5.3.1	Durchführung für <i>N-Me-PSB6</i>	48
5.3.2	Energieprofil für <i>N-Me-PSB6</i>	48
5.4	Photoisomerisierung von Retinal in <i>bR</i>	49
5.4.1	Optimierte Geometrien von <i>bR</i> in S_0 , S_1 und S_2	49
5.4.2	Ergebnisse von <i>bR</i> in S_0 , S_1 und S_2	50
5.4.3	Spektroskopische Eigenschaften von <i>bR</i> in S_0 , S_1 und S_2	54
5.4.4	Reaktionspfade von <i>bR</i> in S_1 und S_2	59
5.4.5	Vergleich des Reaktionspfades von <i>bR</i> mit <i>N – Me – PSB6</i>	63
5.4.6	Einfluss des Kristallwassers in der Nähe der Schiffbase auf den Chromophor	64
5.5	<i>bR</i> – <i>ARNASH</i> – ein neues Modell für die <i>bR</i> -Bindungstasche	66
5.5.1	Optimierte Geometrie von <i>bR-ARNASH</i> in S_0	67
5.5.2	Spektroskopische Eigenschaften von <i>bR-ARNASH</i> in S_0	70
5.6	Abschließende Diskussion	72
6.	Ausblick	74
7.	Zusammenfassung Das Photorezeptorprotein <i>bR</i>	75
7.	Summary The photoreceptor protein <i>bR</i>	77
8.	Anhang	79
A:	Tabellen	79
B:	Abbildungsverzeichnis	93
C:	Tabellenverzeichnis.....	100
D:	Literaturverzeichnis.....	102
E:	Anwendungsmöglichkeiten	110
E.1:	Bakteriorhodopsin für nanoelektronische Bauelemente.....	110
E.2:	Bakteriorhodopsin als optischer Speicher	110
E.3:	Bakteriorhodopsin-Folien in adaptive-fokussierenden Schlieren-Systemen	114
E.4:	Bakteriorhodopsin für die phasenverschiebende Interferometrie (PSI)	115

II. Liste der Abkürzungen, Akronyme und Apronyme

arb. unit	arbitrary unit
Arg	Arginin
Asp	Asparaginsäure
ADP	Adenosindiphosphat
<i>ADP</i>	Adenosindiphosphat
ATP	Adenosintriphosphat
<i>ATP</i>	Adenosintriphosphat
ATP-Synthase	Adenosintriphosphat-Synthase
<i>bR</i>	Bakteriorhodopsin
<i>bR-ARNASH</i>	Bakteriorhodopsin-ArgininAsparaginsäure
CASPT2	complete active space self-consistent field second-order perturbation theory
CASSCF	complete active space self-consistent field ^[10]
CI	Configuration Interaction
CID-Element	charge injection device-Element
D	Asparaginsäure
DA	Doppelanregung
<i>E</i>	Entgegen
EA	Einzelanregung
E_h	Hartree
Fl.	Fluoreszenz
Glu	Glutaminsäure
GZ	elektronischer Grundzustand
HF	Hartree-Fock Methode
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
K	Lysin
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Ltd.	Limited (GmbH)
Lys	Lysin

LZ	Landau-Zener
MOs	molecular orbitals
MS-CASPT2	multistate complete active space self-consistent field second-order perturbation theory
QM/MM	Quantenmechanik/Molekülmechanik
rel.	relative
rRNA	ribosomal ribonucleic acid
PSI	phase-shifting interferometry
R	Arginin
SCF	self-consistent field
SP	single-point
SS-CASPT2	singlestate complete active space self-consistent field second-order perturbation theory (Einfachzustand kompletter aktiver Raum selbstkonsistentes Feld Störungstheorie zweiter Ordnung)
Trp	Tryptophan
Z	Zusammen

III. Abkürzungen der verwendeten Verbindungen und Zustände

Penta-2,4-dien-1-iminium	(<i>PSB3</i>)
(<i>2E</i>)-Penta-2,4-dien-1-iminium	(<i>E-PSB3</i>)
(<i>2Z</i>)-Penta-2,4-dien-1-iminium	(<i>Z-PSB3</i>)
<i>N</i> -Methylretinyl-1-iminium	(<i>N-Me-PSB6</i>)
<i>N</i> -Methylretinyl-1-iminium in S_1 bei Torsion um C13=C14	(<i>N-Me-PSB6-C13 = C14-S1</i>)
<i>N</i> -Methylretinyl-1-iminium in S_1 bei Torsion um C11=C12	(<i>N-Me-PSB6-C11 = C12-S1</i>)
<i>N</i> -Methylretinyl-1-iminium in S_0 - bei Torsion um C13=C14	(<i>N-Me-PSB6-C13 = C14-S0</i>)
<i>N</i> -Methylretinyl-1-iminium in S_0 - bei Torsion um C11=C12	(<i>N-Me-PSB6-C11 = C12-S0</i>)
<i>bR</i> in S_1 bei Torsion um C13=C14	(<i>bR-C13 = C14-S1</i>)
<i>bR</i> in S_1 bei Torsion um C11=C12	(<i>bR-C11 = C12-S1</i>)
<i>bR</i> in optimierter S_0 -Geometrie	(<i>bR-S0</i>)
<i>bR</i> in optimierter S_1 -Geometrie two-root state-average	(<i>bR-S1-SA2</i>)
<i>bR</i> in optimierter S_1 -Geometrie three-root state-average	(<i>bR-S1-SA3</i>)
<i>bR</i> in optimierter S_2 -Geometrie three-root state-average	(<i>bR-S2-SA3</i>)
<i>bR-ARNASH</i> in optimierter S_0 -Geometrie	(<i>bR-ARNASH-S0</i>)

1. Motivation

Das Photorezeptorprotein Bakteriorhodopsin fungiert als Protonenpumpe in *Halobacterium salinarium*. Die Initialreaktion nach Photoanregung ist eine ultraschnelle all-*trans*-13-*cis*-Isomerisierung seines Chromophors Retinal. Diese startet seinen Photozyklus, eine Reihe von chemischen Reaktionen, die für den Protonentransport sorgen. Der photoinitiiierende Schritt ist jedoch noch nicht vollständig verstanden. Daher soll in der vorliegenden Masterarbeit dieser Prozess mit Hilfe von QM/MM-Verfahren näher untersucht werden. Die vertikalen Übergangsenergien für den *bR*-Chromophor wurden bereits in einer Arbeit von Altoè, et al., **2010** in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten berechnet. Bei nachfolgenden Berechnungen stellte sich jedoch heraus, dass die Protonierungszustände einzelner Aminosäuren abweichend beschrieben wurden. Eine Neuberechnung der pK_s -Werte und Protonierung des Systems mit dem Programm H++ führte zu einer deutlichen hypsochromen Verschiebung der vertikalen Übergangsenergien. Aus diesem Grund sollten die Berechnungen für *bR* einschließlich der Torsionspfade an dieser Stelle wiederholt werden. Zusätzlich sollte ein weiteres Modell der Bindungstasche, *bR-ARNASH*, mit veränderter Protonierung in der Nähe des Chromophors evaluiert werden. Von diesem Modell erwartet man eine verbesserte Beschreibung der spektroskopischen Eigenschaften von *bR*.

2. Einleitung

Der Planet Erde wird von der Sonne mit Licht versorgt, sodass durch die abfallende Wärme menschliches Leben ermöglicht wird. Doch auch die Strahlung als solches ist in der belebten Natur von großer Bedeutung. So finden in vielen Photorezeptoren initial nach Photoanregung Isomerisierungsreaktionen konjugierter Polyene statt. Das klassische Beispiel ist hierbei Retinal, welches in einer ganzen Reihe von Photorezeptoren, den sog. Rhodopsinen, vorkommt. In den Sehzellrhodopsinen von Wirbeltieren leitet die Isomerisierung von (11Z) -Retinal die Sehkaskade ein (s. Abb. 1.10 für die Stammverbindung der Retinoide). In den Sensorrhodopsinen (I und II) bestimmter Bakterien erfüllt es eine ähnliche Funktion und führt die Bakterien weg von schädlichem energiereichen blauen Licht zu besseren Lichtbedingungen. In Halobacterium salinarium dient es als Protonenpumpe, und diese Reaktion wird in der vorliegenden Masterarbeit näher erläutert. Das Retinal ist Teil des Proteins Bakteriorhodopsin, welches über einen Photozyklus verfügt, dessen Mechanismus noch nicht vollständig geklärt ist. Gerade der photoinitiierende Schritt des Photozyklus von Bakteriorhodopsin ist wesentlich für die daran folgenden Reaktionen. Daher ist es wichtig, genauere Erkenntnisse über diesen Vorgang in Erfahrung zu bringen. Außerdem dient Bakteriorhodopsin aufgrund der geringen Größe und der einfachen Struktur als Muster für andere biologische Protonentransportproteine.

2.1 *Halobacterium salinarium*

Zur Untersuchung von Bakteriorhodopsin gehört auch die Kenntnis über die Gewinnung des Proteins. Es kommt in natürlicher Form in *Halobacterium salinarium* vor. Die Erläuterung des Habitats, der taxonomischen Einordnung sowie der Morphologie und besonderen Eigenschaften sind für ein grobes Verständnis dieser Spezies unerlässlich.

Halobacterium salinarium kann in Gewässern, z. B. in Australien oder in den Vereinigten Staaten gefunden werden (Abb. 1.1). Augenscheinlich ist die rote Farbe verursacht durch Bakteriorhodopsin in *Halobacteria*. Man kann sich sicherlich vorstellen, dass die Neugierde der Menschen nach dem Grund für die Färbung zur Entdeckung von Bakteriorhodopsin führte.^[34, 24]

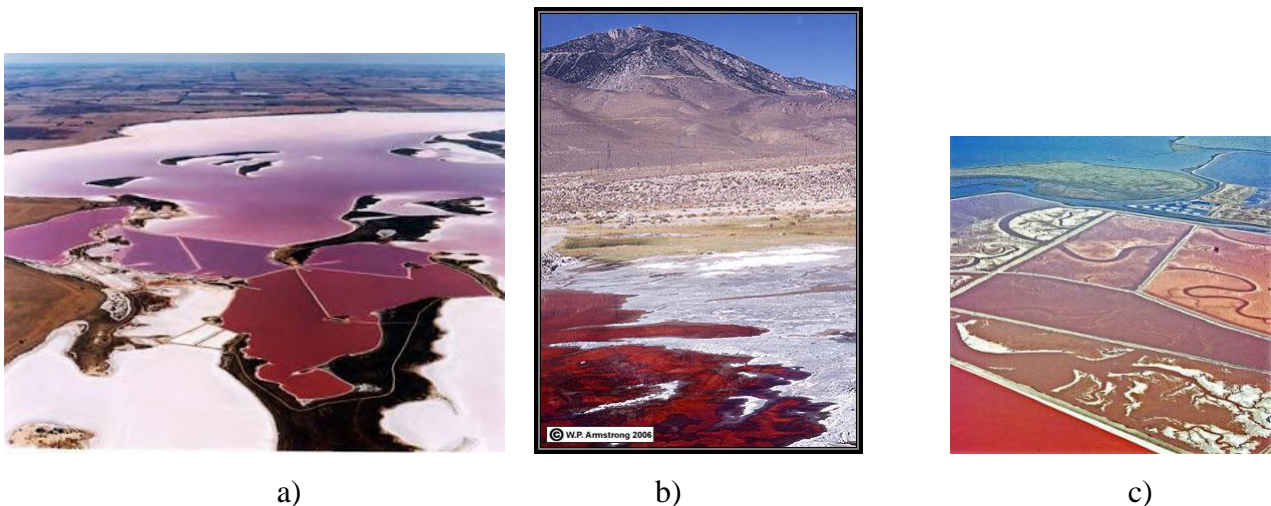


Abbildung 1.1: Gewässer mit roter Farbe verursacht durch Bakteriorhodopsin in *Halobacteria*. a) See in Australien, b) Owens Lake, Vereinigte Staaten, c) Salzteich in San Francisco, Vereinigte Staaten.^[18, 7, 27]

Halobacterium salinarium gehört zur Domäne der Archaeen. Der formal falsche Begriff “*Halobacterium*” ist auf die frühere Bezeichnung “Archaeobakterien” zurückzuführen. Archaeen können von Bakterien und Eukaryoten durch eine verschiedene Sequenz von ribosomaler Ribonukleinsäure (rRNS) unterschieden werden. In Abbildung 1.2 kann man die drei Domänen, welche dem gleichen Ursprung entstammen und einige ihrer Untergruppen erkennen, auf die im Rahmen dieser Masterarbeit nicht weiter eingegangen wird.^[34, 30, 56, 100]

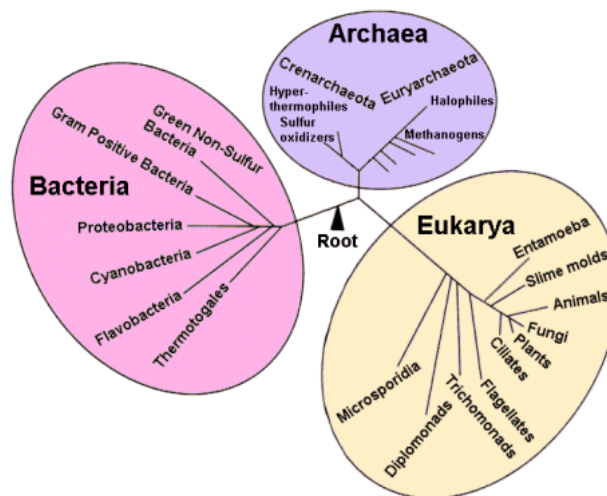


Abbildung 1.2: Phylogenetischer Baum ausgehend von den drei Domänen, Archaeen, Bakterien und Eukaryoten, welche dem gleichen Ursprung entstammen. Einige Untergruppen sind in den entsprechenden Domänen aufgeführt.^[103-104]

Für die Fortbewegung verwendet *Halobacterium salinarium* seine Flagellen (Abb. 1.3). Sie bestehen aus Filamenten, die mit Polkappen miteinander vernetzt werden. Die Flagellen können von *Halobacterium salinarium* rotiert werden, sodass dadurch eine Abstoßung vom bisherigen Ort möglich ist. Eine Vorwärtsbewegung ist durch eine Rotation im Uhrzeigersinn und eine Rückwärtsbewegung durch eine Rotation der rechtsdrehenden spiralförmigen Flagellen durchführbar.^[1, 56]

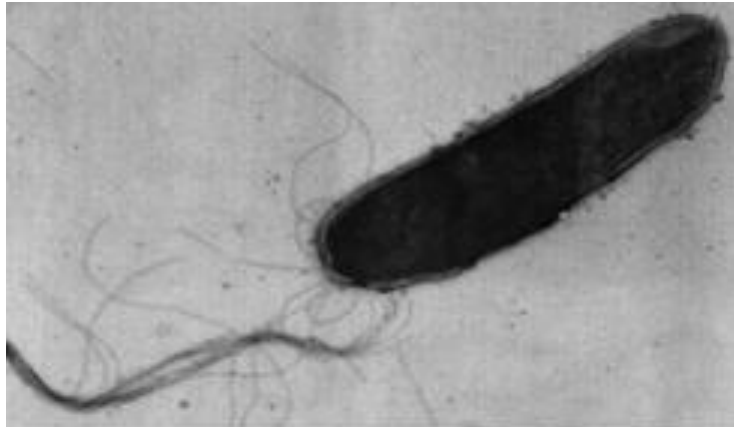


Abbildung 1.3: *Halobacterium salinarium* mit Flagellen. Sie dienen der Fortbewegung der Archaea.^[65]

Halobacterium salinarium kann an Orten überleben, deren Salzkonzentration bis zu 4,3 M beträgt (Abb. 1.4). Innerhalb der Zelle befindet sich eine $[K^+]$ von $\approx 4 M$, die der $[Na^+]$ außerhalb der Zelle entgegenwirkt. Da der passive Austausch der beiden Ionen zwischen der inneren Zellmembran äußerst gering ist, pumpen Transporter K^+ -Ionen aktiv in die Zelle. Andere Transporter schleusen wiederum Na^+ -Ionen in die Zelle, wobei H^+ -Ionen die Zelle verlassen. Das Phänomen der Widerstandskraft gegenüber hoher Salzkonzentrationen hat der Archaea den Namen „Halo“ vom griechischen „halos“ = Salz und „salinarium“ vom mittellateinischen „salinarius, -a, -um“ = zu Salzwerken gehörend.^[75, 92, 71, 34, 30, 56, 24]

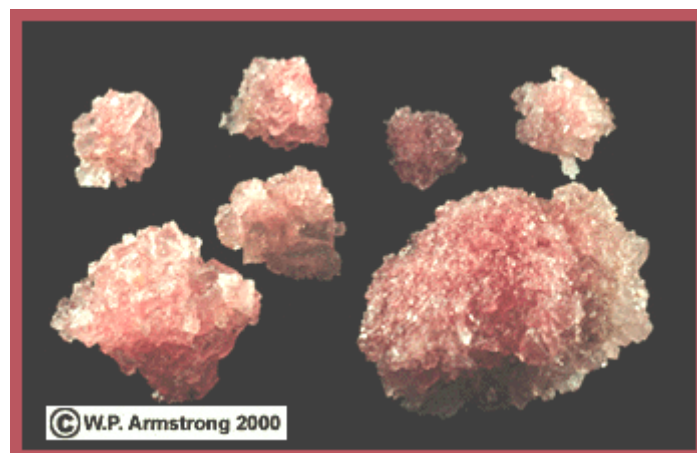


Abbildung 1.4: Kristalle von NaCl mit roter Farbe verursacht durch Bakteriorhodopsin in *Halobacteria*. Diese Archaeaen können solch widrigen Lebensbedingungen trotzen.^[6]

Der Begriff „*Halobacterium salinarium*“ ist nicht eindeutig. Auch die Namen „*Pseudomonas salinaria*“, „*Halobacterium halobium*“, „*Halobacterium cutirubrum*“ und „*Flavobacterium salinarium*“ werden der Spezies *Halobacterium salinarium* zugeordnet. Des Weiteren gibt es die Auffassung, dass der Begriff „*Halobacterium salinarium*“ einen grammatikalischen Fehler aufweise, da er von „*salinarum*“ von lateinisch „*salinae, -arum, f.*“ = Salzwerk, Saline abstamme. Adjektivisch ist die Bezeichnung zumindest im mittellateinischen durchaus korrekt, wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert.^[84, 91, 24]

2.2 Bakteriorhodopsin

Die Eigenschaften von Bakteriorhodopsin spielen für Halobacterium salinarium eine lebensnotwendige Rolle. Um ein besseres Verständnis über den Zweck des Proteins in der Archaea zu bekommen, gilt es die Prozesse von Bakteriorhodopsin darzulegen. Diese Prozesse werden mit Hilfe von Sonnenlicht auf natürliche Weise in Gang gesetzt.

Das 26 kDa schwere Bakteriorhodopsin funktioniert als photoinduzierte Protonenpumpe in *Halobacterium salinarium* (Abb. 1.5). Es besteht aus sieben α -Helices und dem photoaktiven Retinal, welches durch eine Schiff-Base-Bindung mit dem Lys216 der Helix G verbunden ist. Die Helices werden nach ihrem Auftreten in der Peptidsequenz in alphabetischer Reihenfolge A, B, C, D, E, F und G benannt. Innerhalb der Helices befindet sich neben der Retinyliden-Einheit ein polarer Kanal, von dem aus ein Protonentransport möglich ist. Die beteiligten Aminosäuren sind Arginin 82 (Arg82 oder R82), Asparaginsäure 85 (Asp85 oder D85), Asparaginsäure 96 (Asp96 oder D96) und nach Dioumaev, et al., **1999** möglicherweise Asparaginsäure 212 (Asp 212 oder D212). Die durch die Einstrahlung von Licht induzierte Isomerisierungsreaktion des Retinals und die dadurch bedingten Geometrieänderungen des gesamten Proteins ermöglichen den Austausch von Protonen. Der Protonentransport verläuft innerhalb der Abb 1.5 von oben nach unten, d. h. vom intrazellulären zum extrazellulären Bereich. Der Verlauf der Reaktion wird durch einen Photozyklus beschrieben.^[23, 63, 7, 20]

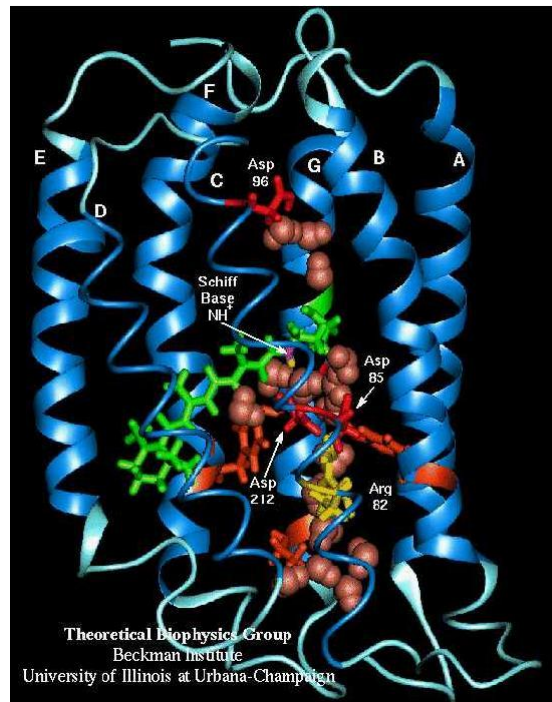


Abbildung 1.5: Struktur von Bakteriorhodopsin in *Halobacterium salinarium*. Hervorgehoben ist der Teil, der für den Protonentransport wichtig ist.^[88-89]

In Abb. 1.6 ist der Photozyklus von Bakteriorhodopsin zu sehen. Im elektronischen Grundzustand liegt Retinal in Bakteriorhodopsin bei völliger Dunkelheit in zwei verschiedenen Zuständen mit verschiedenen Absorptionsmaxima (D_{548} und bR_{568} , Abb. 1.6) vor, die in einem thermischen Gleichgewicht zueinander stehen. Diese entsprechen dem jeweiligen *E*- und *Z*-Isomer des Retinals und haben unterschiedliche Absorptionsmaxima. Das Gleichgewicht liegt hierbei stark auf der Seite des *E*-Isomers (98 %). Zusätzlich zum thermischen Equilibrium kann die *Z*-Form D_{548} photochemisch in bR_{568} überführt werden. Das dunkeladaptierte D_{548} hat einen eigenen Photozyklus, der im Rahmen dieser Masterarbeit jedoch nicht näher erläutert wird. Nach Lichteinfall geht bR_{568} nach einigen Reaktionsschritten und Passierung einer konischen Durchdringung in den vibratorisch angeregten Grundzustand J_{625} über. Dieser Zustand liegt bereits in der *Z*-Konfiguration vor. Von dort gelangt es durch thermische Relaxation zum photostabilen elektronischen Grundzustand K_{590} , welches in einer gespannten (*Z*)-Konfiguration existiert.

Zwischen einzelnen Zuständen kann es sowohl photochemisch als auch thermisch zum vorzeitigen Abbruch des Photozyklus kommen. In weiteren thermischen Reaktionsschritten finden über mehrere Zwischenstufen Protonenübertragungsreaktionen statt. Diese werden im Detail im folgenden Abschnitt beschrieben. Nach dem Protonentransport, kehrt das *bR* über den Zustand O_{640} wieder zur (*E*)-Konfiguration zurück und reorganisiert sich zum lichtadaptierten bR_{568} .^[52, 40, 9]

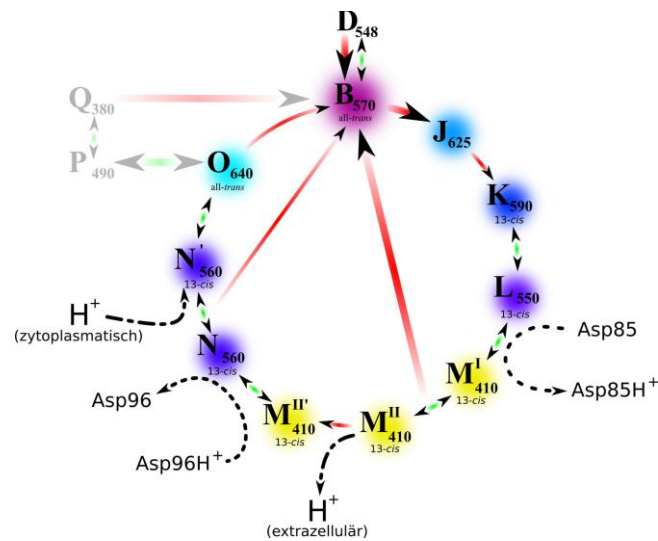


Abbildung 1.6: Vereinfachter Photozyklus von *bR*. Der Protonenaustausch ist an den entsprechenden Stellen gekennzeichnet. Indizes neben den Zuständen weisen auf die Absorptionsmaxima der jeweiligen Spezies hin. Die Farben der Zustände geben die Emissionsfarbe wieder. Dicke Pfeile stellen photochemische, dünne Pfeile thermische Reaktionen dar. Rote Pfeile stehen für irreversible, grüne Doppelpfeile für reversible Reaktionen. Die Zustände P_{490} und Q_{380} gehören nicht dem natürlichen Photozyklus an und sind deshalb blass dargestellt. bR_{568} ist hier als bR_{570} mit gerundetem Absorptionsmaximum angegeben.^[75, 31]

Über den genauen Mechanismus des Protonentransports gibt es verschiedene Auffassungen (Abb 1.7-1.8). Die beiden gängigen Interpretationen unterscheiden die Abfolge der Protonierungen sowie die dabei beteiligten Aminosäuren. Nach der Photoanregung des *bR* und der resultierenden (*E*)-(Z)-Isomerisierung zum L_{550} -Zwischenprodukt befindet sich der Chromophor in räumlicher Nähe zu Asp85. Retinal wird schließlich durch Asp85 deprotoniert. Diese Schritte haben beide Mechanismen gemeinsam.

Im ersten vorgeschlagenen Mechanismus findet nun eine Reprotonierung des Retinals über Asp96 nach Bildung des M_{410} -Zwischenprodukts statt. Im gleichen Zustand kippt Arg82 näher zur an ihm gebundenen Helix. Im N_{560} -Zwischenprodukt wird Asp96 durch ein intrazelluläres Proton reprotoniert, während das Proton des Asp85 die Protonenpumpe extrazellulär verlässt. Das Verlassen des Protons wird durch das gekippte Arg82 erleichtert, da diese Aminosäure positiv geladen ist und daher eine Abstoßung verhindert wird. Schließlich wird das Protein durch (*E*)-(*Z*)-Isomerisierung und Reorganisation der Helices wieder in den Urzustand bR_{568} versetzt.^[54, 75, 23, 63, 57]

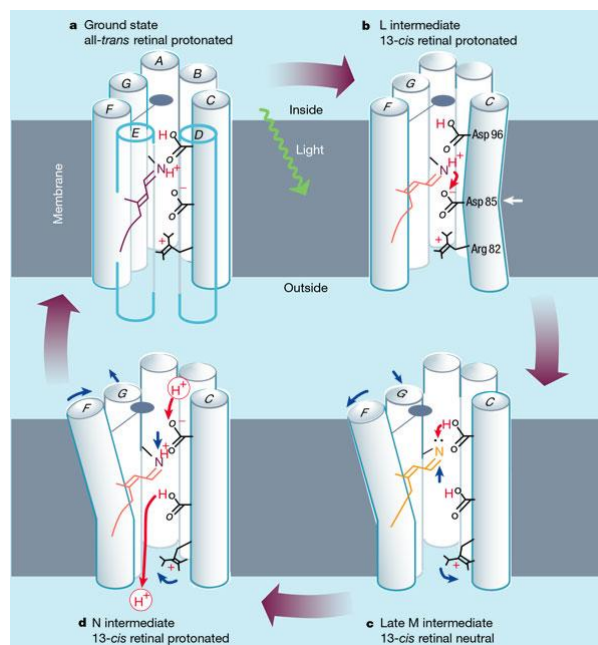


Abbildung 1.7: Protonenübertragungsmechanismus in Bakteriorhodopsin. Grundzustand (a) und das L_{550} - (b), M_{410} - (c) und N_{560} - (d) Zwischenprodukte als Teil des Photozyklus wiedergibt. „Inside“ und „Outside“ kennzeichnen intrazellulären und extrazellulären Bereich.^[54, 23]

Im zweiten Mechanismus verlässt bereits nach der Deprotonierung des Retinals ein Proton das Protein in Richtung des extrazellulären Bereiches (Abb 1.8). Dieses Proton stammt allerdings nicht von Asp85. Kandidaten dafür sind die weiter unterhalb befindlichen Glutaminsäure 194 (Glu194 oder E194) oder auch von der Glu 204. Dieser Vorgang führt zum späten M_{410} -Zustand.

Im nächsten Schritt wird Asp96 deprotoniert und der Retinyliden-Rest erfährt damit eine Reprotonierung. Das Bakteriorhodopsin befindet sich nun im N_{560} -Zustand. Danach wird Asp96 wieder reprotoniert und nach einer erneuten (*E*)-(*Z*)-Isomerisierung landet man im O_{640} -Zustand. Anschließend wird das Proton von Asp85 auf Glu204 übertragen. Durch Reorganisation des Proteins kommt es zum Urzustand des Bakteriorhodopsins bR_{568} . Der Hauptunterschied zwischen den beiden erläuterten Mechanismen besteht demnach in der Beschreibung ohne bzw. unter Einbeziehung von E194 und E204. Inzwischen ist der Mechanismus mit Beteiligung der beiden Glutaminsäuren allgemein anerkannt.^[54, 75, 23, 63, 57]

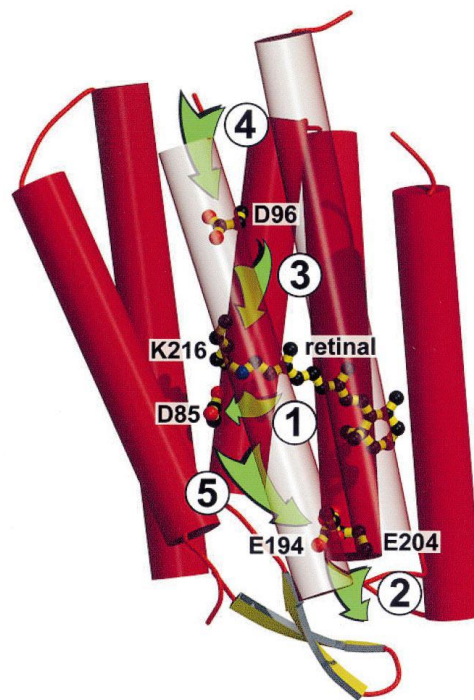
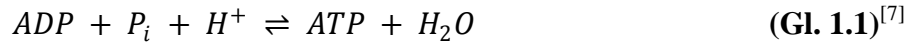


Abbildung 1.8: Protonenpfad in bR. Die Zahlen 1-5 geben die Reihenfolge der Protonensubstitutionen an. Oben: Intrazellulärer Bereich. Unten: Extrazellulärer Bereich.^[23, 63]

Halobacterium salinarium benötigt die Protonenpumpe, um mit Hilfe eines Protonengradienten die Reaktion von Adenosindiphosphat (ADP) zu Adenosintriphosphat (ATP) zu katalysieren (Abb. 1.9). Durch die Lichtabsorption der Purpormembran werden H^+ -Ionen vom Cytoplasma in den extrazellulären Bereich weitergeleitet.

Die endotherme Reaktion



führt zu einer Energiespeicherung. Die chemisch gebundene Energie kann für Stoffwechselprozesse verwendet werden.^[75, 7]

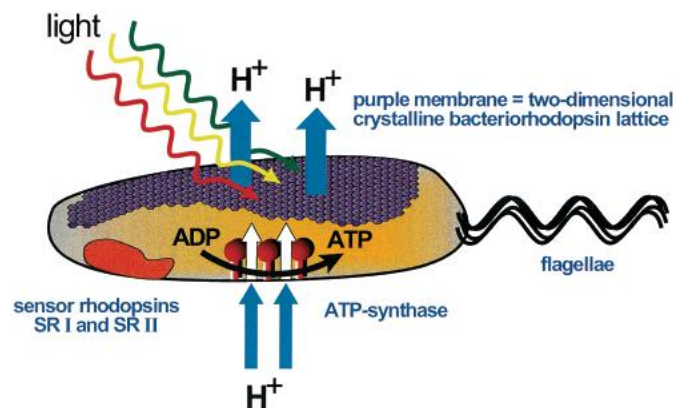


Abbildung 1.9: Energiespeicherungsprozess von Bakteriorhodopsin. Die drei Farben für den Lichteinfall sollen das gesamte natürliche Farbspektrum darstellen. Die Richtung des Protonentransfers ist durch die blauen Pfeile markiert. Weiße Pfeile sollen die Energiegewinnungsreaktion mit Hilfe von ATP-Synthase verdeutlichen, während der schwarze Pfeil die Reaktion von ADP nach ATP kennzeichnet.^[36]

2.3 Retinal

Das Retinal (eigentlich ein Retinoid, genauer Retinyliminium) ist der Teil in bR, welcher dem Protein die rote Farbe verleiht. Die Isomerisierungsreaktion des Retinals entlang der C13=C14-Bindung ist die Initialreaktion von bR in seiner Funktion als Protonenpumpe. Im Gegensatz zum Sehzyklus der Rhodopsine in Wirbeltieren wird das Retinal in bR während der gesamten Reaktion nicht aus dem Protein entfernt.^[70]

2.3.1 Definition

Ein Retinoid ist als eine Kopf-Schwanz verknüpfte Isopreneinheit klassifiziert (Abb. 1.10). Diese Einheiten, vier an der Zahl, sind so anzuordnen, dass sie einen Monozyklus, fünf C=C und eine funktionelle Gruppe an Position 15 beinhalten. Ausnahmen bilden Retinoide, welche an anderen Positionen als 15 substituiert sind. Diese werden jedoch im Rahmen dieser Masterarbeit nicht weiter erläutert. Obwohl Retinal aus β,β -Carotin erhalten werden kann, wird es nicht zu den Carotinoiden gezählt (Abb 1.11). Dies liegt daran, dass die Positionen der beiden zentralen Methylgruppen der Carotinoide 20 und 20' nicht mit denen des Retinals übereinstimmen. [59, 69, 44, 43 61]

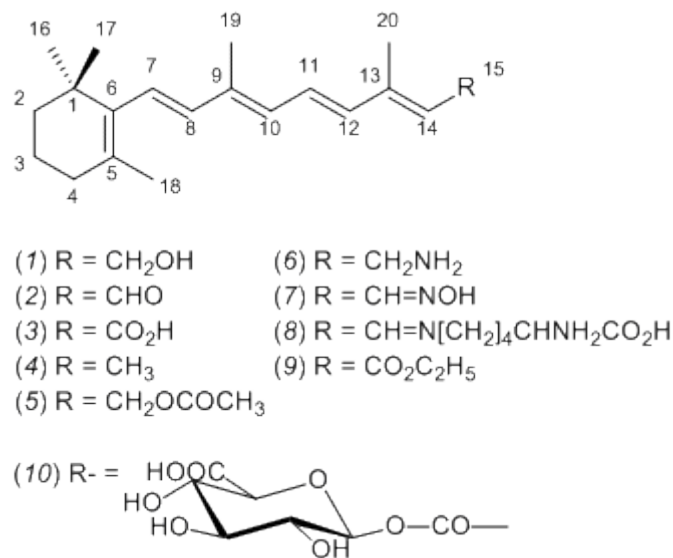


Abbildung 1.10: Stammverbindung der Retinoide. Für R werden mögliche Substituenten aufgeführt. [Verändert nach 59, 44, 12]

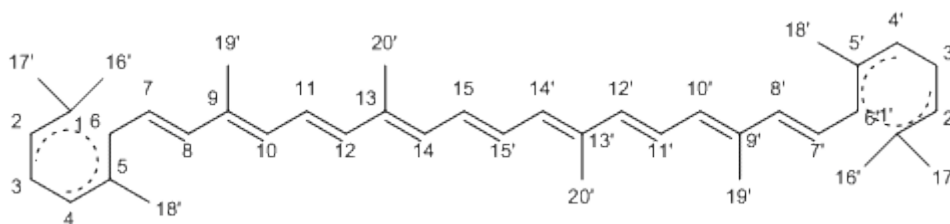


Abbildung 1.11: Stammverbindung der Carotinoide. Stammname „Carotin“ [59, 43, 12]

2.3.2 Modell der Retinoid-Isomerisierung

Die Photoisomerisierung des Chromophors im Bakteriorhodopsin vollzieht sich innerhalb von $\approx 500 \text{ fs}$. Sie findet an der Bindung C13=C14 statt. Im Gegensatz zum bekannten Rhodopsin verläuft die Reaktion von (*E*) nach (*Z*), statt von (*Z*) nach (*E*) (Abb. 1.12).

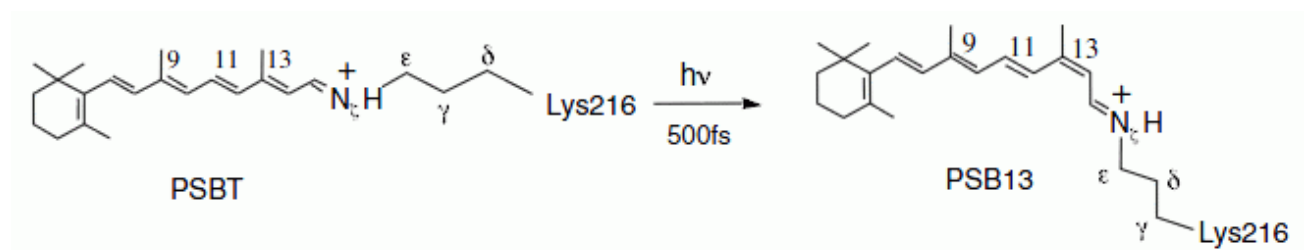


Abbildung 1.12: Photoisomerisierung des Retinalchromophors in *bR*. links: protonierte Schiffbase all-*trans* (PSBT), rechts: protonierte Schiffbase 13-*cis* (PSB13).^[3]

Der Reaktionszyklus von *bR*₅₆₈ mit den für das erste stabile Photoprodukt entscheidenden vorhergehenden Zuständen ist in Abb. 1.13 aufgeführt. *bR*₅₆₈ kann photochemisch angeregt werden, was zum Franck-Condon-Zustand *H* führt. Von dort relaxiert *H* innerhalb von 200 fs zu *I*₄₆₀ (Abb. 1.14). Ab diesem Bereich gibt es wiederum unterschiedliche Ansichten über den weiteren Verlauf des photoinitierten Prozesses. Der linkere obere Ausschnitt beschreibt ein Modell mit den ersten beiden Zuständen, dem sogenannten „Zwei-Zustandsmodell“. Von dort geht *I*₄₆₀ über eine konische Durchdringung entweder zurück zum (*E*)-Edukt oder zum (*Z*)-Produkt (eine Erklärung der sog. konische Durchdringung erfolgt im Teil „Theorie und Methoden“). Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zum Grundzustand in der Nähe einer konischen Durchdringung kann auch z. B. über die Landau-Zener-Formel errechnet werden (Ter Haar, 1967, Zener, 1932, Stückelberg, 1932). Das „Zwei-Zustandsmodell“ steht in Kontroverse zum „Drei-Zustandsmodell“, bei dem die ersten drei Singulett-Zustände berücksichtigt werden (rechter oberer Ausschnitt). Nach diesem Modell gibt es nach dem Zustand *I*₄₆₀ (*B_u*) eine konische Durchdringung mit dem zweiten elektronisch angeregten Zustand (*A_g*) und eine Barriere von $\approx 4,34 \times 10^{-2} \text{ eV}$. Erst danach findet eine Annäherung zwischen den beiden ersten elektronischen Zuständen statt. Der restliche Verlauf deckt sich weitestgehend mit dem des „Zwei-Zustandsmodells“.

Der S_1 -Zustand, der zur konischen Durchdringung führt, ist A_g . Anzumerken sei noch eine weitere konische Durchdringung zwischen S_1 und S_2 , welche nach der konischen Durchdringung zwischen S_0 und S_1 folgt.^[51, 2, 87, 102, 85]

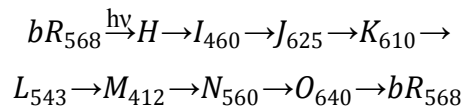


Abbildung 1.13: Progressiver photoinduzierter Zyklus von Bakteriorhodopsin mit Absorptionsmaxima in nm für den jeweiligen Zustand. K_{610} ist das erste stabile Photoprodukt im Photozyklus.^[51, 3]

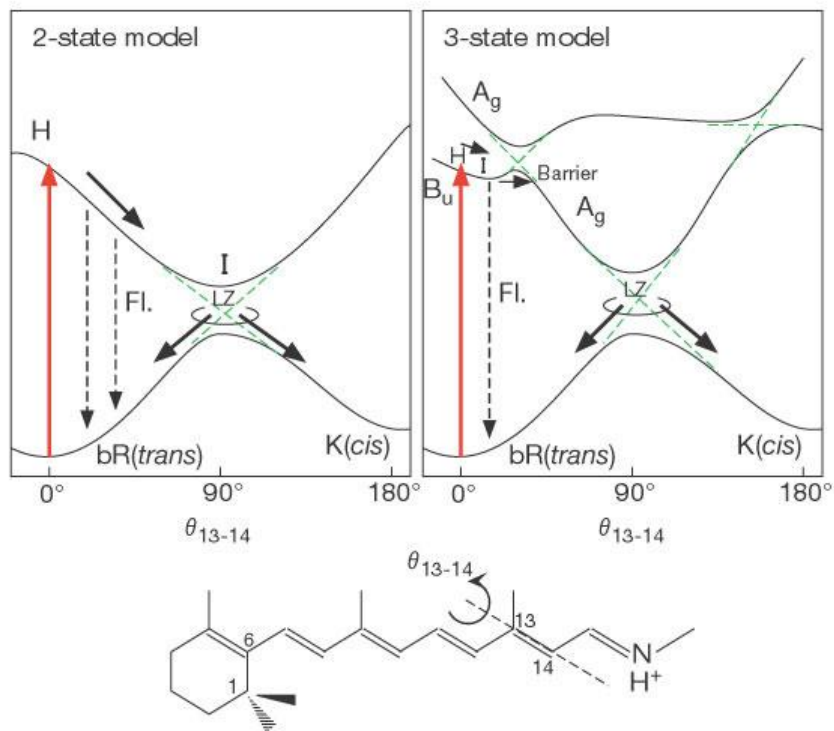


Abbildung 1.14: Zweizustandsmodell und Dreizustandsmodell für die Torsion um die Bindung C13=C14 von Retinal in bR_{568} , verdeutlicht durch θ_{13-14} . Fl.: Fluoreszenz.^[51]

In Abb 1.15 ist der Ausschnitt des Mechanismus von (13E)-Retinyliminium zu (13Z)-Retinyliminium mit den von Kobayashi, et. al, 2001 beobachteten Schwingungen zu erkennen. Im (13E)-Retinyliminium treten $\gamma(\text{C14-H})$ -Schwingungen bei 900cm^{-1} - 1000cm^{-1} und $\delta(\text{C14-H})$ -Schwingungen bei 1150cm^{-1} - 1250cm^{-1} sowie $\nu_s(\text{C113=C14})$ -Schwingungen bei 1500cm^{-1} - 1550cm^{-1} auf. Nach der photochemischen Anregung befindet sich der Chromophor in einem sogenannten taumelnden Zustand, da nun eine $\tau(\text{C12-C13-CH}_3)$ -Schwingung vorliegt ($\theta = \pi/2 \pm \delta(t)$). Am Ende der Isomerisierungsreaktion gelangt man zum (13Z)-Retinyliminium, für den $\theta \cong \pi^\circ$ gilt.^[51, 98]

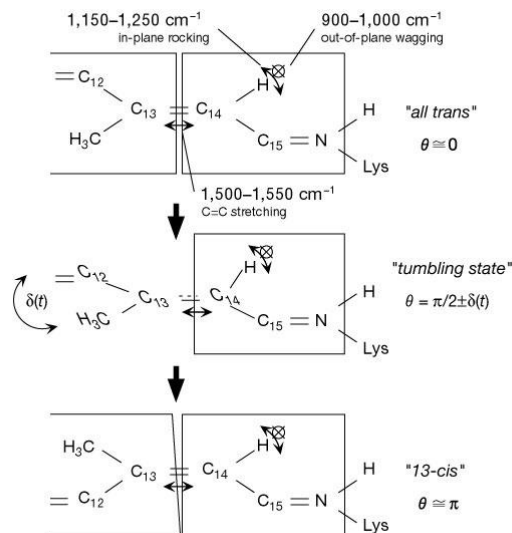


Abbildung 1.15: Modell der Reaktion von (13E)-Retinyliminium zu (13Z)-Retinyliminium mit zugehörigen Schwingungen. Wenn bR_{568} bestrahlt wird, gelangt es zu H (Franck-Condon-Zustand). Dieser Zustand wird auch wegen $\theta \cong 0^\circ$ „all-trans“ genannt. Die zwei dargestellten Ebenen verschieben sich im Lauf der Reaktion durch Gegenrotation zu I_{460} (oben). Links-Rechts- und ähnliche Pfeile beziehen sich auf Schwingungen. \otimes : „out of plane“-Vektor. Nach unten gerichtete Pfeile stellen die Richtung der Trajektorie von (13E)-Retinyliminium nach photochemischer Anregung dar. Lys: Lysin. θ : Diederwinkel (beispielsweise $\text{CH}_3\text{-C13=C14-C15}$). δ : Deformationschwingung; t : Torsion (τ). In der Abb. ist θ in der Einheit $^\circ$ angegeben.^[51, 98]

3. Bisherige Literatur

Vorhergehende Arbeiten des bR geben einen Einblick auf Forschungsschwerpunkte in der Literatur. Erste Untersuchungen an Bakteriorhodopsin wurden u. a. von Oesterhelt und Stoeckenius, 1971 durchgeführt. Für den photoinitiierenden Prozess der Isomerisierungsreaktion gibt es zwei verschiedene Modelle die in der Literatur zur Diskussion stehen. Außerdem kann der Einsatz Gegenionen die Stereoselektivität von Doppelbindungen im Chromophor beeinflusst werden.^[72]

In der bisherigen Literatur werden zwei mögliche Modelle zur Beschreibung des primären Prozesses der Photoisomerisierung von bR_{568} bis hin zu J_{625} diskutiert. Der erste Vorschlag basiert auf einem sogenannten Zwei-Zustand-Zwei-Moden-Modell (Dobler, et al. **1988**, Mathies, et al. **1988**) (Abb. 2.1). In diesem Modell kommt es nach der photochemischen Anregung vom elektronischen Grundzustand (S_0) zum ersten angeregten Zustand (S_1) innerhalb von ~ 100 - 200 fs via Verdrillung entlang der C13=C14 zur Relaxation. Obwohl der Chromophor ziemlich stark von den α -Helices umhüllt ist, kommt es zu der schnellen Torsion, welche durch ein starkes Gefälle in der Franck-Condon (FC)-Region beschrieben wird. Dieses Gefälle führt in die Nähe des elektronischen Grundzustandes und es kommt zu einer konischen Durchdringung. In diesem Bereich findet der strahlungslose Übergang in den elektronischen Grundzustand statt. Von dort kann Bakteriorhodopsin entweder zurück zum (*E*)-Edukt oder zum (*Z*)-Produkt relaxieren. Die Annahme des Zwei-Zustand-Zwei-Moden-Modell steht im krassen Gegensatz zu den von Hasson, et al. **1996** durchgeführten spektralen Dynamikmessungen, welche eine flache Steigung in der FC-Region impliziert. Der Grund hierfür wird in einem Dreizustandsmodell gesehen, bei dem eine konische Durchdringung zwischen S_1 und S_2 vorliegt (Abb. 2.1) Eine durch die Proteinumgebung getriggerte Torsion im S_1 -Zustand werde demnach ausgeschlossen. Vielmehr müsse „die treibende Kraft, welche zur Photoisomerisierung führt“ im Chromophor selbst gesucht werden (Hasson, et al., **1996**).

González-Luque, et al. **2000** schlugen deshalb eine totalsymmetrische Mode der Gerüstatome des Chromophors einhergehend mit konzertierten Geometrieänderungen, d. h. einer Aufweitung der Doppelbindungen und einer Kompression der Einfachbindungen.^[20, 64, 37, 31] Daraufhin folgte eine zweite nichttotalsymmetrische Mode, welche durch die Torsion vorherrscht (Hasson, et al. **1996**, González-Luque, et al. **2000**). Die Resultate für die Berechnungen am Modellsystem (2*E*,4*E*)-Hepta-2,4,6-trien-1-iminium weisen keine Nähe der beiden Zustände S_1 und S_2 auf (González-Luque, et al. **2000**). Die Energielücke zwischen diesen Zuständen ist zu jedem Zeitpunkt des photoisomerisierenden Prozesses $> 8,68 \times 10^{-1} \text{ eV}$. Die elektronische Struktur von S_1 besitzt hauptsächlich Elektron-Loch-Paar- (ionischen) und der S_2 -Zustand weist größtenteils Dot-Dot- (kovalenten) Charakter auf. Diese Eigenschaften ändern sich während der berechneten Reaktion nicht. Hasson, et al., **1996** fanden dagegen eine experimentelle Barriere von $4,34 \times 10^{-2} \text{ eV}$ zwischen S_1 und S_2 . Dieser Befund spricht eher für ein Dreizustandsmodell. Nachdem der Übergangszustand (TS) erreicht ist, relaxiert dieser analog zum Zwei-Zustand-Zwei-Moden-Modell zur konischen Durchdringung zwischen S_0 und S_1 . Auch hierbei gibt es nach strahlungslosem Übergang in den Grundzustand die Möglichkeit der Rückreaktion zum (*E*)-Edukt oder die Bildung des (*Z*)-Produkts.^[32, 21, 38, 64]

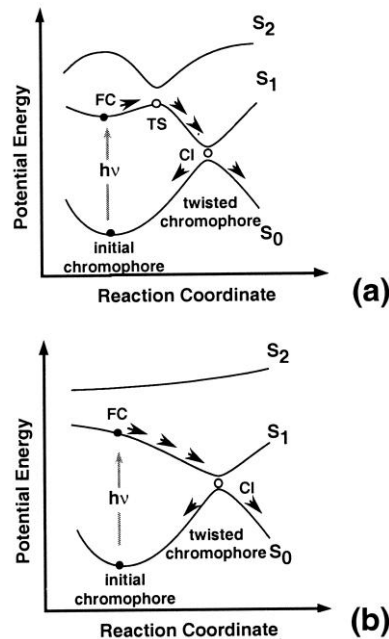


Abbildung Abb.2.1: Vorgeschlagene Modelle für den Photoisomerisierungsprozess von bR_{568} . a) Dreizustandsmodell, h : Plancksches Wirkungsquantum, ν : Frequenz, CI: Konische Durchdringung, b) Zweizustandsmodell. h : Plancksches Wirkungsquantum, ν : Frequenz, CI: konische Durchdringung.^[32]

Weiterführende Untersuchungen gaben Anlass zur Analyse einer durch Gegenionen kontrollierten Photoisomerisierungsreaktion des Chromophors (Cembran, A. et. al, **2004**). Anhand des Modells $(2E,4E)$ -Hepta-2,4,6-trien-1-iminium wurde an verschiedenen Stellen Acetat eingeführt und der Einfluss auf die Isomerisierung der einzelnen Doppelbindungen nach erfolgreicher Berechnung diskutiert (Abb. 2.2). Es wurde festgestellt, dass die Photosomerisierungsrate und –effizienz bei Platzierung von Acetat in zentraler Position gegenüber Einführung von Acetat an N-Kopf- oder C-Schwanz-Position größer wird. Dies ist allerdings zu erwarten, da auch die isolierten Systeme dieses Verhalten aufweisen. Viel bedeutender ist der Befund, dass die Stereoselektivität zwischen den beiden zentralen Doppelbindungen durch Einführung von Acetat beeinflusst werden kann. Diejenige Doppelbindung kann bevorzugt rotieren, welche näher zum Acetat steht. Die jeweils andere Doppelbindung wird an der Torsion weitestgehend gehindert.^[17]

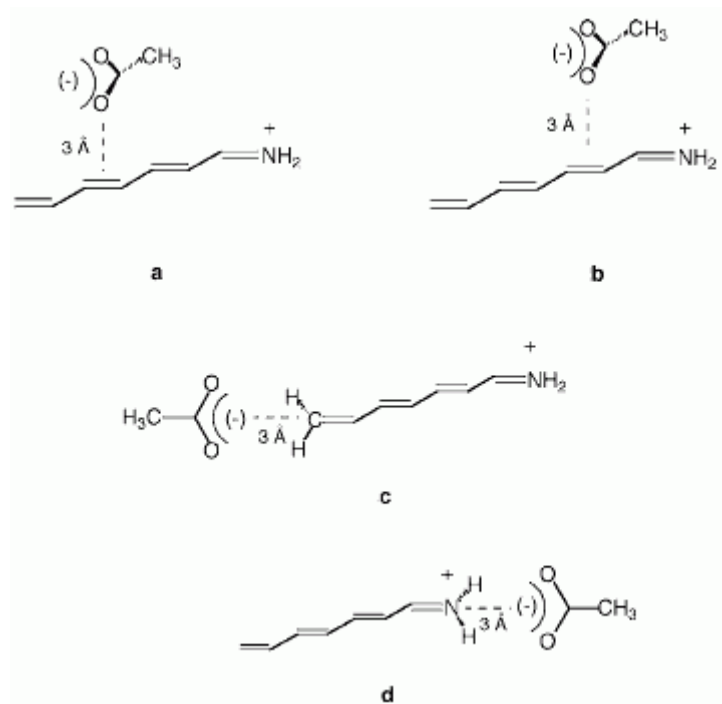


Abbildung 2.2: (2*E*,4*E*)-Hepta-2,4,6-trien-1-iminium und Acetat als Gegenion. Acetat wechselwirkt mit a) dritter Doppelbindung, b) zweiter Doppelbindung, c) vierter Doppelbindung und d) erster Doppelbindung. ^[verändert nach 17]

4. Theorie und Methoden

4.1 Theorie

Die in der vorliegenden Masterarbeit berechneten Modelle unterliegen theoretischer Grundlagen der Quantenchemie. Dazu gehört zum einen die Schrödingergleichung. Zum anderen ist das Verständnis für photochemische Reaktionen, konische Durchdringungen sowie Potentialhyperflächen und Geometrieoptimierungen essenziell.

4.1.1 Schrödingergleichung

Die Schrödingergleichung ist die fundamentale nichtrelativistische Gleichung zur Beschreibung quantenmechanischer Zustände. Die Schrödingergleichung kann in die zeitabhängige und in die zeitunabhängige Schrödingergleichung unterteilt werden. Die allgemeinere ist die zeitabhängige, welche die dynamische Entwicklung quantenchemischer Systeme zulässt^[77]:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (\text{Gl. 3.1})^{\text{[veränder nach 77]}}$$

Dabei ist \hbar das reduziert Plancksche Wirkungsquantum, i die imaginäre Einheit, Ψ die Wellenfunktion für Mehrelektronensysteme, t die Zeit und \hat{H} der Hamiltonoperator für Mehrelektronensysteme. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung wird durch folgende Formel beschrieben^[77]:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{Gl. 3.2})^{\text{[verändert nach 77]}}$$

E steht dabei für die Energie. Für Systeme mit mindestens zwei Kernen erhält man im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung folgende Formel in atomaren Einheiten^[77, 58]:

$$\left\{ -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right\} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) =$$

$$= E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \text{(Gl. 3.3) [verändert nach 58]}$$

Hierbei ist \vec{r} der Positionsvektor des Elektrons und \vec{R} der Positionsvektor des Kerns. In dieser Näherung werden die kinetische Energie der Elektronen $\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2$, die kinetische Energie der Kerne $\hat{T}_N = -\sum_{I=1}^N \frac{1}{2} \nabla_I^2$, die Repulsion zwischen den Elektronen $\hat{V}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$, die Repulsion zwischen den Kernen $\hat{V}_{NN} = -\frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$ und die Repulsion zwischen Elektronen und Kernen $\hat{V}_{eN} = -\frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$ separat betrachtet, da $m_p \approx 1838 m_e$, wobei m_p die Ruhemasse des Protons ist.^[58]

4.1.2 Photochemische Reaktionen

Jedwede Art von Zuständen, die bei photochemischen Reaktionen entstehen, können mit Hilfe des Jabłoński-Diagramms dargestellt werden (Abb. 3.1). Außerdem können hiermit Zustandswechsel beschrieben werden, auf die im Folgenden näher eingegangen wird. ① beschreibt die Absorption eines Photons durch eine Spezies. Dieser Prozess spielt sich im Bereich von $t \approx 10^{-6} \text{ ns}$ ab. Hierbei steht t für die Zeit. Etwas langsamer ist die innere Umwandlung (②), die im Bereich von $t \approx 10^{-3} \text{ ns}$ bis $t \approx 1 \mu\text{s}$ liegt. Sie ist ein isoenergetischer strahlungsloser Übergang zwischen zweier elektronischer Zustände der selben Multiplizität. Das Pendant hierzu ist die Interkombination (③-④), die sowohl vom Singulett- in den Triplettzustand als auch umgekehrt wechseln kann.

Das Zeitintervall dieses Prozesses erstreckt sich von Singulett nach Triplet von $t \approx 10^{-3} \text{ ns}$ bis $t \approx 1 \mu\text{s}$ und von Triplet nach Singulett liegt jener zwischen $t \approx 1 \text{ ns}$ und $t \approx 10^1 \text{ s}$. Die vibratorische bzw. thermische Relaxation (⑤) findet im Bereich von $t \approx 10^{-1} \text{ ps}$ bis $t \approx 1 \text{ ps}$ statt. Durch Kollision mit der Umgebung verliert die Spezies an Energie. Dieser Vorgang liegt nur bei vibratorisch angeregten Zuständen vor. Fluoreszenz ist die spontane Emission von Strahlung einer angeregten Spezies von einem elektronisch angeregten Singulettzustand unter Retention der Multiplizität. Sie kann auf einer Zeitskala von $t \approx 1 \text{ ns}$ bis $t \approx 10^2 \text{ ns}$ beobachtet werden. Auch hier gibt es ein entsprechendes Pendant für den Tripletzustand, wobei die Beibehaltung der Symmetrie aufgehoben wird. Dieser Prozess ist etwas langsamer als die Fluoreszenz, da hierbei der Spin umgekehrt werden muss. Der Zeitbereich liegt hierfür zwischen $t \approx 1 \mu\text{s}$ und $t \approx 1 \text{ ms}$.^[49]

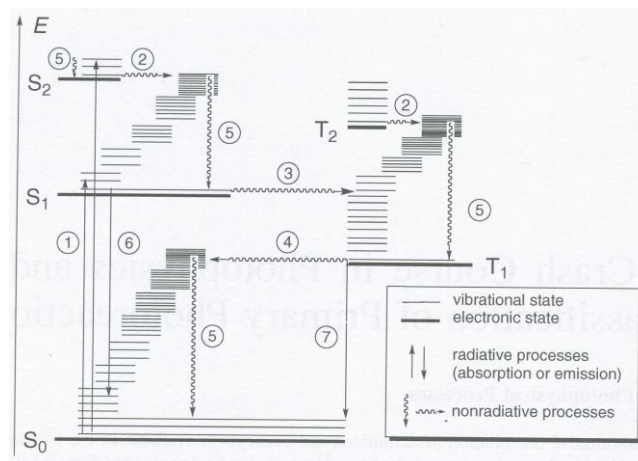


Abb. 3.1: Jablonski-Diagramm. ①: Absorption. ②: innere Umwandlung. ③: Interkombination (von Singulett nach Triplet). ④: Interkombination (von Triplet nach Singulett). ⑤: vibratorische Relaxation. ⑥: Fluoreszenz. ⑦: Phosphoreszenz.^[49]

4.1.3 Konische Durchdringung

Direkte Verknüpfungen der Potentialhyperflächen ermöglichen eine strahlungsfreie Passage zwischen elektronischen Zuständen. Solche Verknüpfungen treten häufig in organischen Molekülen auf und bestimmen die Photoreaktivität der Systeme. Diese sog. konischen Durchdringungen sind in denjenigen Bereichen von Potentialhyperflächen anzutreffen, bei denen sich Energiedifferenz zweier elektronischer Zustände und Energie der Kernschwingung ähneln. Nach Klessinger, **1995** ist eine konische Durchdringung folgendermaßen definiert: Wird Energie gegen F Kernkoordinaten ($F = 3N - 6$) aufgetragen, schneiden sich zwei elektronische Zustände entlang einer Hyperlinie, die $(F - 2)$ -dimensional ist. Dies geschieht selbst dann, wenn beide elektronischen Zustände gleiche Symmetrie besitzen. Die Energien sind somit für Punkte entlang des $(F - 2)$ -dimensionalen Durchschneidungsraums identisch. Die Entartung wird jedoch durch die beiden Koordinaten \vec{x}_1 und \vec{x}_2 aufgehoben, welche linear unabhängig sind (Abb. 3.2). \vec{x}_1 ist hierbei der Gradientenvektor und \vec{x}_2 wird als nichtadiabatischer Kopplungsvektor bezeichnet. \vec{x}_1 ist durch $\vec{x}_1 = \partial(E_0 - E_1)/\partial \vec{x}$ definiert. E_0 ist hierbei die Energie des elektronischen Grundzustandes, E_1 die Energie des ersten elektronisch angeregten Zustandes und \vec{x} der Kernkoordinatenvektor. \vec{x}_2 kann durch $\vec{x}_2 = \langle \Psi_0 | \partial \Psi_1 / \partial \vec{x} \rangle$ beschrieben werden. Ψ_0 ist hierbei die Hartree-Fock (HF)-Grundzustandswellenfunktion und Ψ_1 die HF-Wellenfunktion des ersten elektronisch angeregten Zustands.

Die Auftragung beider Koordinaten ergibt für die Potentialhyperflächen einen Doppelkegel. Der Verlauf der Reaktion im Bereich der konischen Durchdringung hängt davon ab, von welchem Punkt aus der Doppelkegel passiert wird. Während in Richtung des Gradientenvektors die Steigungsdifferenz zwischen den Potentialhyperflächen von S_0 und S_1 am größten ist, findet in Richtung des nichtadiabatischen Kopplungsvektors die stärkste Mischung an der Spitze des Kegels statt.^[50, 90]

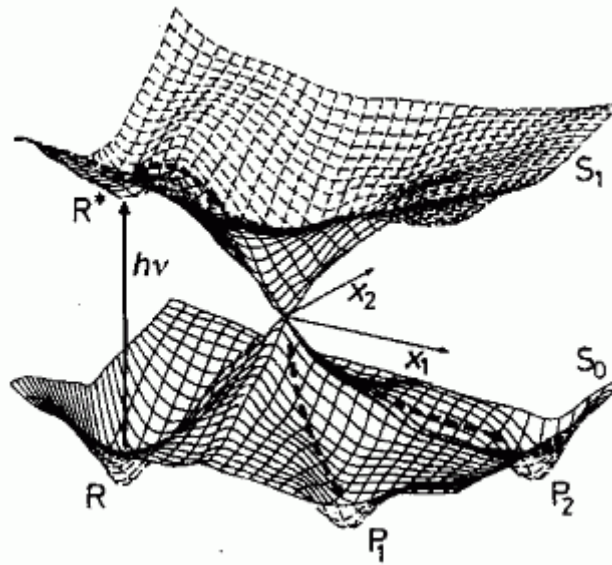


Abbildung 3.2: Konische Durchringung R : Reaktand, h : Plancksches Wirkungsquantum, ν : Frequenz, R^* : Angeregter Reaktand, x_1 : Gradientenvektor ($\vec{}_{x_1}$), x_2 : nichtadiabatischer Kopplungsvektor ($\vec{}_{x_2}$), S_0 : elektronischer Grundzustand, S_1 : erster elektronisch angeregter Singulett-Zustand, P_1 : Produkt eins, P_2 : Produkt zwei.^[50]

4.1.4 Potentialhyperflächen und Geometrieoptimierungen

Trägt man die Energie eines Moleküls entlang seiner $3N - 6$ ($3N - 5$ für lineare Moleküle) Freiheitsgrade auf, so erhält man dessen sog. Potentialhyperfläche. Eine solche Fläche lässt sich für jeden elektronischen Zustand eines Systems konstruieren. Diese Flächen beschreiben dann alle möglichen Konfigurationen und Reaktionsmöglichkeiten des Moleküls. Stationäre Punkte auf einer Potentialhyperfläche lassen sich mit chemischen Eigenschaften des Moleküls verknüpfen. So entsprechen lokale Minima auf der Potentialhyperfläche des Grundzustands Strukturen im Gleichgewicht, während Maxima Übergangszustände entlang einer Reaktionskoordinate charakterisieren. Häufig ist man an dem absoluten Minimum auf der Potentialhyperfläche im Grundzustand interessiert, dieser Punkt beschreibt die Geometrie minimaler Energie. Um dorthin zu gelangen, bedient man sich verschiedener Optimierungsverfahren, die im Nachfolgenden erläutert werden.

Um zu einer optimierten Molekülstruktur zu gelangen wird häufig ein Gradient entlang der Kernkoordinaten benötigt. Dieser Gradient ist die Differentiation der potentiellen Energie nach den Kernkoordinaten und muss „0“ ergeben, um eine Gleichgewichtsgeometrie zu erhalten^[86]:

$$\vec{x}_1 = -\frac{\partial E}{\partial \vec{x}} = 0 \quad (\text{Gl. 3.4})^{\text{[verändert nach 77]}}$$

Dabei beschreibt \vec{x}_1 den Gradientenvektor, E ist die potentielle Energie

\vec{x} : Kernkoordinatenvektor

Um die Gleichgewichtsgeometrie in Form eines Minimums zu erhalten, wird folgende Gleichung iterativ gelöst^[77, 86]:

$$\vec{x}^{(k+1)} = \vec{x}^{(k)} - \lambda^{(k)} \vec{g}^{(k)} \quad (\text{Gl. 3.5})^{\text{[77]}}$$

k : Index

λ : Schrittweitenparameter

Dieses Verfahren des steilsten Abstiegs konvergiert nur sehr langsam. Ein schnellere Methode ist das Newtonsche Verfahren, bei dem eine Kernanordnung $\vec{x}^{(0)}$ gesucht wird, welche einen

Nullvektor für den Gradienten $\vec{g} \left(\vec{x}^{(0)} \right)$ hervorbringt^[77, 86]:

$$\vec{x}^{(k+1)} = \vec{x}^{(k)} - \lambda^{(k)} (H^{(k)}) \vec{g}^{(k)} \quad (\text{Gl. 3.6})^{\text{[77]}}$$

H : Hesse-Matrix der zweiten Differentiation von E

4.2 Methoden

Die für die vorliegende Masterarbeit berechneten Modelle basieren auf der Grundlage von Methoden der Quantenchemie. Diese sind im einzelnen die Hartree-Fock (HF)-Methode, das complete active space self-consistent field (CASSCF) und das complete active space self-consistent field second order perturbation theory (CASPT2)-Verfahren sowie kombinierte quantenmechanische/molekülmechanische (QM/MM)-Verfahren. Ergänzend wird die Konfigurationswechselwirkung beschrieben.

4.2.1 HF-Methode

Die HF-Methode ist eine Annäherung, um eine Wellenfunktion von Mehrelektronensystemen zu erhalten. Wegen des halbzahligen Spins von Elektronen muss die Wellenfunktion antisymmetrisch sein. Die Slater-Determinante genügt einer solchen Bedingung^[86]:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\chi_3 \cdots \chi_N\rangle \quad (\text{Gl. 3.7})^{[86]}$$

$|\Psi_0\rangle$: HF-Grundzustandswellenfunktion

$|\chi_1\chi_2\chi_3 \cdots \chi_N\rangle$: Spinorbitale mit Indizes als Nummern in chronologischer Reihenfolge (χ_N : Spinorbital mit Nummer des letzten Elektrons im Mehrelektronensystem)

Die (Gl. 3.7) kann auch wie folgt geschrieben werden^[86]:

$$|\Psi_0(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)\rangle = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \chi_k(x_1) & \cdots & \chi_l(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \chi_k(x_2) & \cdots & \chi_l(x_2) \\ \chi_j(x_3) & \chi_j(x_3) & \chi_k(x_3) & \cdots & \chi_l(x_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \chi_k(x_N) & \cdots & \chi_l(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{Gl. 3.8})^{[86]}$$

N bezeichnet den Normierungsfaktor. Der Normierungsfaktor resultiert aus der Tatsache, dass jedes Spinorbital nur von einem einzigen Elektron besetzt werden darf (Pauli-Prinzip). Daher verschwinden Kreuzterme, sodass nur quadratische Terme übrig bleiben.^[86]

Löst man die elektronische Schrödingergleichung für verschiedene Kernkonfigurationen, so erhält man die Potentialhyperfläche des Systems (vgl. Kap. 3.1.4)

Die HF-Methode geht davon aus, dass die Wechselwirkung der Elektronen untereinander gemittelt beschrieben werden kann. Dabei wechselwirkt jedes Elektron mit dem gemittelten elektrostatischen Feld, welches durch die anderen Elektronen erzeugt wird. Somit ergibt sich ein effektiver Fock-Operator $\hat{f}^{[77]}$:

$$\hat{f}(i)\psi_k(i) = \epsilon_k\psi_k(i) \quad \text{(Gl. 3.9)}^{[\text{verändert nach 77}]}$$

ψ ist die dabei die Einelektronenwellenfunktion und ϵ die Einelektronenenergie.^[77]

Der Fockoperator beinhaltet den Coulomb-Operator und den Austauschoperator und wird in folgender Gleichung wiedergegeben:

$$\left\{ \hat{h}(i) + \sum_{l=1}^N \left[\left\{ \int \frac{e^2\psi_l^*(j)\psi_l(j)}{r_{ij}} dV_j \sigma_j \right\} \psi_k(i) - \left\{ \int \frac{e^2\psi_l^*(j)\psi_k(j)}{r_{ij}} dV_j \sigma_j \right\} \psi_l(i) \right] \right\} \psi_k(i) = \epsilon_k\psi_k(i) \quad \text{(Gl. 3.10)}^{[\text{verändert nach 77}]}$$

\hat{h} ist hierbei der Einelektronen-Hamiltonoperator, $\left\{ \int \frac{e^2\psi_l^*(j)\psi_l(j)}{r_{ij}} dV_j \sigma_j \right\} \psi_k(i)$ ist der Coulomb-Operator $J_l(i)$ und $\left\{ \int \frac{e^2\psi_l^*(j)\psi_k(j)}{r_{ij}} dV_j \sigma_j \right\} \psi_l(i)$ ist der Austauschoperator $K_l(i)$, wobei V das Volumen und σ die Spinkoordinate sind.^[77]

Diese Methode erzielt Geometrieparameter mit guter bis mittlerer Genauigkeit. Energien werden jedoch, wegen mangelnder Beschreibung der Elektronenkorrelation, meist nur ungenügend wiedergegeben.

Um die Korrelationsenergie zu erfassen, bedient man sich verschiedener Verfahren, die im Nachfolgenden beschrieben werden.

4.2.2 Konfigurationswechselwirkung

Die Hartree-Fock-Methode liefert keine ausreichend genaue Beschreibung bei einer Näherung der Potentialhyperflächen zweier Zustände. Eine Verbesserung besteht darin, eine Linearkombination aller Slater-Determinanten für das jeweilige N -Elektronensystem aufzustellen^[86]:

$$|\Psi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \text{(Gl. 3.11)}^{[86]}$$

Die Mehrelektronenwellenfunktion Ψ wird also durch die Summe der Einzelanregungen, Doppelanregungen, Dreifachanregungen, Vierfachanregungen, ..., dargestellt. Dabei wird jede Wellenfunktion Ψ mit ihren Eigenvektoren c multipliziert. Dieses Konfigurationswechselwirkungsverfahren (sog. CI-Methoden (configuration interaction)) sind selbst für kleine Systeme mit großem Rechenaufwand verbunden und werden für größere System nicht mehr durchführbar, da die Anzahl der möglichen Konfigurationen mit der Formel $\binom{N}{n} \binom{2K-N}{n}$ anwächst. N ist hierbei die Anzahl der besetzten Spinorbitale, n die Anzahl der möglichen Kombinationen für N bzw. $2K - N$ für Ψ_0 und $2K - N$ für die Anzahl der unbesetzten Spinorbitale. Um dennoch Konfigurationswechselwirkungen vollführen zu können, gibt es u. a. die CASSCF-Methode, die im Folgenden näher erläutert wird.^[86]

4.2.3 CASSCF

Bei der sog. CASSCF-Methode beschränkt man die Anzahl der möglichen Konfigurationen in der CI-Entwicklung durch eine geschickte Auswahl von Orbitalen und Elektronen. Anregungen sind nur für eine bestimmte Anzahl von Elektronen in einem gewählten „aktiven“ Orbitalfenster zugelassen (Abb 3.3). Dadurch kann erheblich an Rechenzeit eingespart werden. Die übrigen besetzten und unbesetzten Orbitale (aktive Rumpforbitale und inaktive virtuelle Orbitale in Abb. 3.3) und bleiben in der CI-Entwicklung unberücksichtigt. D. h. aus diesen oder in diese Orbitale findet keine Anregung statt. In Abb. 3.3 besteht das aktive CAS-Fenster aus sechs Elektronen und sechs Orbitalen. Das CAS-Fenster wird in der Regel so gewählt, dass diejenigen Orbitale berücksichtigt werden, welche für den zu untersuchenden Sachverhalt ausschlaggebend sind. Für eine Reaktion bei der beispielsweise Bindungen gelöst bzw. gebildet werden, sind die bindenden und antibindenden Orbitale an den betreffenden Bindungen zu berücksichtigen. Nach beendeter CASSCF-Rechnung kann anhand der Besetzungszahlen der Orbitale analysiert werden, ob die Wahl des CAS-Fensters sinnvoll war. Die Besetzungszahlen sollten zwischen ca. 0,02 und 1,98 liegen. Ansonsten kann man davon ausgehen, dass diese Orbitale bei Anregungsprozessen keine ausgeprägte Rolle spielen.^[77, 78, 97, 58]

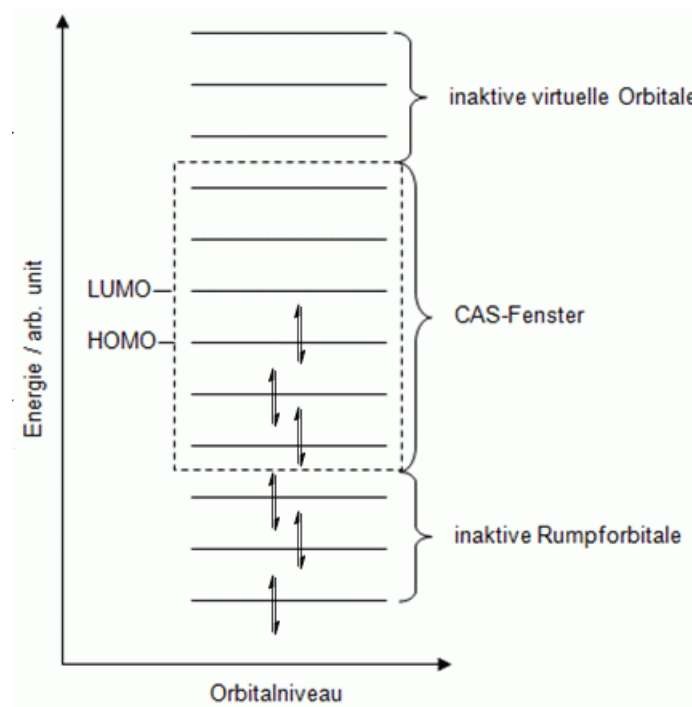


Abbildung 3.3: Orbitalschema für ein CAS-Fenster. arb. unit: arbitrary unit (willkürliche Einheit). HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital. LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

Im CASSCF-Verfahren können ausgewählte Zustände gemittelt betrachtet werden. Dies wird als state-averaged CASSCF (SA-CASSCF) bezeichnet. Dieses Verfahren ist notwendig, um höhere Zustände zu berechnen, die bei single state-Berechnungen ansonsten aufgrund von „root flipping“ nicht hätten erhalten werden können. Die Energien werden anhand der mittleren Energien der jeweils einbezogenen Zustände optimiert. Daraus können sich Probleme ergeben, falls sich ein virtueller Zustand dem betrachteten Zustand nähert. Dadurch kommt es zur Kreuzung der beiden Zustände. Bei Betrachtung eines elektronisch angeregten Zustandes bedeutet dies für einen niedrigeren Zustand einen Anstieg der Energie gegenüber der optimierten Energie. multistate-Methoden wie state-averaged haben gegenüber single state-Methoden den Vorteil, dass gleichzeitig in einer Rechnung mehrere Zustände berechnet werden. State-specific-Methoden werden u. a. in CASPT2-Verfahren verwendet, um Energien bestimmter Zustände als Differenz zu berechnen.^[76, 98]

4.2.4 CASPT2

Mit Hilfe der CASPT2-Methode können auf CASSCF-Niveau ermittelte Energien und Geometrien verbessert werden, indem eine störungstheoretische Betrachtung hinzukommt. Dadurch kommt man der Full-CI-Energie, also der Energie für alle möglichen Konfigurationswechselwirkungen, ein Stück weit näher. Wie für alle störungstheoretische Verfahren, kann es zu sog. „Intruder states“ kommen. D. h., die Störungsenergien und die Energie für die Wellenfunktion nullter Ordnung ähneln sich. Die Intruder states können mittels sog. SHIFT-Techniken abgeschwächt werden. In der vorliegenden Masterarbeit wurde das imaginary shift-Verfahren bei einem Wert von 0,2 verwendet.

4.2.5 QM/MM-Verfahren

Für große Modellsysteme, sprich Makromoleküle oder supramolekulare Einheiten, entsteht die Herausforderung, einen geeigneten Kompromiss zwischen Rechenzeit und dem Nutzen in Form von verwertbaren Resultaten und Erkenntnissen zu finden. Dieser Kompromiss kann mit Hilfe der QM/MM-Methode erreicht werden (Abb 3.4). Dabei wird das zu betrachtende Modell zunächst in zwei Teile aufgeteilt. Der Quantenmechanik- (QM)-Teil bildet den zentralen Abschnitt des Modells, bei dem die reaktive Region beschrieben wird. Diese Region kann einen Chromophor, einen gelösten Stoff oder das aktive Zentrum eines Enzyms. Der Molekülmechanik- (MM)-Teil besteht aus einem Abschnitt, der die Umgebung der reaktiven Region beschreibt. Dazu zählt das gesamte Lösungsmittel, auch wenn es sich in räumlicher Nähe zum aktiven Zentrum befindet, oder die Enzymumgebung, d. h. der Teil, welcher nicht direkt an der Reaktion beteiligt ist. Es stellt sich jedoch nun die Frage, wie die beiden Modellsysteme miteinander verknüpft werden.^[4-5]

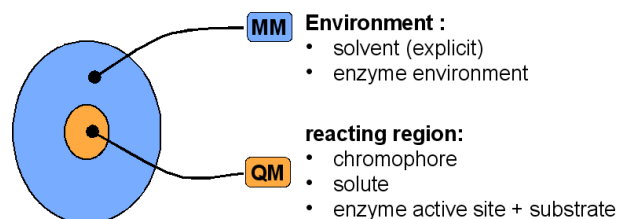


Abbildung 3.4: Unterteilung in QM- und MM-Bereich. Ein QM/MM-Verfahren.^[4-5]

Das Programm COBRAMM beantwortet jene Frage mit der Einführung von drei Ebenen, sog. „Layer“ (Abb. 3.5). Diese lassen sich in „high“- „medium“- und „low“-Layer unterteilen. Der low-Layer beinhaltet alle Atome des Systems, die während der Berechnung fixiert sind und mittels Kraftfelder beschrieben werden. Im medium-Layer befinden sich Atome, die auch über Kraftfeldparameter beschrieben werden und während der Berechnung beweglich sein sollen. Im high-Layer befindet sich der QM-Teil. Dieser wird durch eine Wellenfunktion beschrieben, die durch das Ladungsfeld der umgebenden MM-Atome in den anderen beiden Layern polarisiert wird (electrostatic embedding).^[4-5]

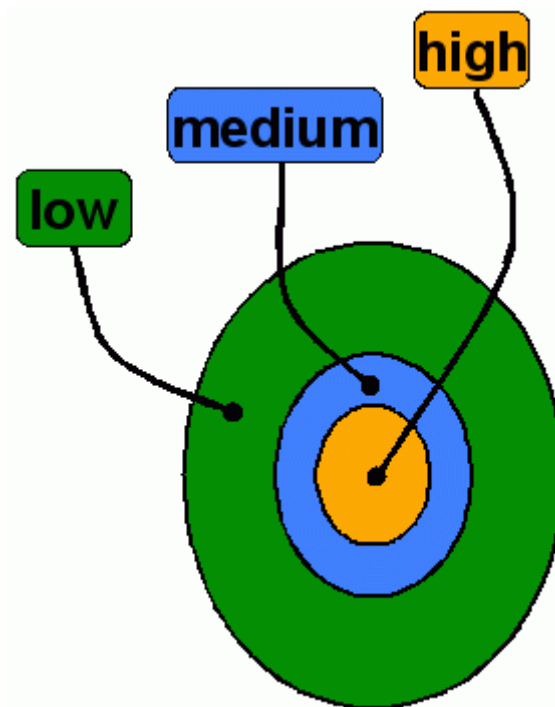


Abbildung 3.5: Skizze zur Beschreibung der drei Ebenen der QM/MM-Methode. Die drei Ebenen („Layer“) werden mit „high“, „medium“ und „low“ bezeichnet.^[4-5]

Wie genau sieht nun die Trennung zwischen QM-Teil und MM-Teil aus? Die Erklärung hierzu liefert Abb. 3.6 Zwischen QM-Teil und MM-Teil verläuft eine Grenze, bei der dort befindliche kovalente Bindungen formal getrennt werden. Das ungesättigte Atom im QM-Teil kann durch eine sättigende Gruppe (hier H) ergänzt werden. Die Methode der Substitution wird auch „atom link“ genannt. Durch den Austausch von C zu H würde H durch M_1 „hyperpolarisiert“ werden.

Um dies zu unerbinden, erhält M_1 die Ladung „0“. Die von M_1 auf „0“ reduzierte Ladung wird stattdessen auf die Atome M_{2_1} , M_{2_2} und M_{2_3} aufgeteilt.^[4-5]

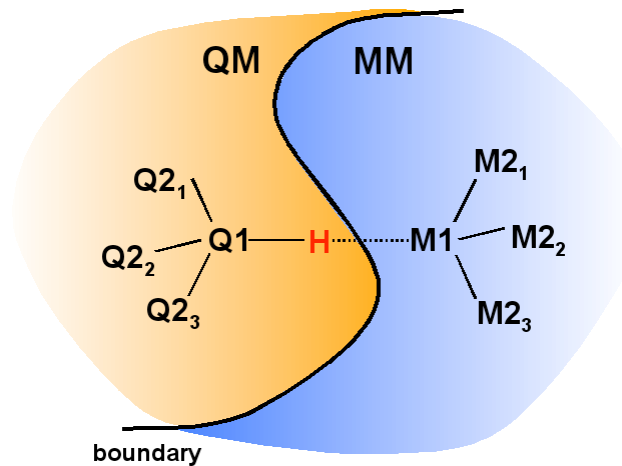


Abbildung 3.6: Skizze zur Beschreibung der Grenze zwischen QM-Teil und MM-Teil. Q_1 , Q_{2_1} , Q_{2_2} und Q_{2_3} definieren Atome im QM-Teil und M_1 , M_{2_1} , M_{2_2} und M_{2_3} stehen für Atome im MM-Teil. Das ungesättigte Atom im QM-Teil wird durch ein H ersetzt.^[4-5]

In (Gl. 3.12) ist die Gesamtenergie in die entsprechenden einzelnen Beiträge aufgeteilt und ihre operative Verknüpfung miteinander dargestellt. Die Gesamtenergie wird aus den folgenden Energietermen zusammengesetzt: Der erste Term steht für die Energie des H-substituierten aktiven Zentrums. Der zweite Term ist die MM-Energie des gesamten Systems. Dazu summiert sich die QM-Energie der elektrostatischen Wechselwirkung explizit zwischen dem H-substituierten QM-System und dem MM-Teil. Damit alle Wechselwirkungsterme nur einmal in der Summe auftauchen, müssen die entsprechenden Anteile der Subsysteme subtrahiert werden. Dies geschieht in Term vier, welcher die elektrostatischen Wechselwirkungen der MM-Atome untereinander beschreibt und in Term fünf, der die MM-Energie des substituierten QM-Systems (model-H) beinhaltet. Wegen dieser Vorgehensweise handelt es sich bei dem vorgestellten Schema um ein sog. Subtraktives QM/MM-Verfahren, im Gegensatz zu z. B. additiven Verfahren, die explizite Kopplungsterme zwischen den QM- und MM-Subsystemen berücksichtigen.^[47]

$$E^{tot} = E_{QM}^{model-H} + E_{MM}^{real} + E_{QM}^{el.model-H/emb} - E_{MM}^{el.model/pod} - E_{MM}^{model-H} \quad (\text{Gl. 3.12})^{[47]}$$

E^{tot} :	Gesamtenergie
$E_{QM}^{model-H}$:	QM-Energie von „model-H“
E_{MM}^{real} :	MM-Energie des gesamten Systems
$E_{QM}^{el.model-H/emb}$:	QM-Energie der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen „model-H“ und „emb“
$E_{MM}^{el.model/pod}$:	MM-Energie der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen „model“ und „pod“
$E_{MM}^{model-H}$:	MM-Energie von „model-H“

Die MM-Gesamtenergie, bestehend aus den in (Gl. 3.14) aufgeführten MM-Termen, kann anschaulicher in (Gl. 3.15) angegeben werden. Hierbei werden die ursprüngliche elektrostatische Umgebung, van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen dem ursprünglichen Modell und der ursprünglichen elektrostatischen Umgebung und Bindungs-, Deformations- und Torsions-Terme aufsummiert.

$$\begin{aligned} E_{MM} &= E_{MM}^{real} - E_{MM}^{el.model/pod} - E_{MM}^{model-H} \\ &= E_{MM}^{pod} + E_{MM}^{VdW.model/pod} + E_{MM}^{bond, bend, tors.model/pod} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 3.13})^{[47]}$$

E_{MM} :	MM-Gesamtenergie
E_{MM}^{pod} :	MM-Energie von „pod“
$E_{MM}^{VdW.model/pod}$:	MM-Energie der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen „model“ und „pod“
$E_{MM}^{bond, bend, tors.model/pod}$:	MM-Energie kovalenter Bindungs-, Deformations- und Torsions-Terme zwischen „model“ und „pod“

5. Durchführung, Ergebnisse und Diskussion

5.1 Verwendete Rechenprogramme

Für die Berechnungen und deren Auswertung wurden folgende Programme benutzt:

Molden5.0:	Erstellung von Startgeometrien und Ausgabe der Geometrien
COBRAMM Version 5.2 beta:	QM/MM-Programm als Koordinator für implementierte Programme
Amber8:	Berechnung des MM-Teils
Gaussian 09, Revision A.02:	Zuweisung des Algorithmus zur Optimierung, Durchführung der Rotation und Ausgabe der Geometrien
MOLPRO Version 2010.1:	Berechnung des QM-Teils
M O L C A S version 6.4:	Berechnung der vertikalen elektronischen Anregungen
VMD Revision 1.93	Ausgabe der Geometrien

5.2 Modellsysteme

5.2.1 *PSB3* – ein minimales Modell für die Retinal-Photoisomerisierung

Das *E-PSB3* ist das kleinste Modellsystem für den Retinalchromophor im Bakteriorhodopsin (Abb. 4.1). Es hat drei Doppelbindungen und wurde in der Literatur vielfach verwendet, um nähere Informationen über den Mechanismus lichtinduzierter Doppelbindungsisomerisierung zu erlangen. [16, 99, 27, 32, 48] In der vorliegenden Masterarbeit wurden die Strukturen der Potentialhyperflächen für S_0 und S_1 entlang zweier Koordinaten bestimmt, die für den Verlauf der Reaktion im Vakuum wichtig sind. Dies sind die Torsion um den zentralen Diederwinkel C2-C3=C4-C5 sowie die Torsion um die entsprechenden Wasserstoffatome H10-C3=C4-H11.

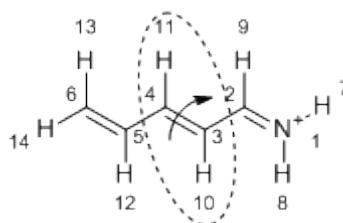
Die letztgenannte Koordinate spielt eine entscheidende Rolle im produktbestimmenden Schritt der Isomerisierung.^[93-96]

5.2.2 Einfluss der hydrogen out-of-plane (HOOP)-Moden

Mit Hilfe von Moleküldynamikberechnungen konnte festgestellt werden, dass die Richtung der Wasserstoffbewegung zum Zeitpunkt des Übergangs entscheidend ist: wenn sich bei der (*E*)-(*Z*)-Isomerisierung die Wasserstoffatome aufeinander zu bewegen, so kommt es bevorzugt zur Bildung des (*Z*)-Produktes, entsprechendes gilt für die Rückreaktion zum (*E*)-Edukt.^[17, 99, 28, 33, 48]

5.2.3 Durchführung für *PSB3*

Zunächst wurden CASSCF(6-6)-Rechnungen mit Zustandsmittelung über S_0 und S_1 gleichgewichtet (state-averaged, SA) durchgeführt, um einen ersten Eindruck über die Potentialhyperflächen zu gewinnen. Bei den Torsionen wurde der für die Photoisomerization von Bakteriorhodopsin entscheidende Diederwinkel von 180° bis 50° für *E-PSB3* bzw. von 0° bis 130° für *Z-PSB3* in 10° -Schritten festgehalten und dazu jeweils ein Scan von -180° in zwölf 10° -Schritten um den entsprechenden H-C=C-H-Diederwinkel Diederwinkel vorgenommen (Abb. 4.1). Anschließend wurden CASPT2-Rechnungen basierend auf den vorangegangenen CASSCF(6-6)-Rechnungen ausgeführt, um ein verbessertes Bild der Potentialhyperflächen zu erhalten.



E-PSB3

Abbildung 4.1: *E-PSB3* . Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigem Scan um H10-C3=C4-H11.^[12]

5.2.4 Potentialhyperflächen für die (E)-(Z)- und (Z)-(E)-Isomerisierung des *E-PSB3*

Abb. 4.2-4.3 zeigen die Potentialhyperflächen von S_0 und S_1 entlang der Wasserstoff- und Kohlenstoff-Torsionskoordinaten für *E-PSB3* nach CASSCF-Rechnung. Die Reaktion beginnt im linken Teil bei $-180^\circ/180^\circ$. Folgt man der gleichmäßigen Torsion entlang beider Koordinaten, (blaue Linie in Abb. 4.2) so nimmt die Energie rasch ab und bei $\approx 90^\circ$ erreicht man einen Punkt, an dem S_0 und S_1 nahezu entartet sind. Die Entartung besteht für Wasserstoff-Diederwinkel von $\approx -150^\circ$ bis $\approx -60^\circ$. D. h., für einen strahlungsfreien Übergang zu S_0 ist die Torsion entlang des Kohlenstoffgerüsts allein nicht ausreichend. Zusätzlich müssen sich auch die Wasserstoffe bewegen (Abb. 4.2- 4.3).

Zu bemerken ist, dass in den CASSCF-Berechnungen die Potentialhyperflächen nicht vollständig entartet sind. Es besteht eine kleine Energielücke zwischen S_0 und S_1 in der Größenordnung von $\approx 1 \times 10^{-1} \text{ eV}$.

Die Berechnung der Potentialhyperflächen von *E-PSB3* für S_0 und S_1 ermöglicht eine grobe Abschätzung, welches der beiden Photoprodukte (*E*) oder (*Z*) nach Passierung der konischen Durchdringung erreicht werden kann. Je nach Wert der Diederwinkel C2-C3=C4-C5 (θ_1) und H10-C3=C4-H11 (θ_2) am Punkt der konischen Durchdringung kommt es zur Isomerisierung des (*Z*)-Produktes ($\theta_1 \wedge \theta_2 < 90^\circ$) oder zur Eduktrückbildung ($\theta_1 \wedge \theta_2 > 90^\circ$) (Abb. 4.1). Für eine genauere Ermittlung muss wegen des starken Einflusses der HOOP-Schwingungen jedoch die Moleküldynamik zu Rate gezogen werden.

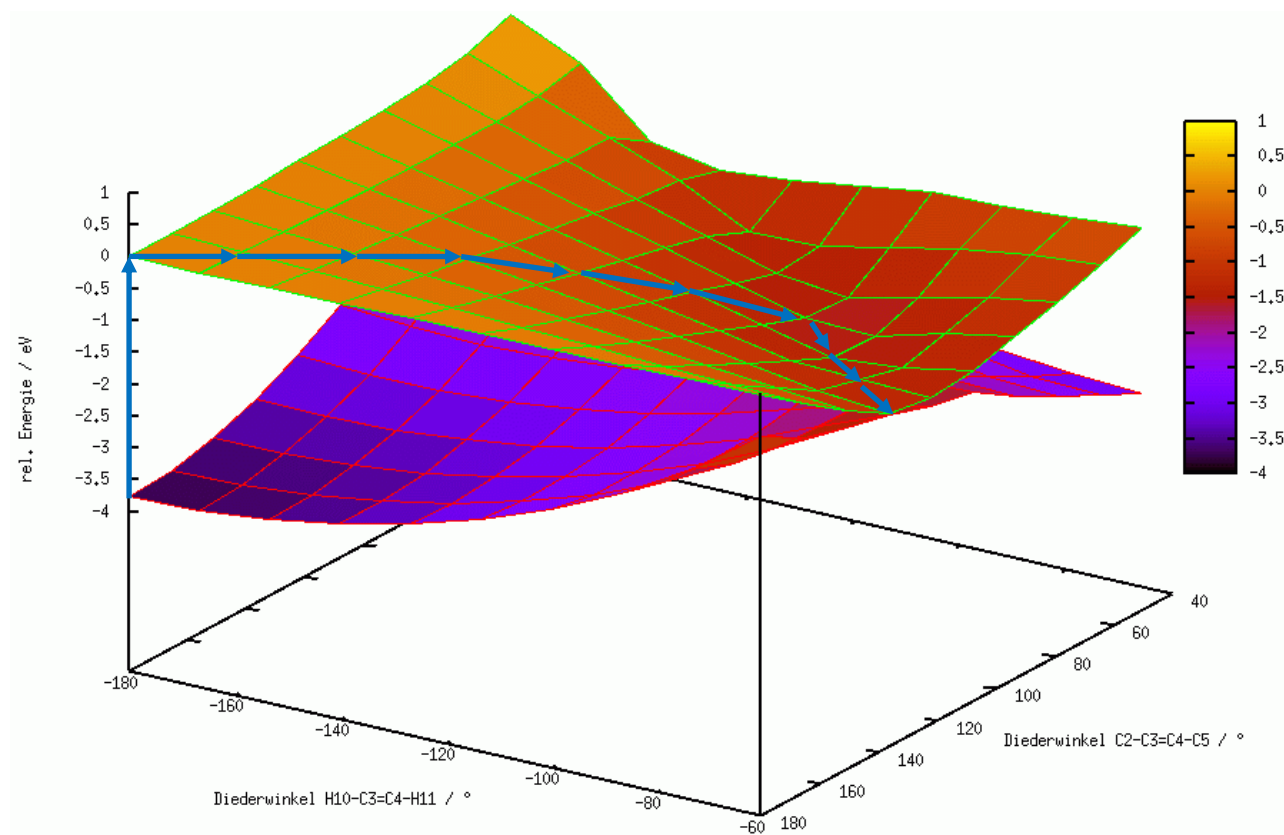


Abbildung 4.2: Potentialhyperflächen von E -PSB3 für S_0 und S_1 (CASSCF). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Vorderansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.

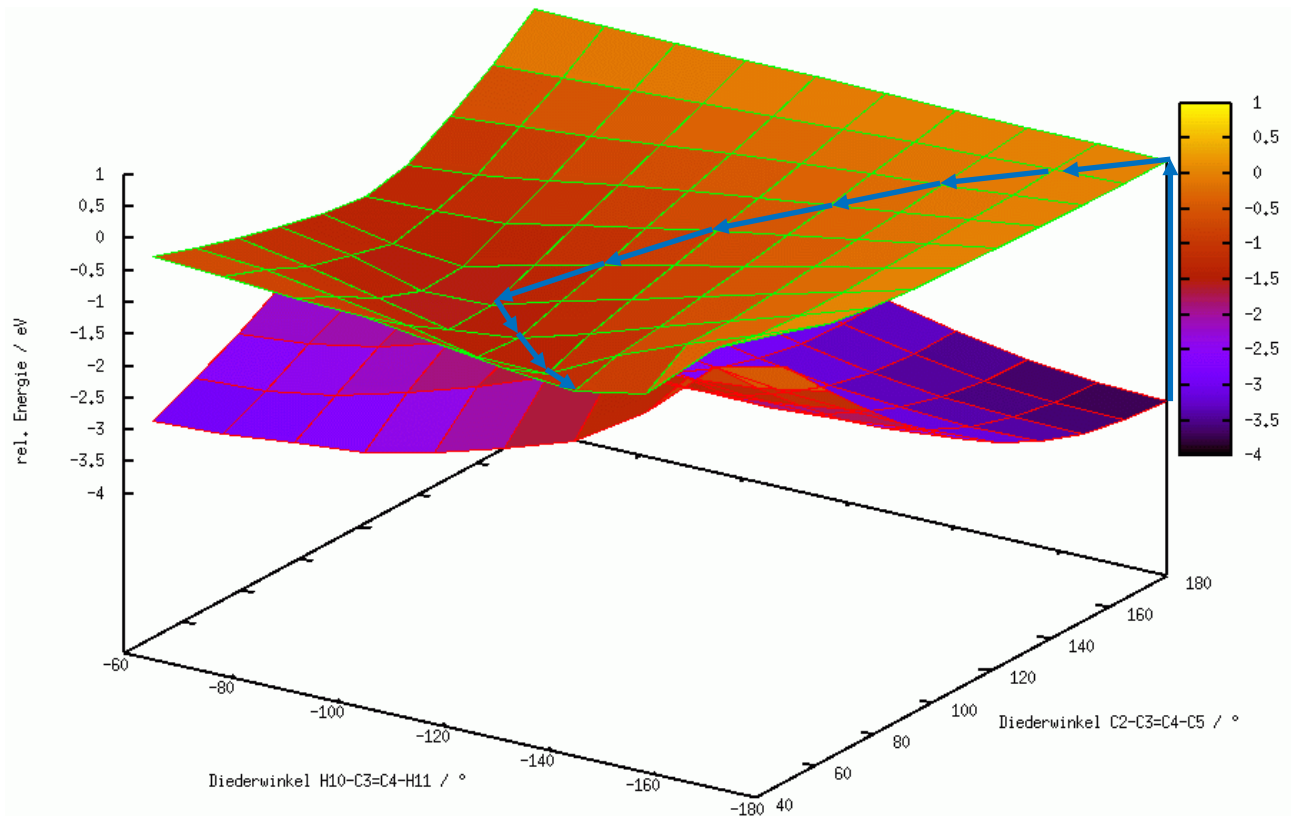


Abbildung 4.3: Potentialhyperflächen von *E*-PSB3 für S_0 und S_1 (CASSCF). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Rückansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.

Das *Z*-PSB3 ist das kleinste Modellsystem für die photochemische (*Z*)-(*E*)-Reaktion des Retinalchromophors im Sehprotein Rhodopsin (Abb. 4.4). Für dieses System wurden ebenfalls für S_0 und S_1 Potentialhyperflächen entlang der beiden für die Photoreaktion entscheidenden Koordinaten erstellt.

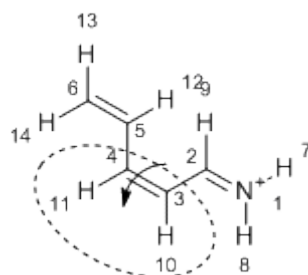
*ZPSB3*

Abbildung 4.4: *Z-PSB3* . Torsion um $C2-C3=C4-C5$ mit gleichzeitigem Scan um $H10-C3=C4-H11$.^[11]

Abb. 4.5-4.6 zeigen die entsprechenden Potentialhyperflächen von S_0 und S_1 entlang der Wasserstoff- und Kohlenstoff-Torsionskoordinaten für *Z-PSB3* nach CASSCF-Rechnung. Die Reaktion beginnt hier im linken Teil bei $0^\circ/0^\circ$, d. h. dem Franck-Condon-Punkt über dem (*Z*)-Minimum. Entlang der gleichmäßigen Torsion beider Koordinaten (blaue Linie in Abb. 4.5) nimmt die Energie wie bei *E-PSB3* rasch ab und bei $\approx 90^\circ$ wird ebenfalls ein Punkt erreicht, an dem S_0 und S_1 nahezu entartet sind. Die Entartung besteht für Wasserstoff-Diederwinkel von $\approx 30^\circ$ bis $\approx 120^\circ$. Auch hier ist für einen strahlungsfreien Übergang zu S_0 die Torsion entlang des Kohlenstoffgerüsts allein nicht ausreichend. Die Wasserstoffe müssen ebenfalls bewegt werden (Abb. 4.5-4.6). Da sowohl die (*E*)-(*Z*)- als auch die (*Z*)-(*E*)-Isomerisierung von den gleichen Potentialhyperflächen beschrieben werden, erhält man den fehlenden Ausschnitt der Potentialhyperflächen von *E-PSB3* bis zum Bereich der konischen Durchdringung. Danach überschneiden sich die beiden Ausschnitte.

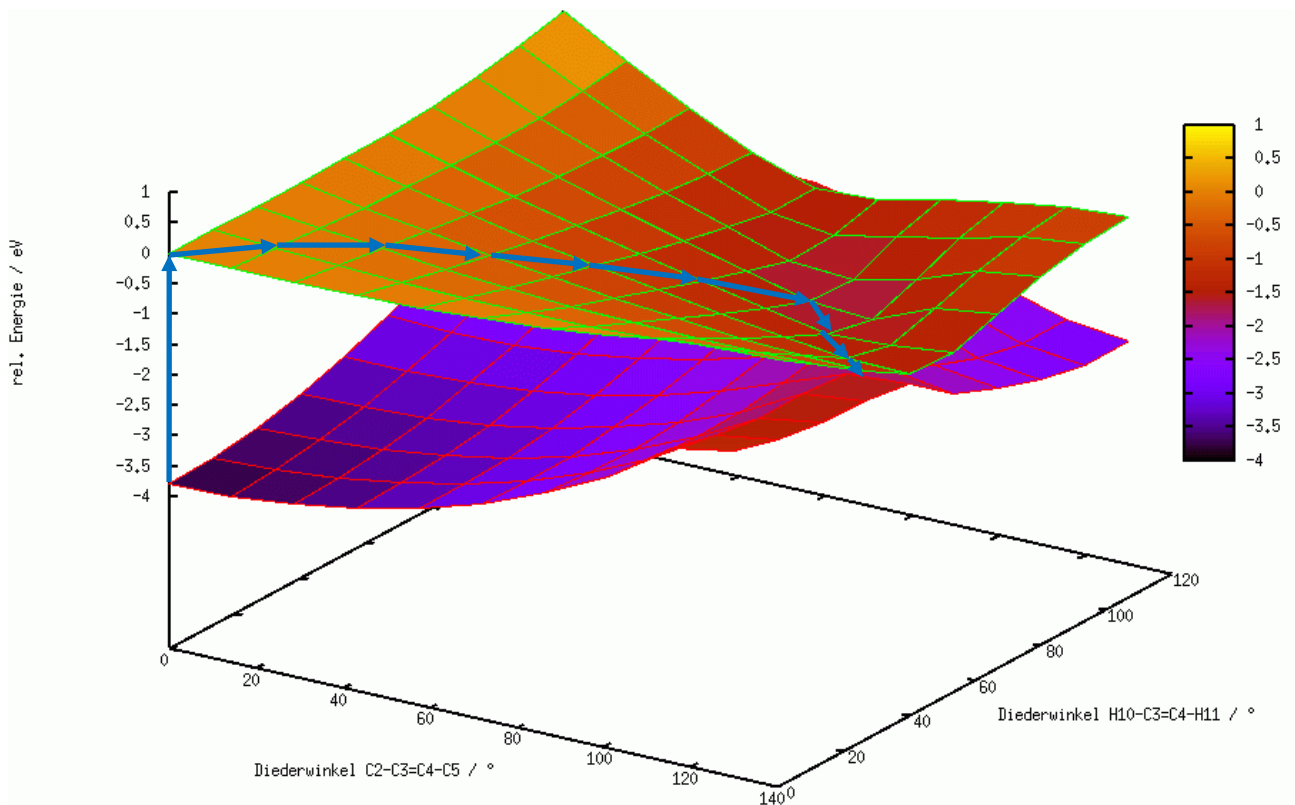


Abbildung 4.5: Potentialhyperflächen von Z-PSB3 für S_0 und S_1 (CASSCF). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Rückansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.

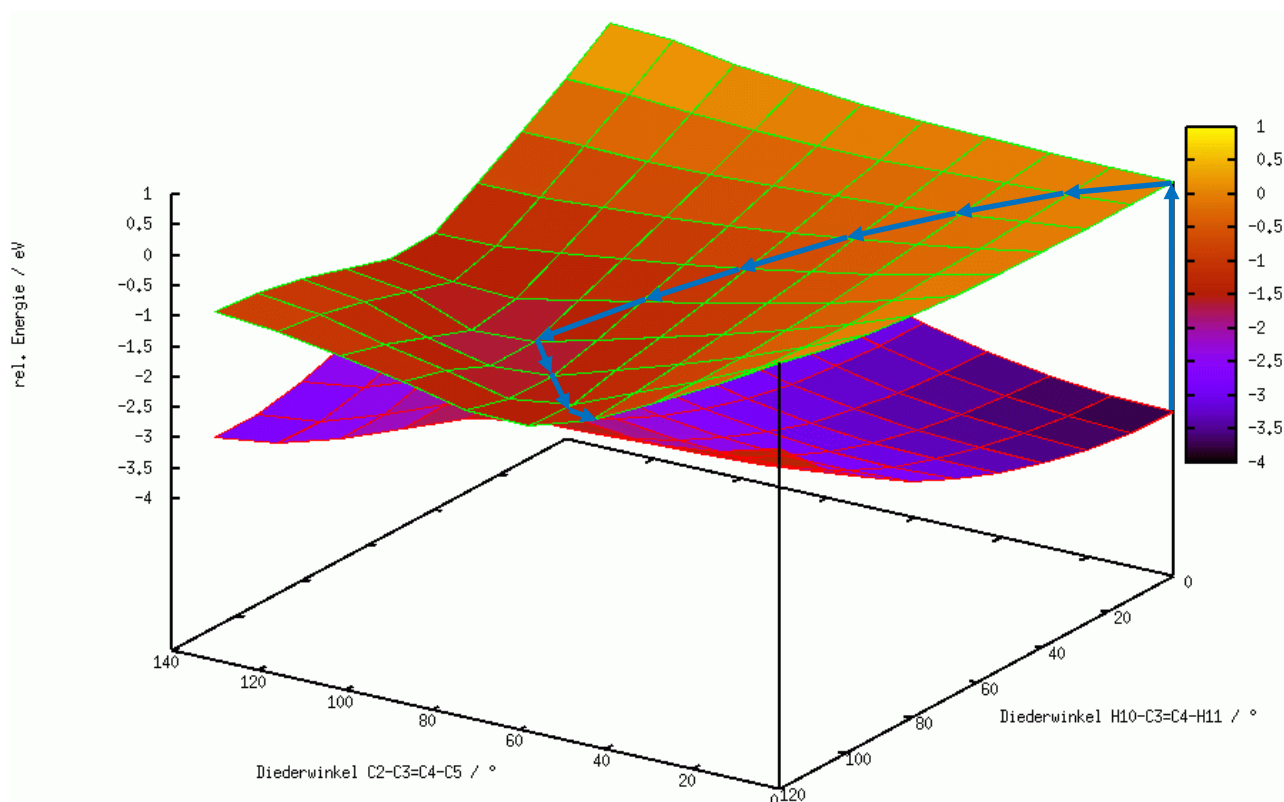


Abbildung 4.6: Potentialhyperflächen von Z-PSB3 für S_0 und S_1 (CASSCF). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Rückansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.

Genauere Information erhält man durch eine störungstheoretische Behandlung im Rahmen der CASPT2-Methode. Diese liefert eine dynamische Korrelation und wurde für beide Modelle durchgeführt. Tatsächlich lässt sich auf diesen berechneten Potentialhyperflächen eine Energieentartung beobachten (siehe Abb. 4.7-4.8).

Abb. 4.7-4.8 zeigen die entsprechenden Potentialhyperflächen von S_0 und S_1 für *E-PSB3* nach CASPT2-Rechnung. Entlang der gleichmäßigen Torsion beider Koordinaten (blaue Linie in Abb. 4.7) nimmt die Energie wie bei der entsprechenden CASSCF-Rechnung rasch ab und bei $\approx 90^\circ$ wird ein Punkt erreicht, an dem S_0 und S_1 entartet sind. Die Entartung besteht für Wasserstoff-Diederwinkel von $\approx -150^\circ$ bis $\approx -60^\circ$ (Abb. 4.7-4.8).

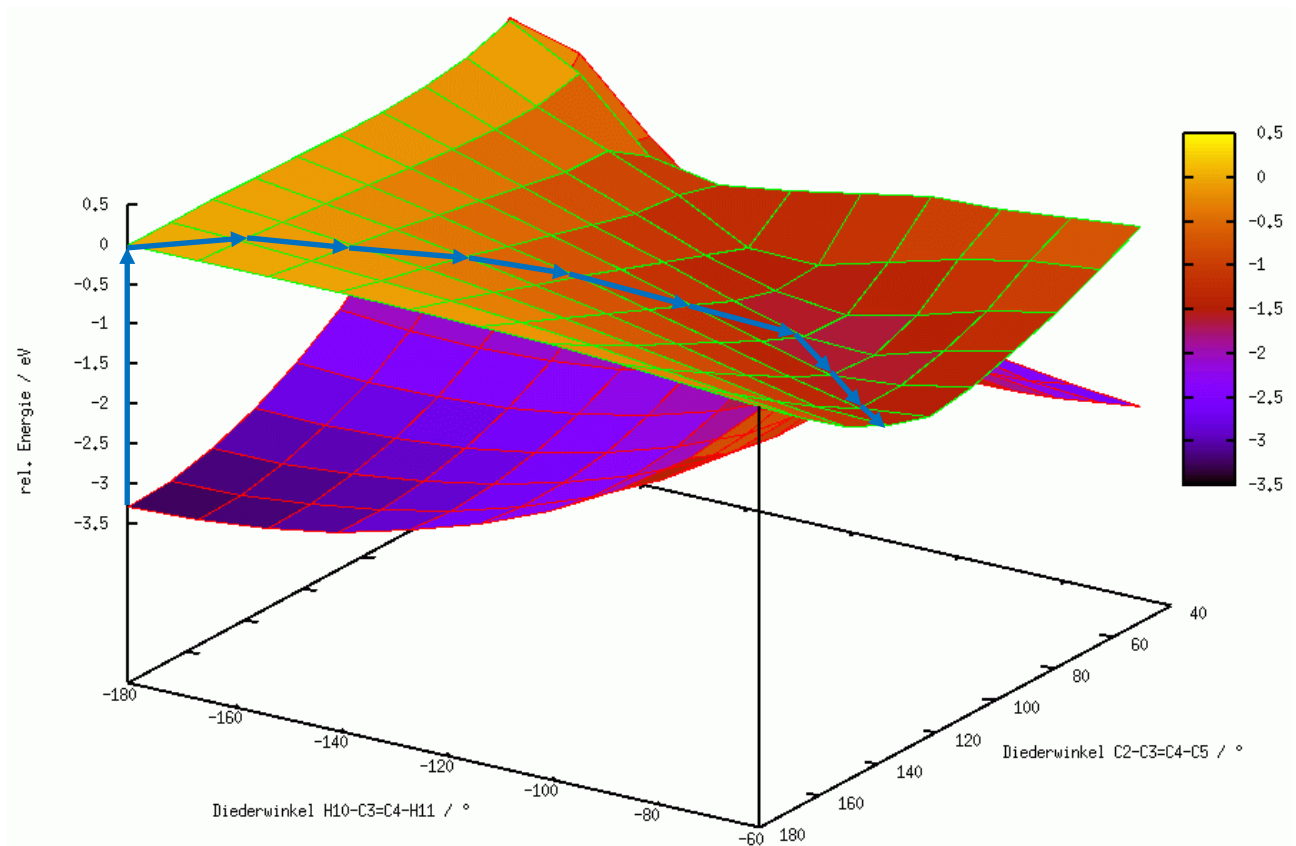


Abbildung 4.7: Potentialhyperflächen von E -PSB3 für S_0 und S_1 (CASPT2). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Vorderansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.

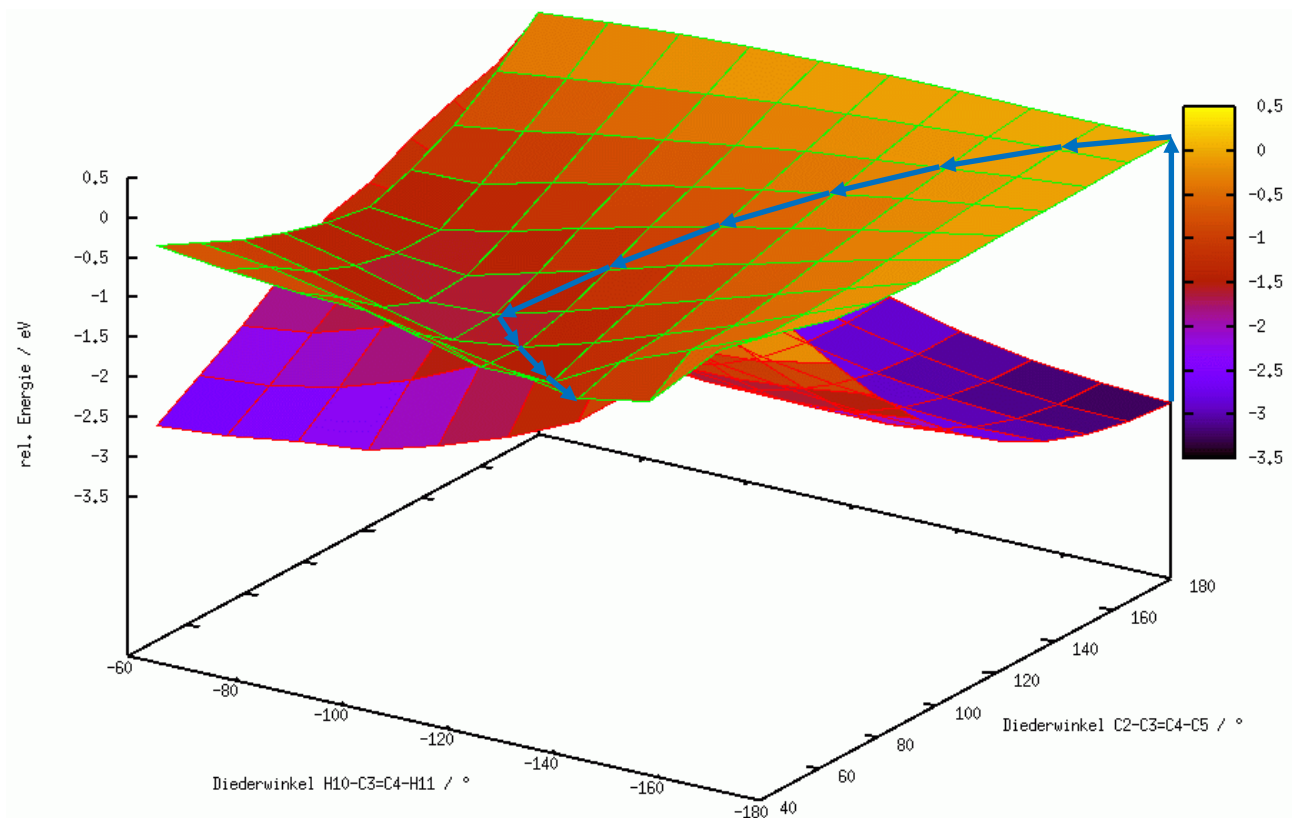


Abbildung 4.8: Potentialhyperflächen von *E*-PSB3 für S_0 und S_1 (CASPT2). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Rückansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.

Die Abb. 4.9-4.10 zeigen die Potentialhyperflächen von S_0 und S_1 für *Z*-PSB3 nach CASPT2-Rechnung. Der Verlauf ist ähnlich der der Flächen nach CASPT2-Rechnung von *E*-PSB3.

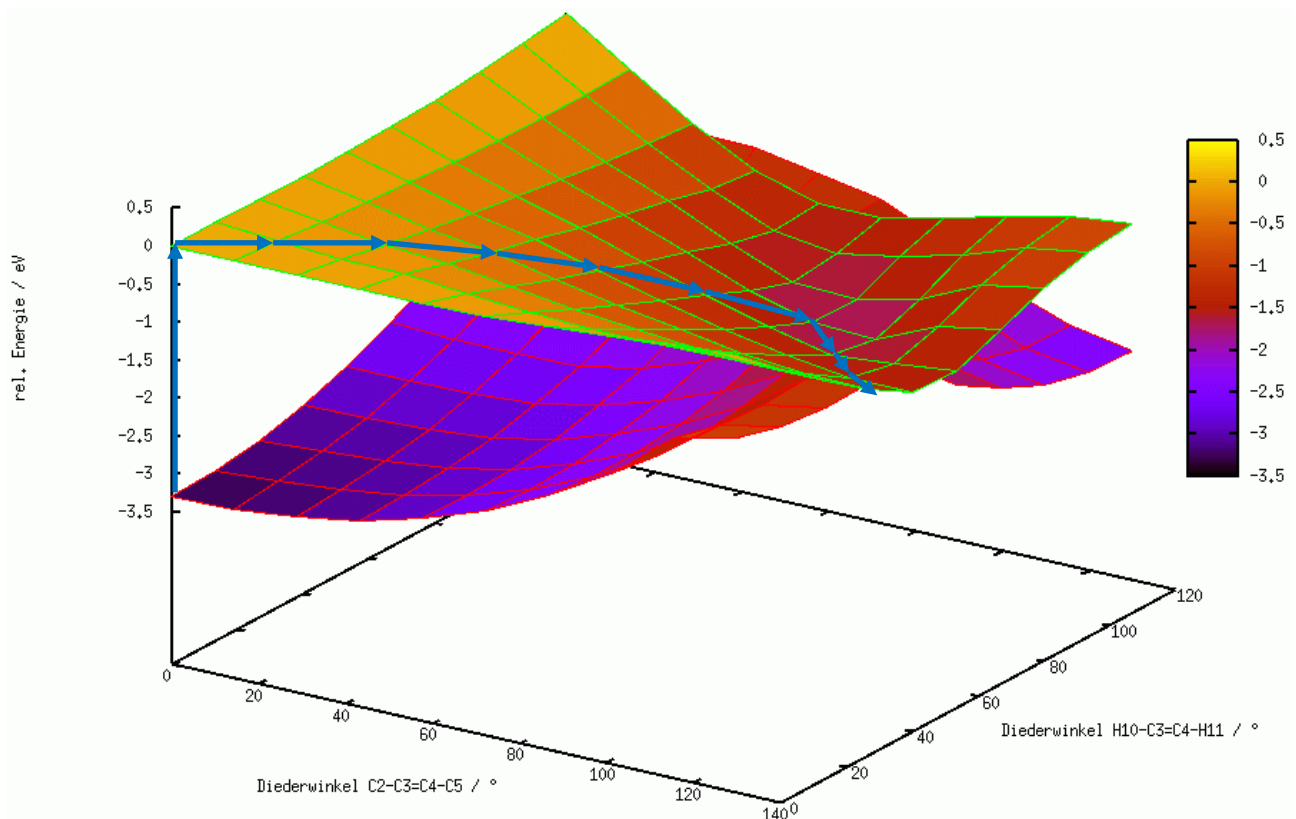


Abbildung 4.9: Potentialhyperflächen von *Z-PSB3* für S_0 und S_1 (CASPT2). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Vorderansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.

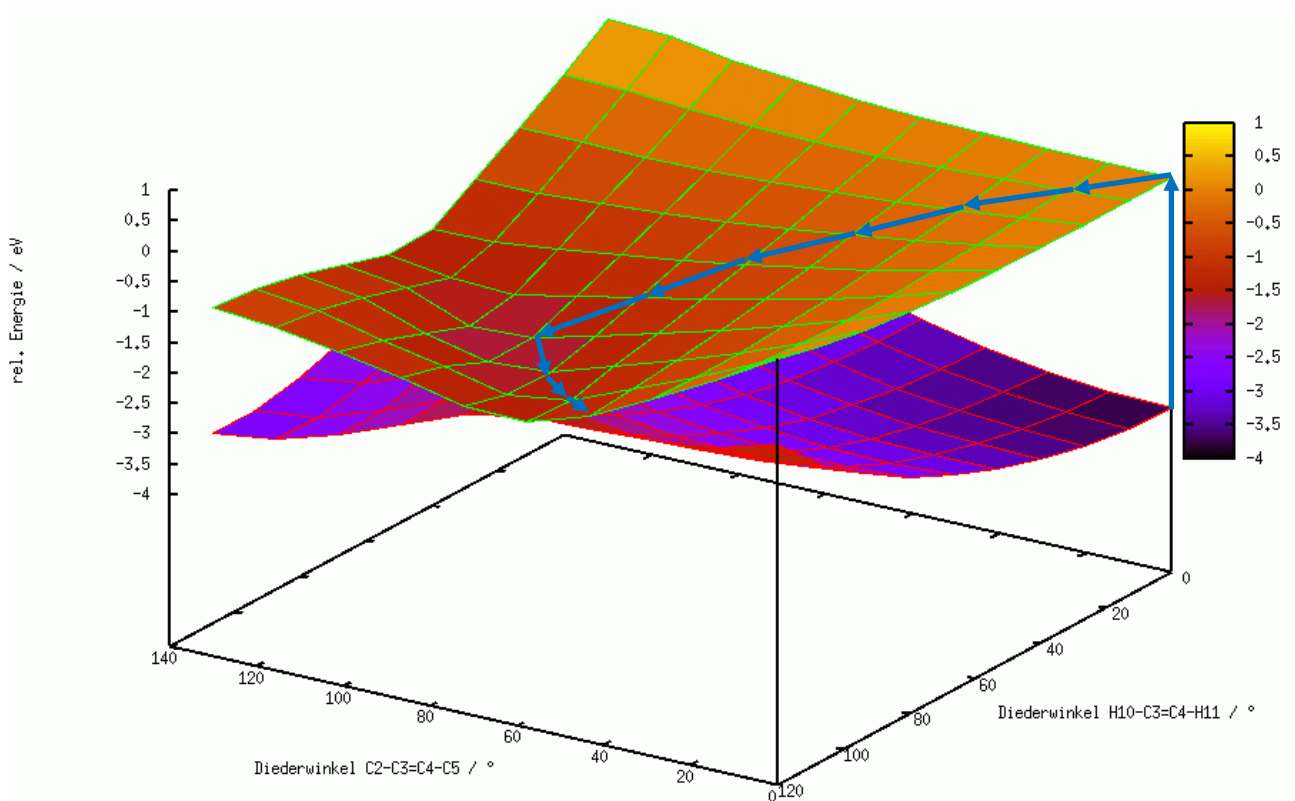


Abbildung 4.10: Potentialhyperflächen von *Z-PSB3* für S_0 und S_1 (CASPT2). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Rückansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.

Aus den berechneten Potentialhyperflächen von *PSB3* gewinnt man die Erkenntnis, dass der Wasserstoff-Diederwinkel entscheidend für das Erreichen des Durchdringungsraumes ist. Bewegt man sich nur entlang der Kohlenstoff-Torsion, erreicht man diesen Raum nicht.

Die Gestalt der berechneten Potentialhyperflächen auf CASPT2-Niveau stimmt mit den CASSCF-Flächen überein, so dass eine qualitative Beschreibung auf CASSCF-Level gewährleistet ist. Moleküldynamikberechnungen können somit durchgeführt werden.

5.3 Erweiterung des Systems – *N-Me-PSB6* im Vakuum

Nachdem die Potentialhyperflächen der beiden *PSB3*-Isomere miteinander verglichen worden sind, kann das Chromophorsystem erweitert werden. Der erweiterte Chromophor mit sechs Doppelbindungen wird in Abb. 4.11 gezeigt. In diesem System kann bei einer Isomerisierungsreaktion um mehrere Doppelbindungen rotiert werden. Bei den verschiedenen Torsionsmöglichkeiten gilt zu beachten, dass es einen Unterschied gibt, ob der Chromophor frei oder in der Proteinumgebung vorliegt. Im Rahmen dieser Masterarbeit wird zunächst geprüft, ob der freie Chromophor nach Lichtanregung die Drehung um die mittlere Bindung oder der benachbarten Bindung favorisiert, die auch im Bakteriorhodopsin zur Isomerisierung führt (Abb. 4.11). Anschließend wird die gleiche Berechnung für den Chromophor in der Proteinumgebung durchgeführt (s. Kapitel 4.4.5). In Abb. 4.12 ist das S_1 -Energieprofil entlang der Torsionskoordinaten der *PSB6*-Modelle im ersten angeregten Singulett-Zustand aufgetragen.

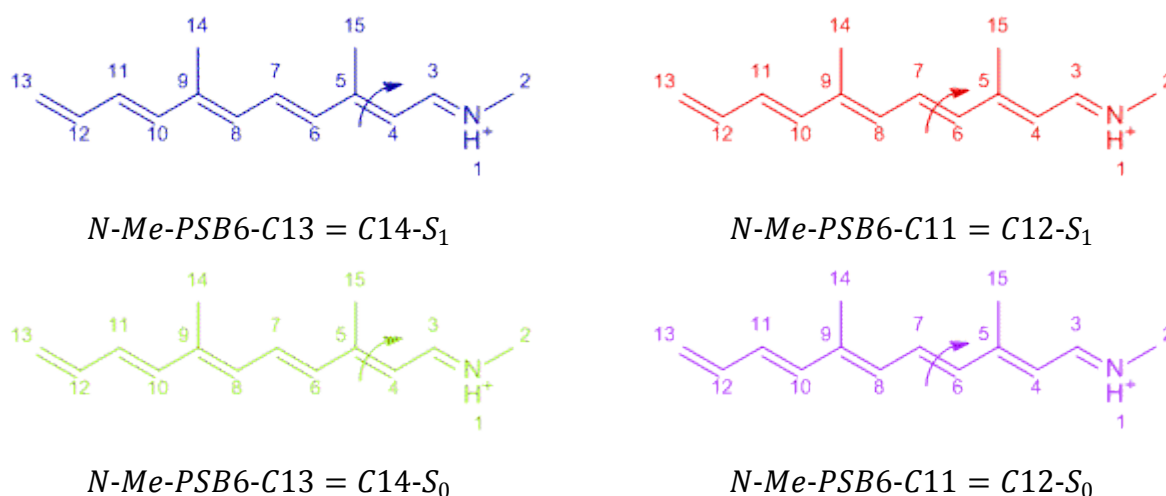


Abbildung 4.11: *N-Me-PSB6*. Torsionen sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Die ersten beiden Spezies sind mit den Farben des ersten elektronisch angeregten Singulett-Zustandes und die letzten beiden Spezies mit den Farben des elektronischen Grundzustandes versehen.^[12]

5.3.1 Durchführung für *N-Me-PSB6*

Für dieses System wurden CASSCF(12-12)-Rechnungen durchgeführt. Die Zustände S_0 und S_1 wurden gemittelt betrachtet (state-averaged, 1:1). Die Torsionen wurden von 180° bis 100° gewählt. Dabei wurde der entsprechende Diederwinkel in 10° -Schritten festgehalten und die restlichen Koordinaten frei im S_1 -Zustand optimiert.

5.3.2 Energieprofil für *N-Me-PSB6*

Bei der Torsion um den Diederwinkel C3-C4=C5-C6 steigt die Energie bis $\approx 140^\circ$ an. Bei $\approx 130^\circ$ wird ein lokales Minimum erreicht. Ab $\approx 120^\circ$ fällt die Energie kontinuierlich ab. Die Torsion um den Diederwinkel C5-C6=C7-C8 zeigt einen Energieanstieg bis $\approx 150^\circ$. Danach erfolgt ein deutlicher Energieabfall. Das Modell bei Torsion um den zentralen Diederwinkel muss gegenüber der Torsion um den benachbarten Diederwinkel eine leicht höhere Energiebarriere überwinden. Daraus ergibt sich, dass die Torsion um den Diederwinkel C5-C6=C7-C8 gegenüber der Rotation um den Diederwinkel C3-C4=C5-C6 bei jeweiligem Drehen von 180° bis 100° bevorzugt ist.

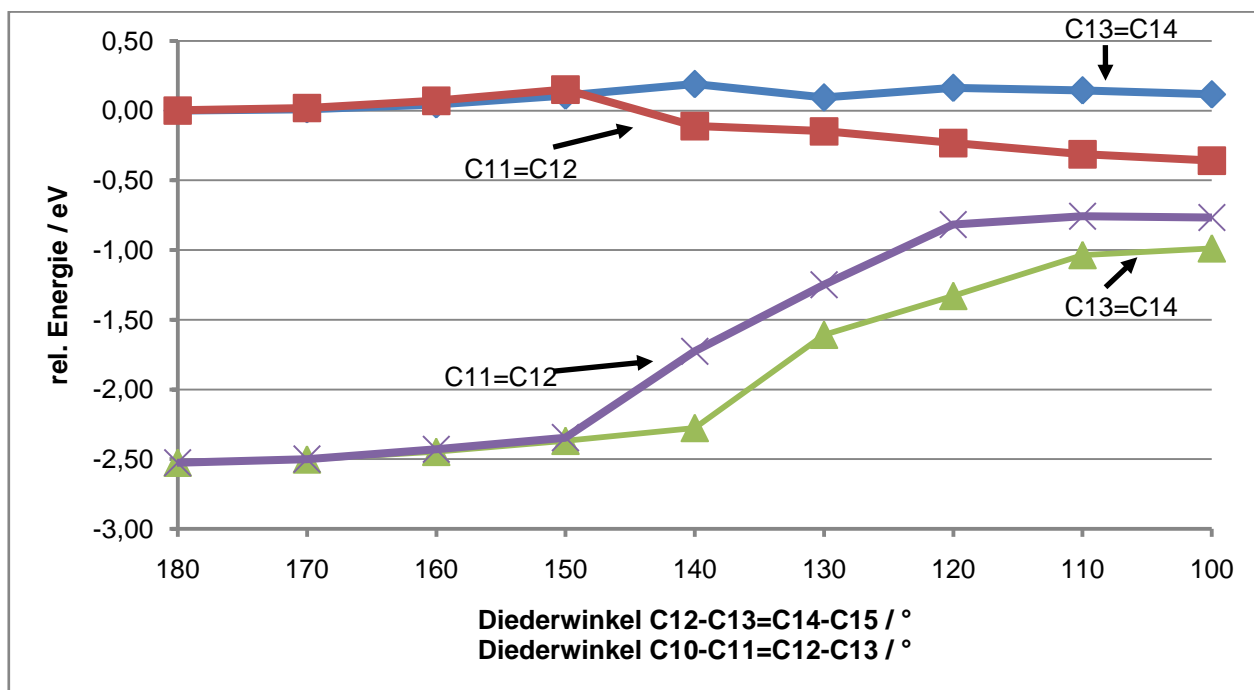


Abbildung 4.12: Energieprofil von *N-Me-PSB6* während Torsion um Diederwinkel C12-C13=C14-C15 bzw. C10-C11=C12-C13. Die rel. Energien beziehen sich auf den ersten elektronisch angeregten Zustand des Chromophors, bei dem um den Diederwinkel C3-C4=C5-C6 gedreht wird.

5.4 Photoisomerisierung von Retinal in bR

In diesem Abschnitt werden optimierte Geometrien von von *bR* in S_0 , S_1 und S_2 , spektroskopische Eigenschaften dieser Zustände sowie der Verlauf des Energieprofils für den S_1 - und den S_2 -Zustand diskutiert.

5.4.1 Optimierte Geometrien von *bR* in S_0 , S_1 und S_2

Für die Beschreibung von Modellen sind optimierte Geometrien unerlässlich. Daher wurden für das Modell *bR* die Zustände S_0 , S_1 und S_2 optimiert und miteinander verglichen. Außerdem dienen die Ergebnisse von Altoè, et al., 2010 als Referenz für das Modell *bR* im elektronischen Grundzustand.

Die Optimierungen erfolgten bei festgehaltenem Proteingerüst mit COBRAMM unter Benutzung des Amber-ff99SBildn-Kraftfeldes (Lindorff-Larsen, K., Piana, S., Palmo, K., Maragakis, P., Klepeis, J. L., Dror, R. O., and Shaw, D. E., 2010) und CASSCF mit 12 π -Orbitalen und 12 Elektronen für den QM-Teil. Dieser bestand aus dem Retinalchromophor und einer CH_2 -Einheit des Lysins, die entsprechend mit Wasserstoff als Link-Atom abgesättigt wurde. Beweglich waren der Retinalchromophor, drei Methyleinheiten des Lysins und das der Schiffbase benachbarte Wassermolekül. Die Grundzustandsgeometrie wurde mit single state-CASSCF optimiert, für die S_1 - und S_2 -Geometrien wurden zustandsgemittelte Wellenfunktionen mit zwei bzw. drei gleichgewichteten Zuständen berechnet.^[60]

5.4.2 Ergebnisse von bR in S_0 , S_1 und S_2

In Abb. 4.13 ist die optimierte S_0 -Geometrie von bR wiedergegeben. Die alternierenden C-C- und C=C entsprechend weitestgehend den in der Literatur zu findenden Werten von 1,54 Å bzw. 1,33 Å. Die Bindungslängen weichen kaum (höchstens um 0,02 Å) vom Referenzmodell ab. Die beiden äußeren Diederwinkel des Modells bR $C5=C6-C7=C8$ und $C15=N21-C22-C23$ weisen erhöhte Abweichungen zwischen 7° und 9° gegenüber den inneren Diederwinkeln auf. Diese weichen höchstens um 5° ab. Die Bindungslängen wechseln die Alternierung von S_0 nach S_1 . Dies wird in Abb. 4.16 noch deutlicher hervorgehoben. Von S_1 nach S_2 wechselt die Bindungsalternanz erneut. Die Wasserstoffbrückenbindungen aller Zustände weisen auf moderate, hauptsächlich elektrostatische Wasserstoffbrückenbindungen hin.^[3, 96, 83]

Die Wellenfunktionen der Gleichgewichtsgeometrien in den angeregten Zuständen wiesen starke Mischungen in der Zusammensetzung auf. So hat die Geometrie, die formal auf S_1 optimiert wurde, in diesem Zustand starken Doppelanregungscharakter ($\approx 25\%$), sowie Einfach-Anregungen HOMO-1/LUMO und HOMO/LUMO+1 (jeweils $\approx 19\%$ bzw. $\approx 15\%$) (Abb. 4.14). Die S_2 -Geometrie hat im S_2 -Zustand eher HOMO/LUMO-Charakter, jedoch auch gemischt mit einem großen Anteil der Grundzustandskonfiguration ($\approx 22\%$) (Abb. 4.15). Dies erschwert eine eindeutige Charakterisierung der Zustände und Deutung der mit CASPT2 berechneten Spektren.

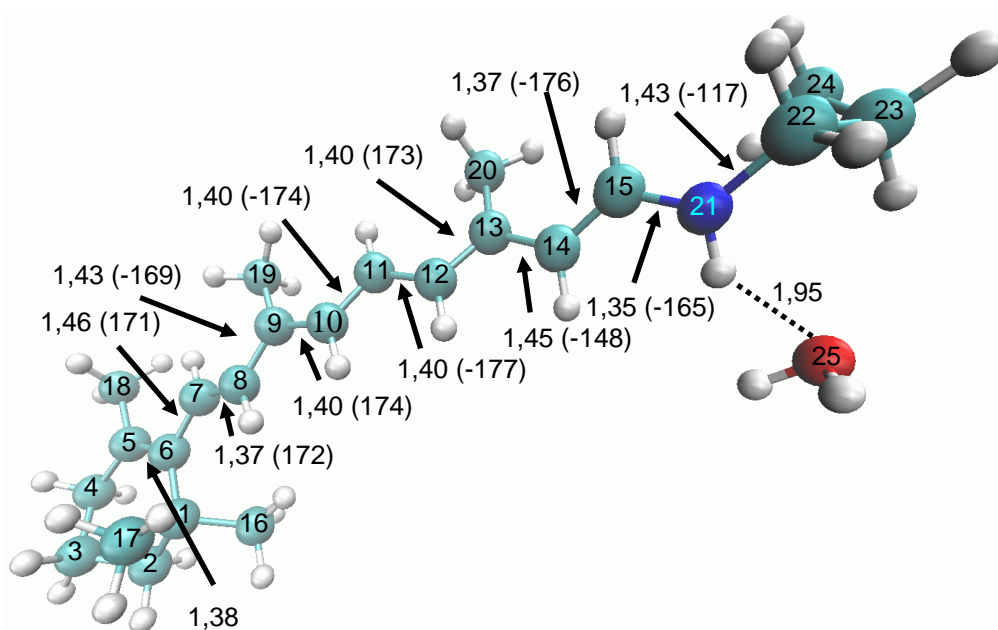


Abbildung 4.15: Optimierte S_2 -Geometrie von *bR*. Werte sind in Å ($^\circ$) angegeben.

Die Bindungsalternanz innerhalb des Chromophors ist ein Indikator für die Delokalisation des π -Elektronensystems. Dadurch lassen sich hypsochrome bzw. bathochrome Verschiebungen einzelner Zustände bzw. verschiedener Modelle abschätzen. In dieser Masterarbeit wurden für das Modell *bR* die ersten drei Singulett-Zustände miteinander verglichen.

In Abb.4.16 ist die Bindungsalternanz des Chromophors in den Zuständen S_0 , S_1 und S_2 zu erkennen. Für den elektronischen Grundzustand erhält man kurze Doppelbindungen und lange Einfachbindungen. Im ersten angeregten Zustand ist die Bindungsalternanz im Gegensatz zum elektronischen Grundzustand umgekehrt. Allerdings ist die Alternanz nicht mehr so stark wie noch im elektronischen Grundzustand. Für den S_2 -Zustand lässt sich feststellen, dass dieser im Verhältnis zu S_0 eine schwächere Alternanz aufweist. Dadurch ist das π -Elektronensystem etwas stärker delokalisiert als dies für S_0 der Fall ist. Die Alternanz ist größtenteils gleich, tauscht jedoch ab der C13=C14-Bindung. Außerdem sind die Bindungslängen von C9 bis C13 bei 1,40 Å exakt gleich. Dies weist auf ein stark delokalisiertes π -Elektronensystem innerhalb der Bindungen C9-C13 hin.

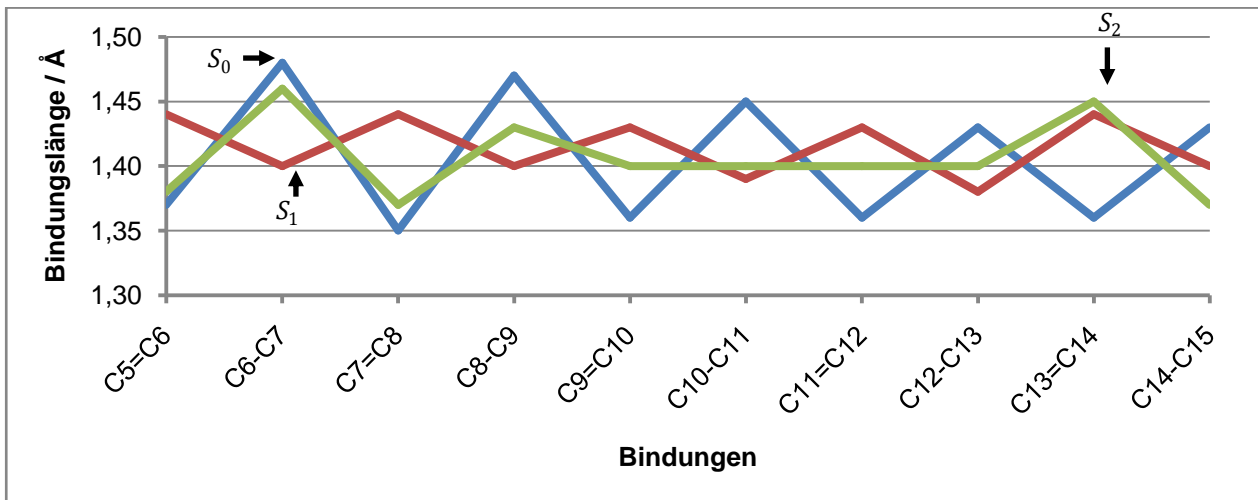


Abbildung 4.16: Bindungsalternanz des Chromophors von *bR* in den Zuständen S_0 , S_1 und S_2 . Bindungen beginnen bei der Doppelbindung im β -Iononring und enden bei der Einfachbindung vor der C=N.

In Abb. 4.17 ist die Alternanz der Diederwinkel des Chromophors von *bR* in den Zuständen S_0 , S_1 und S_2 dargestellt. Dabei ist die Alternanz als Abweichung als Betrag von 180° angegeben. Auffällig ist die große Abweichung des Diederwinkels C12-C13=C14-C15 in allen Zuständen. Dabei ist die Abweichung von S_0 bis S_2 aufsteigend. Die stärkere Verdrillung von S_2 gegenüber den beiden anderen Zuständen S_0 und S_1 bedeutet eine Abnahme der Delokalisation des π -Elektronensystems an dieser Stelle und würde dadurch zu einer hypsochromen Verschiebung führen.

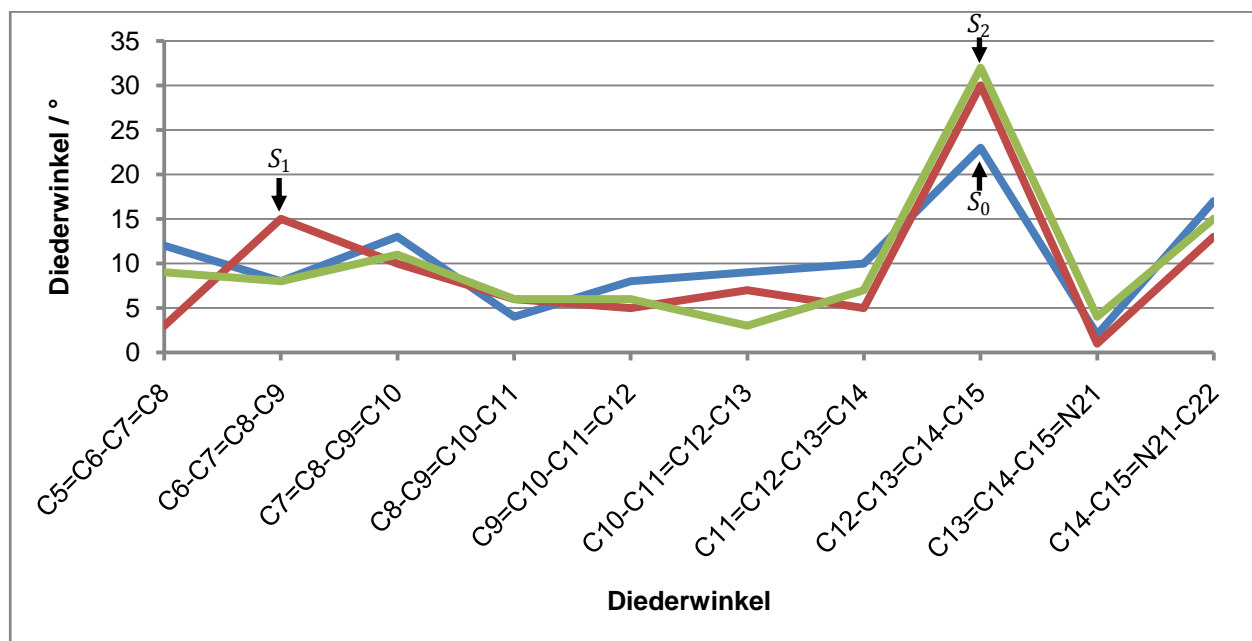


Abbildung 4.17: Diederwinkel des Chromophors von bR in den Zuständen S_0 , S_1 und S_2 . Diederwinkel beginnen zwischen der ersten Einfachbindung nach dem β -Iononring und enden zwischen der C=N.

5.4.3 Spektroskopische Eigenschaften von *bR* in S_0 , S_1 und S_2

Die vertikalen elektronischen Anregungen wurden mit CASSCF/CASPT2 mit five-roots single state- (SS) und darauf aufbauendem multistate-Verfahren (MS) berechnet. Zu bemerken ist, dass die Reihenfolge der Zustände stark von der verwendeten Methode abhängt. Zudem zeigen sich starke Mischungen der Konfigurationen zeigen sich bei den optimierten Geometrien der elektronisch angeregten Zustände. In der CASSCF-Beschreibung mit fünf Zuständen haben die vier angeregten Zustände der S_1 -Geometrie stark gemischten Charakter ohne eindeutige Präferenz. Gleiches gilt auch für die mit CASPT2 berechneten Zustände. Die S_2 -Geometrie zeigt ähnliche Eigenschaften. S_3 wird hier in CASSCF maßgeblich durch den HOMO/LUMO-Übergang bestimmt, während die anderen angeregten Zustände auch starke Mischungen aufweisen. Dieses Bild ändert sich nicht wesentlich in CASPT2, bis auf dass die HOMO/LUMO-Anregung nun in S_2 auftaucht.

Abb. 4.18 stellt die vertikalen elektronischen Anregungen der optimierten Struktur von bR im elektronischen Grundzustand dar ($bR-S_0$). Die CASPT2-SS-Rechnung ergibt eine vertikale Anregungsenergie von (3,04 eV) (entsprechend einer Absorptionswellenlänge von $\lambda = 408 \text{ nm}$ für einen $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang, welcher weit vom experimentell bestimmten Wert von $\lambda = 568 \text{ nm}$ liegt. Der CASPT2-SS $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang resultiert in einem Absorptionsmaximum von $\lambda = 400 \text{ nm}$ (3,10 eV). Die beiden Übergänge liegen somit nicht weit voneinander entfernt. Die CASPT2-MS-Rechnungen ergeben ein Absorptionsmaximum von $\lambda = 497 \text{ nm}$ für einen $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang und $\lambda = 317 \text{ nm}$ für einen $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang. Die Differenz zwischen den beiden berechneten $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergängen beträgt $\Delta E = 1,42 \text{ eV}$. Damit haben die CASPT2-MS-Rechnungen einen großen Einfluss in der Bestimmung der korrekten Übergänge von bR_{568} im Franck-Condon-Bereich. Die Oszillatorstärke des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs beträgt $f = 1,188$, der $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang kommt auf $f = 0,140$ und ist somit dunkel. Die erhaltenen Ergebnisse der CASPT2-MS-Rechnungen unterscheiden sich von den Ergebnissen von Altoè, et al., **2010**. Der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang wurde in der vorliegenden Masterarbeit zu 497 nm bestimmt, während Altoè, et al., **2010** mit einem Wert von 533 nm näher am experimentellen Wert liegen. Die Oszillatorstärke beträgt dort jedoch nur $f = 0,411$.

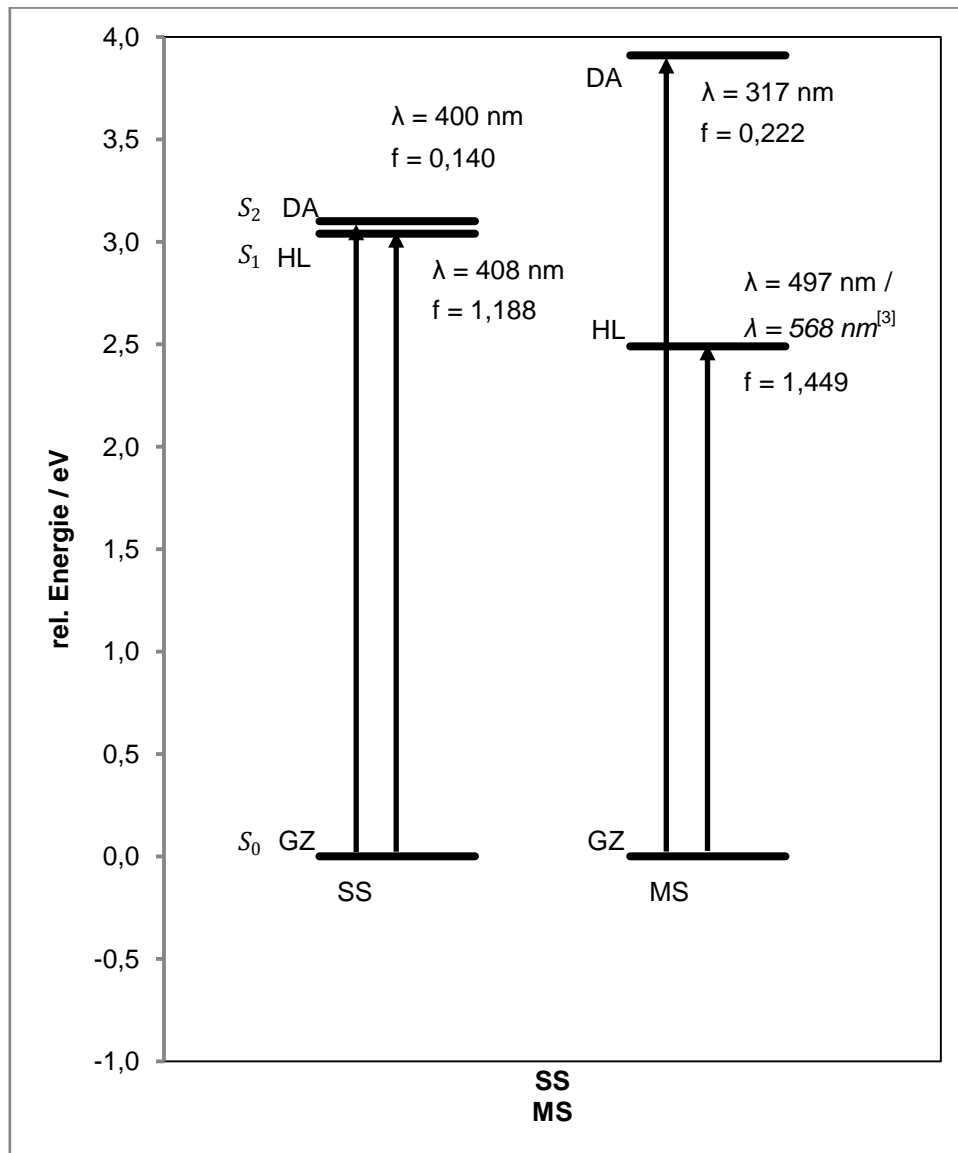


Abbildung 4.18: Vertikale elektronische Anregungen von $bR-S_0$. Die Rechnungen basieren auf einer im elektronischen Grundzustand optimierten Geometrie. Linke Seite: SS-CASPT2, rechte Seite: MS-CASPT2. Die führenden Konfigurationen sind auf der linken Seite der Zustände angegeben. GZ: elektronischer Grundzustand, HL: HOMO/LUMO, DA: Doppelanregung. Absorptionsmaxima und Oszillatorstärken befinden sich an entsprechender Stelle. In kursiv ist das experimentelle Absorptionsmaximum für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang angegeben.^[3]

Das in Abb. 4.18 beschriebene Absorptionsmaximum von $bR-S_0$ weicht stark vom experimentell bestimmten Wert ab und ist daher für die Beschreibung von bR im Grundzustand ungeeignet. Die vorgeschlagene H-Substitution könnte dazu beitragen, einen näher am experimentellen Absorptionsmaximum liegenden Wert zu erhalten.

In Abb. 4.19 sind die vertikalen Übergänge der optimierten S_1 -Struktur aufgeführt. Hierbei ergibt sich für die SS-CASPT2-Rechnung ein Absorptionsmaximum $\lambda = 516 \text{ nm}$ für den $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang, wobei für die korrespondierende MS-CASPT2-Rechnung ein Wert von $\lambda = 554 \text{ nm}$ erreicht wird, welcher energetisch tiefer liegt. Die Veränderung der Energie von SS-CASPT2 zu MS-CASPT2 ist nicht so signifikant wie die von $bR-S_0$, aber immer noch klar ersichtlich. Für die mit CASSCF berechneten Oszillatorstärken kann beobachtet werden, dass der Übergang von S_1 sowohl nach S_0 als auch nach S_2 praktisch nicht existent ist. Verglichen mit den Beobachtungen aus den vertikalen elektronischen Anregungen von $bR-S_0$ wechseln die mit CASSCF bestimmten führenden Konfigurationen für S_1 and S_2 entsprechend zu HOMO/LUMO-Doppelanregung und HOMO-2/LUMO. Beide Zustände besitzen gemischte führende Konfigurationen: S_1 weist zusätzliche HOMO-1/LUMO- und HOMO/LUMO+1-Anregung, und S_2 zusätzliche HOMO-1/HOMO- und LUMO/LUMO+2-Anregung auf.

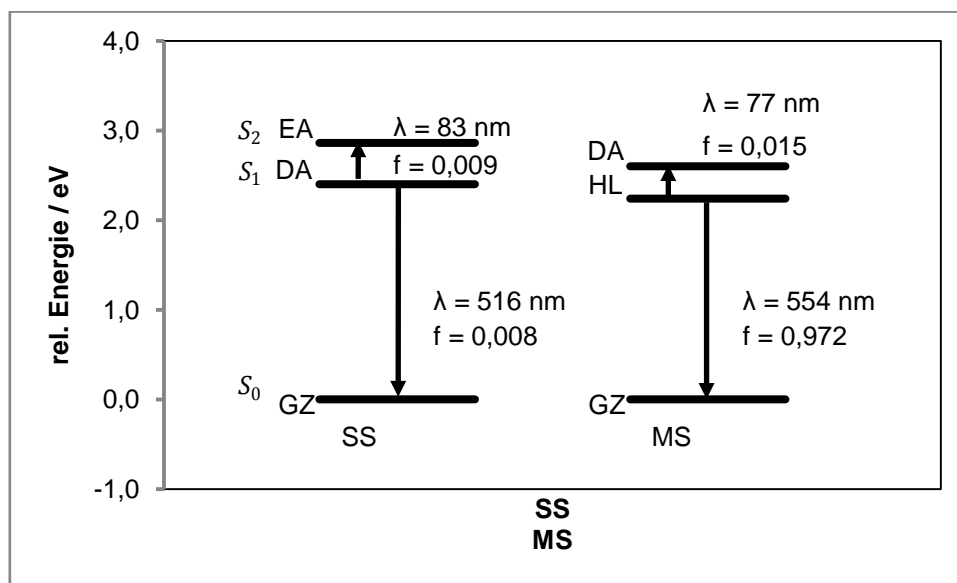


Abbildung 4.19: Vertikale elektronische Anregungen von $bR-S_1-SA2$. Die Rechnungen basieren auf einer im elektronischen Grundzustand optimierten Geometrie. Linke Seite: SS-CASPT2, rechte Seite: MS-CASPT2. Die führenden Konfigurationen sind auf der linken Seite der Zustände angegeben. GZ: elektronischer Grundzustand, DA: Doppelanregung, EA: Einzelanregung, HL: HOMO/LUMO. Absorptionsmaxima und Oszillatorstärken befinden sich an entsprechender Stelle.

Als Fazit aus den in Abb. 4.19 diskutierten Ergebnissen lässt sich festhalten, dass im Vergleich zu $bR-S_0$ in $bR-S_1-SA2$ für die mit CASSCF bestimmten Übergänge nahezu keine Absorptionen bzw. Emissionen stattfinden.

Abb. 4.20 zeigt die Verhältnisse für die S_2 -Geometrie ($bR-S_2-SA3$). Der vertikale elektronische Übergang von $S_1 \rightarrow S_0$ berechnet mit SS-CASPT2 ergibt eine Energie von $2,21 \text{ eV}$, was einer Wellenlänge von $\lambda = 559 \text{ nm}$. Dieser Übergang ist energetisch kleiner als der entsprechende Übergang für die Rechnungen von $bR-S_0$ ($\Delta E = 0,82 \text{ eV}$). Die Übergänge sind deutlich wahrscheinlicher als die Übergänge von $bR-S_1-SA2$.

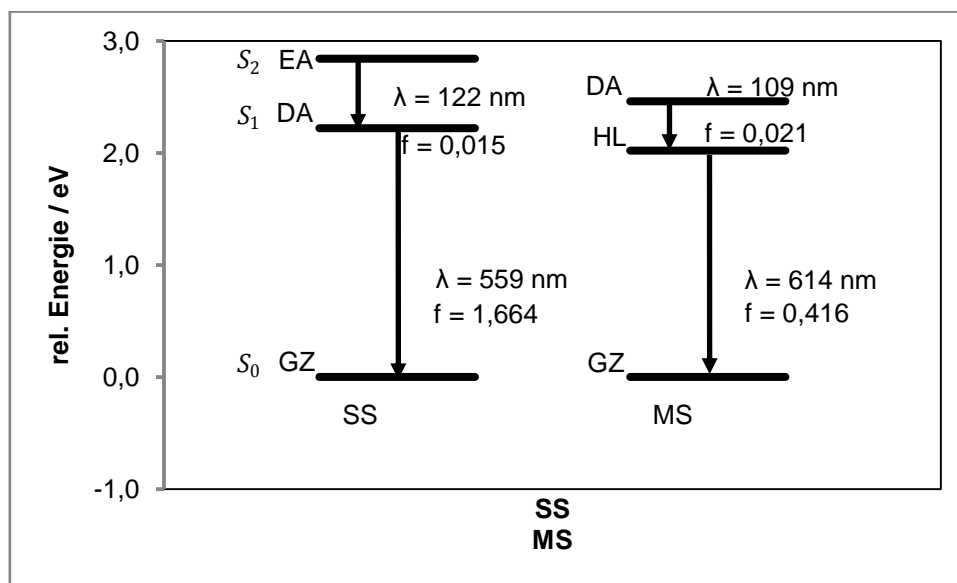


Abbildung 4.20: Vertikale elektronische Anregungen von *bR-S₂-SA3*. Die Rechnungen basieren auf einer im elektronischen Grundzustand optimierten Geometrie. Linke Seite: SS-CASPT2, rechte Seite: MS-CASPT2. Die führenden Konfigurationen sind auf der linken Seite der Zustände angegeben. GZ: elektronischer Grundzustand, DA: Doppelanregung, EA: Einzelanregung, HL: HOMO/LUMO. Absorptionsmaxima und Oszillatorstärken befinden sich an entsprechender Stelle.

Zu beachten ist, dass durch die starken Mischungen der Konfigurationen in den Geometrien der angeregten Zustände die berechneten vertikalen elektroneischen Übergangsenergien zumindest zu hinterfragen sind. Eine aufwendigere genauere Betrachtung mit noch mehr Zuständen bzw. alternativen Verfahren erscheint sinnvoll.

5.4.4 Reaktionspfade von *bR* in *S₁* und *S₂*

Für das Modell *bR* wurden Torsionen um den Diederwinkel C12-C13=C14-C15 durchgeführt und Energieprofile zu erhalten. Dadurch kann festgestellt werden, ob die Zustände während der Torsion entarten und eine konische Durchdringung möglich ist.

In Abb. 4.21-4.22 sind die S_1 -Geometrie und die S_2 -Geometrie von *bR* aufgezeigt. Die S_1 -Geometrie wurde unter Verwendung von state-averaged der Zustände S_0 und S_1 in 5°-Schritten um den Diederwinkel C12-C13=C14-C15 in 5°-Intervallen verdreht. Für die S_2 -Geometrie wurde eine state-averaged der Zustände S_0 , S_1 und S_2 bei gleichen Torsionseinstellungen vorgenommen.

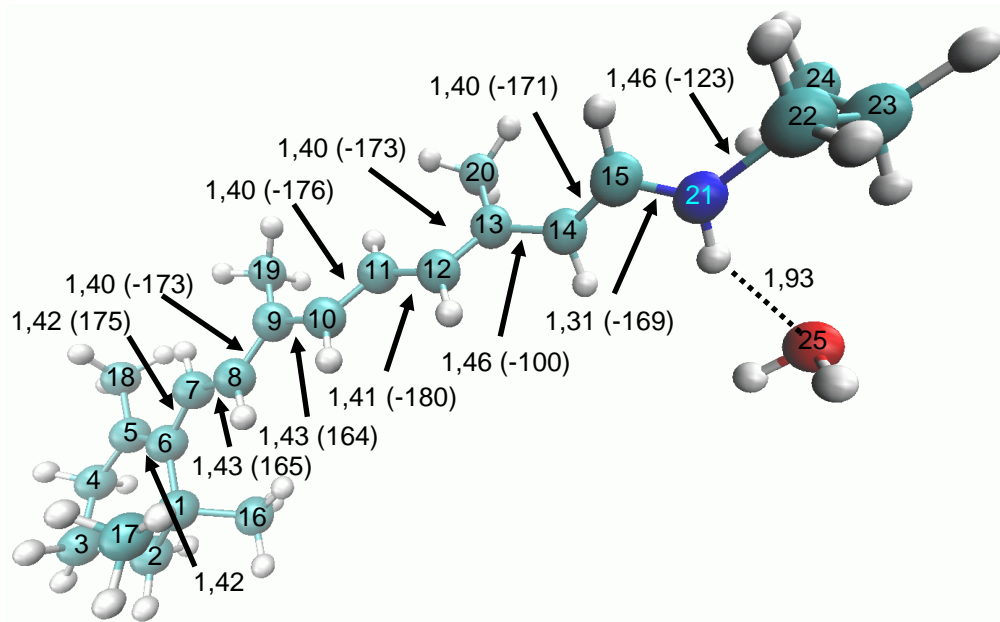


Abbildung 4.21: S_1 -Geometrie von *bR* nach einer Torsion um den Diederwinkel C12-C13=C14-C15 bei -100° . Werte sind in Å ($^\circ$) angegeben.

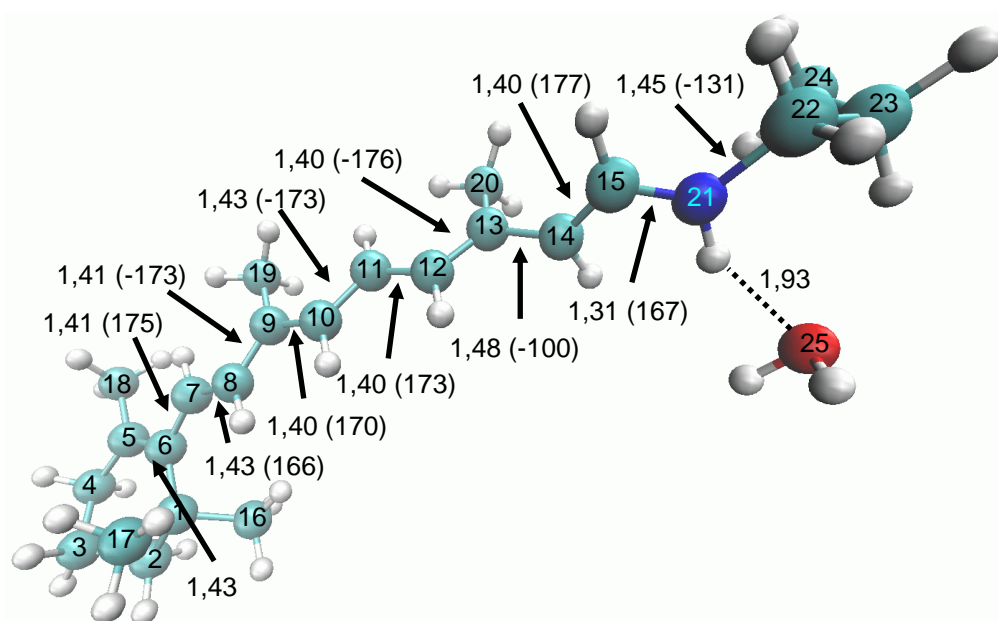


Abbildung 4.22: S_2 -Geometrie von bR nach einer Torsion um den Diederwinkel C12-C13=C14-C15 bei -100° . Werte sind in Å ($^\circ$) angegeben.

Die erhaltenen CASSCF-Energien für das Energieprofil von S_1 können mit denen von Altoè, et al. **2010** verglichen werden, um einen Eindruck über die verschiedene Protonierung zu bekommen.

Die Rechnungen wurden mit two-roots state-averaged für S_1 -optimierte Geometrien und mit three-roots state-averaged für S_2 -optimierte Geometrien unter Verwendung eines CASSCF(10-10)-Fensters durchgeführt.

Abb. 4.23 zeigt die Energieprofile von S_1 für die Torsion entlang der C13=C14-Bindung im S_1 -Zustand. Tatsächlich lässt sich der Energiepfad für S_1 nahezu mit dem von Altoè, et al., **2010** erhaltenen Pfad zur Deckung bringen. Im S_0 -Zustand liegt ein qualitativ ähnlicher Verlauf vor.

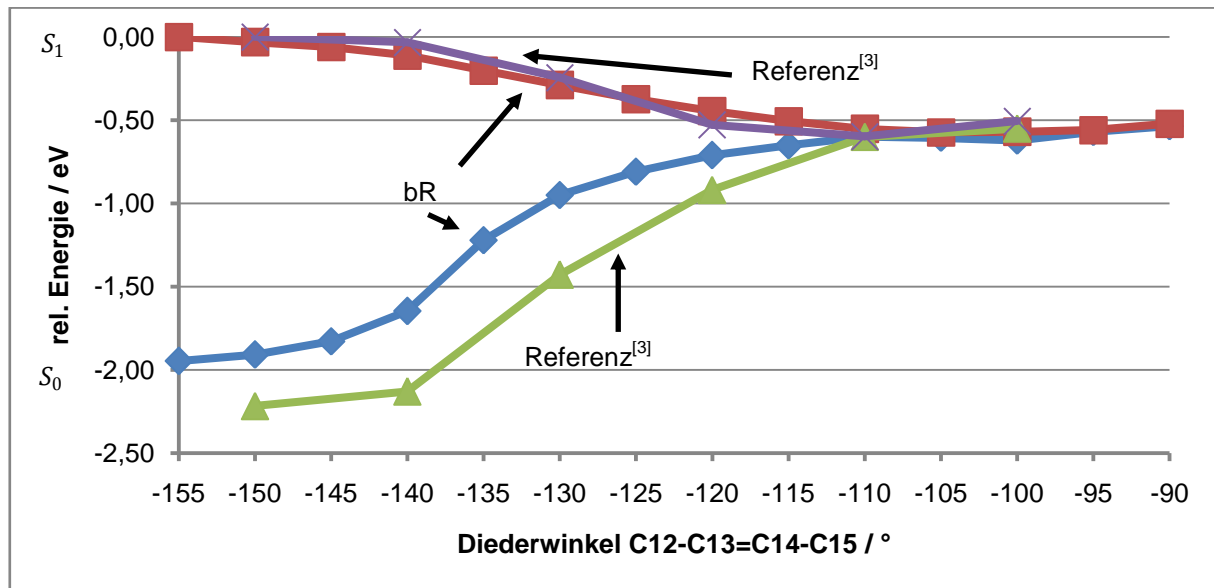


Abbildung 4.23: Energieprofile von *bR* im Vergleich zu Altoè, et al., **2010** während Torsion um C13=C14 für den elektronischen Grundzustand und den ersten angeregten Singulett-Zustand. Die rel. Energien beziehen sich auf den ersten elektronisch angeregten Singulett-Zustand des Chromophors, bei dem um C13=C14 gedreht wird.^[3]

Die Torsion um den gleichen Winkel im zweiten angeregten Singulett-Zustandes zeigt kaum eine Veränderung in der S_2 -Energie (Abb 4.24). Lediglich der S_0 - und der S_1 -Zustand nähern sich ab $\approx 130^\circ$ einander. Es kommt jedoch zu keinem Zeitpunkt zu einer Entartung der Zustände.

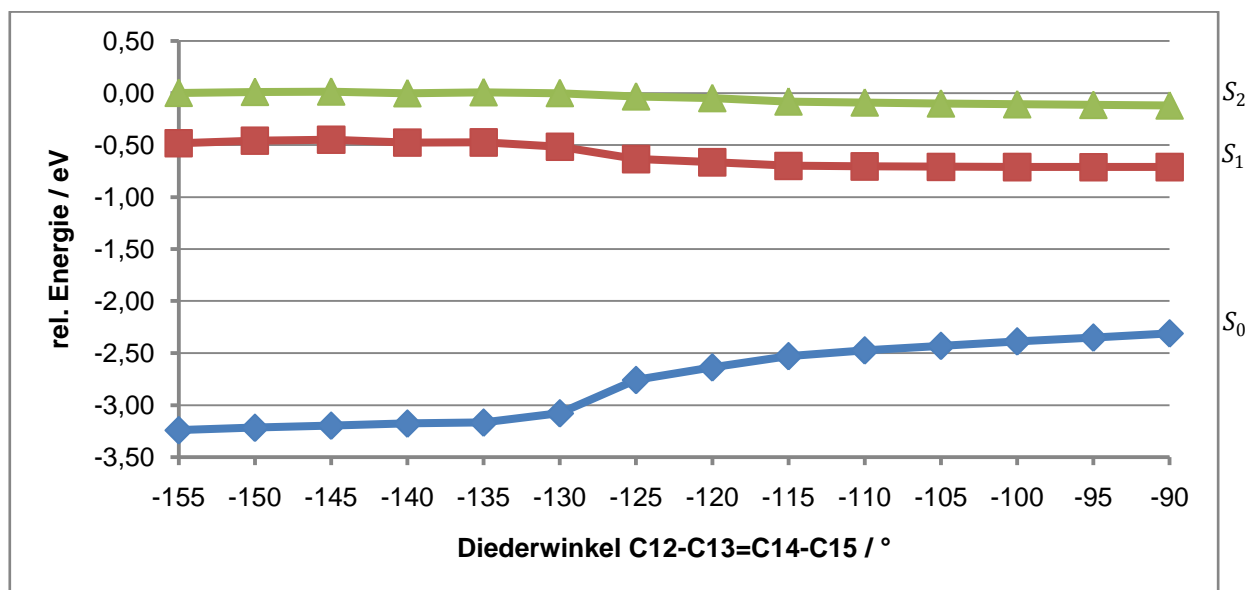


Abbildung 4.24: Energieprofil von $bR-C13 = C14-S_2$. Zusätzlich sind die aus der state-averaged-Berechnung ermittelten S_0 - und S_1 -Zustände angegeben. Die Energien stehen in Relation zum S_1 -Zustand des Chromophors, bei dem um den Diederwinkel $C3-C4=C5-C6$ gedreht wird.

5.4.5 Vergleich des Reaktionspfades von bR mit $N - Me - PSB6$

Die Berechnungen im Vakuum haben gezeigt, dass die zentrale Torsion für $N - Me - PSB6$ gegenüber der im bR zur Photoisomerierung führenden Rotation begünstigt ist. Eine analoge Berechnung des Chromophors in der Proteinumgebung soll Auskunft darüber geben, ob hier eine Drehung um die mittlere Bindung möglich ist.

In Abb. 4.25 ist der Torsionspfad entlang der $C11=C12$ in S_1 dem der Torsion um die $C13=C14$ gegenübergestellt. Im Gegensatz zur Torsion um die $C13=C14$ steigt die Energie stetig an, wenn um die $C11=C12$ gedreht wird. Es kommt während der gesamten durchgeführten Verdrillung zu keiner Entartung der Zustände. Es liegt folglich keine konische Durchdringung vor. Dies lässt den Schluss zu, dass in bR die Proteinumgebung die Drehung um die $C11=C12$ in diese Richtung blockiert.

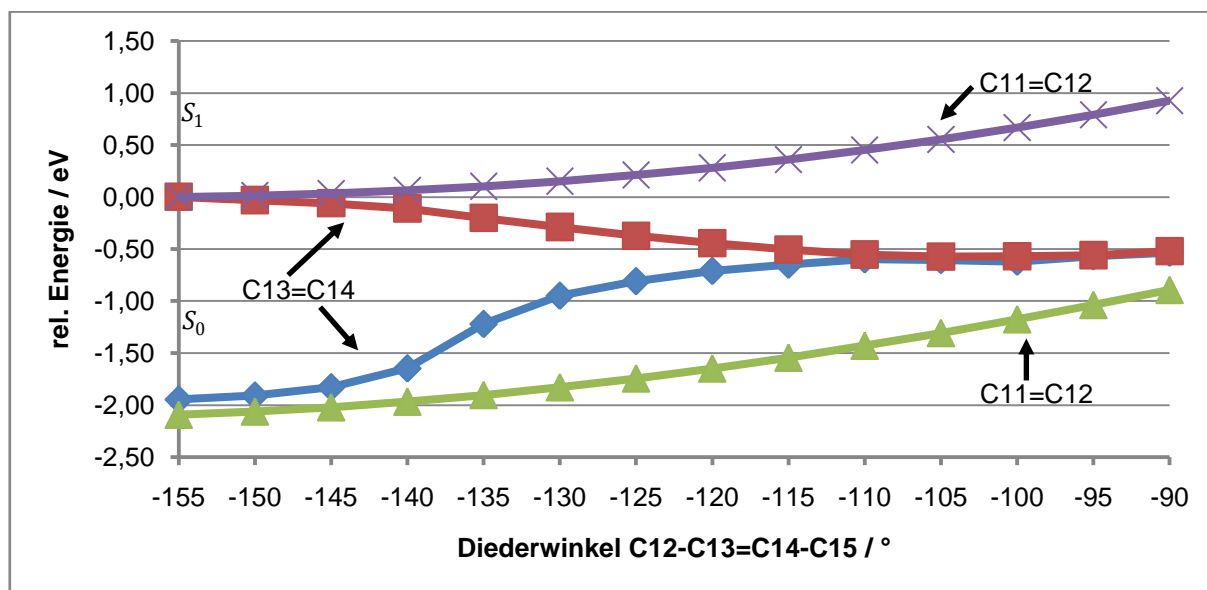


Abbildung 4.25: Energieprofile für die Torsion um die $C13 = C14$ und die $C11 = C12$. Im S_1 -Zustand. Zusätzlich sind die aus der state-averaged-Berechnung ermittelten S_0 -Zustände angegeben.

5.4.6 Einfluss des Kristallwassers in der Nähe der Schiffbase auf den Chromophor

Das Kristallwasser in unmittelbarer Nähe der Schiffbase könnte durch Wasserstoffbrückenbindung das Absorptionsverhalten des Chromophors beeinflussen. Eine Betrachtung von Chromophor und Kristallwasser während einer Torsion um den Diederwinkel $C12-C13=C14-C15$ soll Aufschluss über eine mögliche intermolekulare Bindung und deren Auswirkung auf die Absorption geben.

In Abb. 4.26 sind die Bindungslängen von $H \cdots O25$ in bR für den ersten und zweiten elektronisch angeregten Singulett-Zustand bei einer Torsion des Diederwinkels $C12-C13=C14-C15$ von -155° bis -100° angegeben. Die Bindungslänge für den S_1 -Zustand beginnt bei $1,84 \text{ \AA}$ und für den S_2 -Zustand bei $1,95 \text{ \AA}$. Während für S_1 die Bindungslänge während der Torsion stetig zunimmt, fällt der Abstand für S_2 bis und steigt danach leicht an. Bei -100° treffen beide Graphen aufeinander. Der Grund für den Verlauf der Graphen liegt in direktem Zusammenhang mit der Elektronendichte des Chromophors. Im S_1 -Zustand hat der Chromophor ein ausgedehntes π -Elektronensystem, da die Bindungsalternanz stark abgeschwächt ist.

Für den S_2 -Zustand besitzt der Chromophor ein etwas schwächer delokalisiertes π -Elektronensystem aufgrund der höheren Bindungsalternanz der Chromophorenden gegenüber dem mittleren Teils des Retinals. Damit lässt sich der große Unterschied der Bindungslänge zu Beginn der Torsion erklären. Wie zuvor festgestellt, führt die verstärkte Verdrillung des Chromophors zu einer Abnahme der Delokalisation des π -Elektronensystems an der Stelle der Torsion und hätte damit eine hypsochrome Verschiebung zur Folge. Das Kristallwasser reagiert auf die abnehmende Elektronendichte und entfernt sich immer mehr vom Chromophor des S_1 -Zustands. Für den S_2 -Zustand gilt dies nicht. Da sich die Bindungsalternanz für S_2 während der Torsion bis $\approx -120^\circ$ verringert, kommt es hierbei insgesamt zu einer höheren Delokalisation des π -Elektronensystems. Daher verringert sich der Bindungsabstand der $H\cdots O_{25}$ -Bindung entsprechend. Es zeigt sich, dass die Bindungsalternanz in diesem Chromophor eine stärkere Auswirkung auf das delokalisierte π -Elektronensystem als die Verdrillung des Diederwinkels C12-C13=C14-C15 hat. Es kann vermutet werden, dass das Absorptionsmaximum für die beiden Zustände bei -100° ähnlich ist.

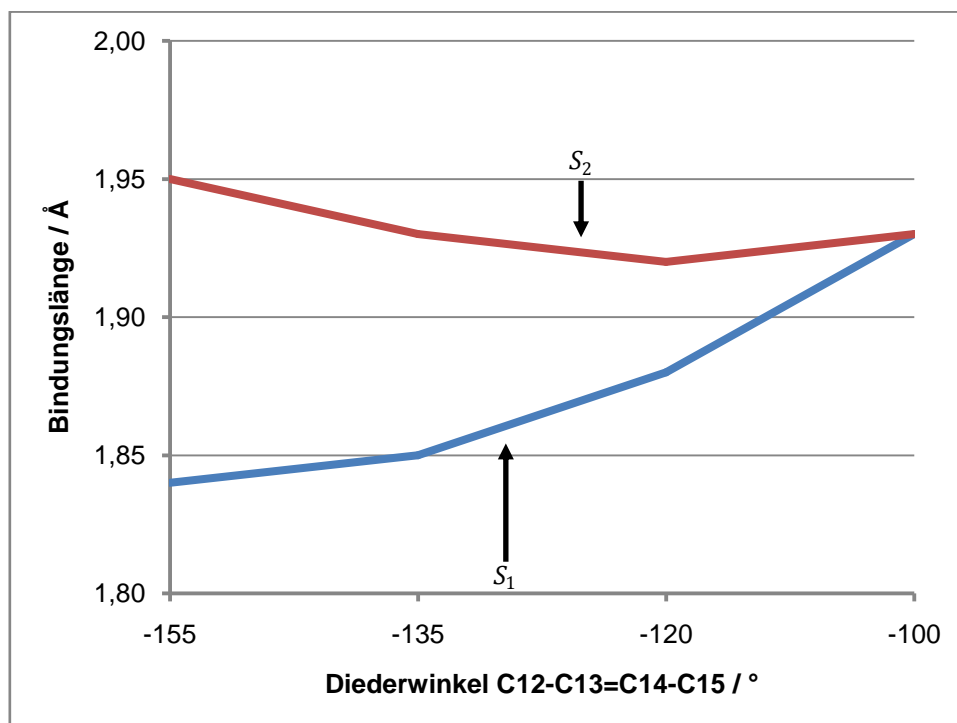


Abbildung 4.26: Bindungslängen von $H\cdots O_{25}$ in bR im ersten und zweiten elektronisch angeregten Singulett-Zustand. Hierbei wurde eine Torsion des Diederwinkels C12-C13=C14-C15 von -155° bis -100° durchgeführt.

Das Kristallwasser zeigt eine direkte Korrelation zur π -Elektronendichte im Chromophor. Ist der Chromophor elektronenarm, so entfernt sich das Wassermolekül von der Schiffbase. Je elektronenreicher das Retinal wird, desto stärker ist die Wasserstoffbrückenbindung $H\cdots O_{25}$.

5.5 *bR* – *ARNASH* – ein neues Modell für die *bR*-Bindungstasche

Zusätzlich zum Modell *bR* wurde ein weiteres Modell, welches im folgenden *bR*-ARNASH genannt wird, verwendet. Dieses Modell unterscheidet sich von *bR* dadurch, dass die benachbarten Aminosäuren Asp208 und Arg78 durch Protonenaustausch ihre Ladung ändern. (Abb. 4.27). Man geht davon aus, dass sich dadurch das Absorptionsmaximum der vertikalen elektronischen Anregung zu bathochromen Wellenlängen hin ändert. Dadurch soll das Absorptionsmaximum des Modells näher am experimentellen Wert liegen.

Für *bR*-ARNASH wurde die S_0 -Geometrie optimiert, deren spektroskopische Eigenschaften untersucht und die erhaltenen Ergebnisse mit *bR* verglichen.

5.5.1 Optimierte Geometrie von *bR-ARNASH* in S_0

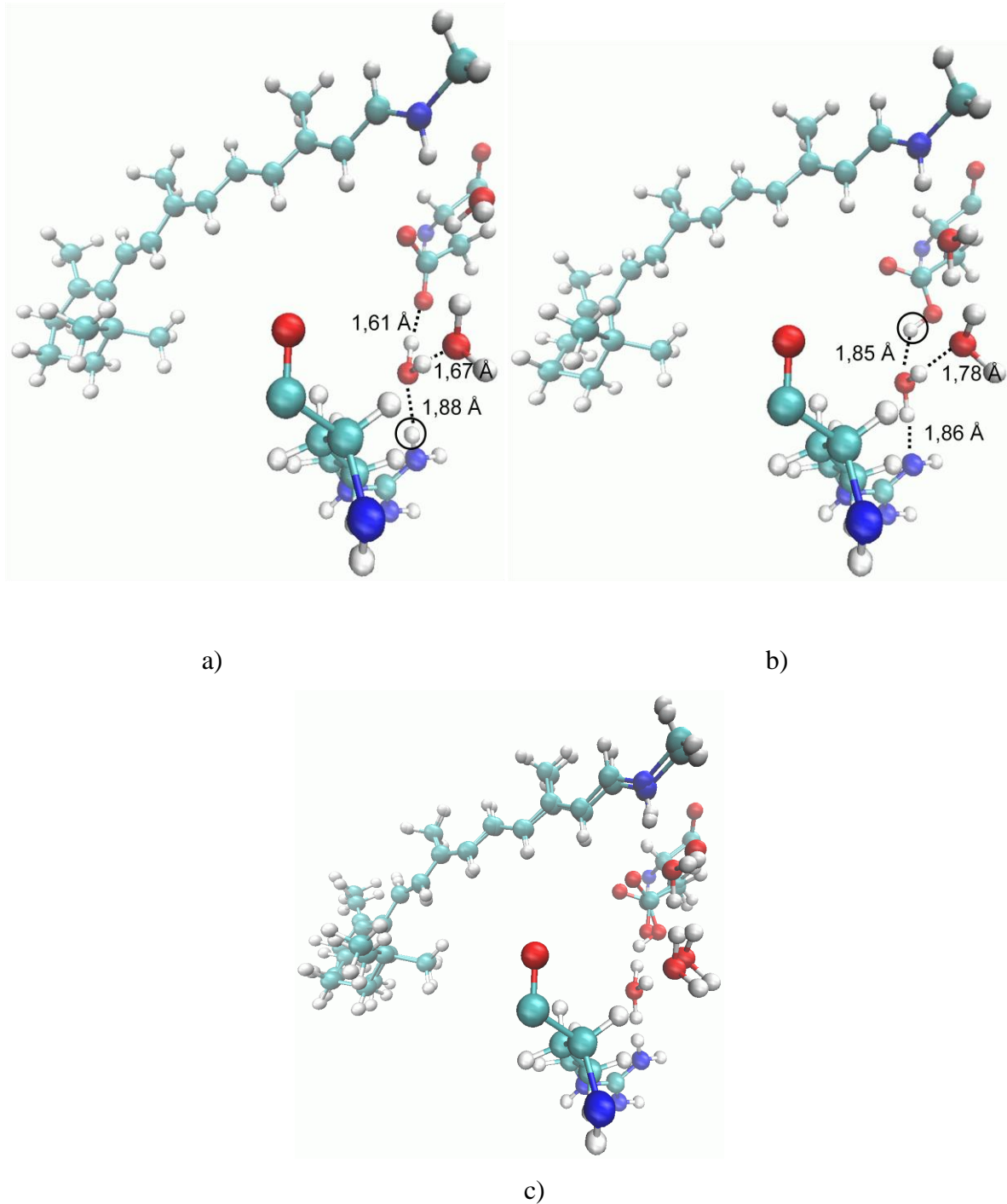


Abbildung 4.27: Verwendete Startgeometrien. a) Ausschnitt aus *bR* von Altoè, et al., **2010**, b) Ausschnitt aus *bR* von Poli. Gepunktete Linien zeigen Wasserstoffbrückenbindungen. Die zugehörigen Werte geben die Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen (H \cdots O) wieder. c) Überlagerte Strukturen von a) + b).^[3]

Abb. 4.28 zeigt die optimierte S_0 -Geometrie von *bR*-ARNASH. Die alternierenden Bindungen von *bR*-ARNASH weisen auch im Vergleich mit *bR* kaum Unterschiede in ihrer Bindungslänge auf. Die geringen Abweichungen werden in Abb 4.29 näher erläutert.

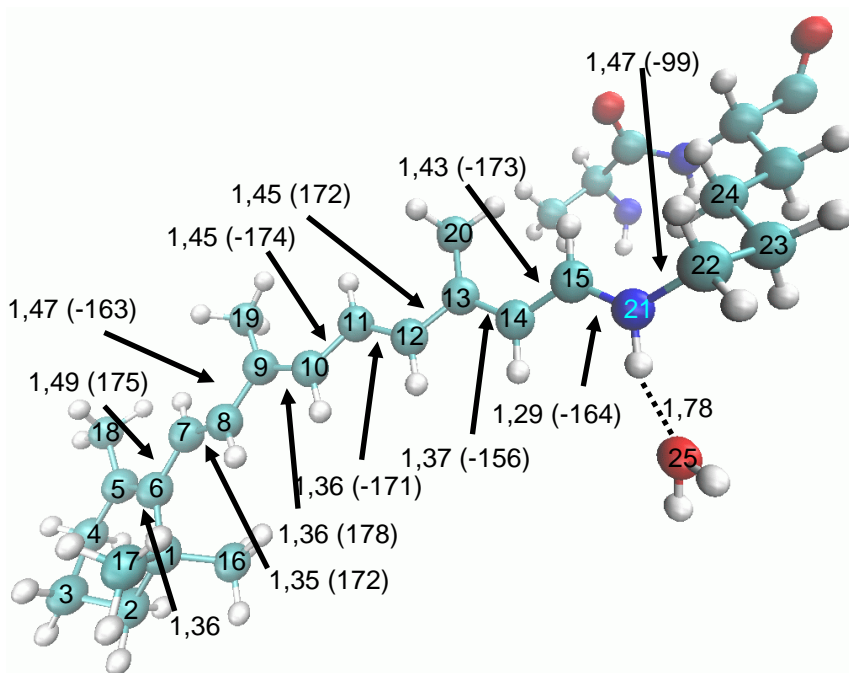


Abbildung 4.28: Optimierte S_0 -Geometrie von *bR*-ARNASH. Werte sind in Å ($^\circ$) angegeben.

In Abb. 4.29 ist die die Bildungsalternanz der Chromophore in *bR* und *bR*-ARNASH aufgetragen. Die Bindungslängen unterscheiden sich bei der C5=C6-, C6-C7-, C12-C13- und C13=C14-Bindung. Während der Unterschied bei den Bindungen C5=C6, C6-C7 und C13=C14 nur 0,01 Å beträgt, ist dieser für die Bindung C12-C13 mit 0,02 Å etwas größer. Von *bR* zu *bR*-ARNASH wird demnach Elektronendichte aus dem Chromophor gezogen. Dies widerspricht sich mit der einhergehenden H-Substitution, bei der eine stärkere Elektronendichte im Chromophor zu erwarten sein sollte. Intermolekulare π - π -Wechselwirkungen mit der Proteinumgebung könnten für die bathochrome Verschiebung verantwortlich sein.^[73]

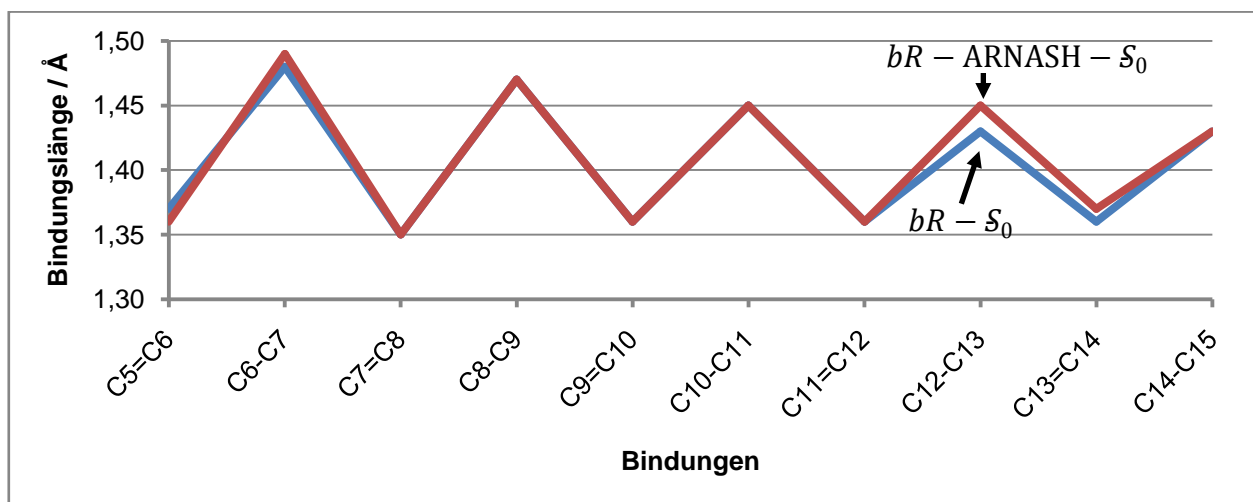


Abbildung 4.29: Bindungsalternanz des Chromophors von $bR-S_0$ und $bR-ARNASH-S_0$ im Zustand S_0 . Bindungen beginnen bei der Doppelbindung im β -Iononring und enden bei der Einfachbindung vor der C=N-Bindung.

In Abb. 4.30 ist die Alternanz der Diederwinkel des Chromophors von bR und $bR-ARNASH$ zu sehen. Dabei ist die Alternanz als Abweichung des Betrages von 180° angegeben. Große Abweichungen sind für die Diederwinkel $C7=C8-C9=C10$ und $C13=C14-C15=N21$ sowohl für Modell bR als auch $bR-ARNASH$ zu erkennen. Die Diederwinkel $C7=C8-C9=C10$ und $C13=C14-C15=N21$ für $bR-ARNASH$ sind im Gegensatz zu demjenigen in bR stärker verdrillt. Die stärkere Verdrillung von $bR-ARNASH$ gegenüber bR führt zu einer Abnahme der Delokalisation des π -Elektronensystems an dieser Stelle und würde dadurch zu einer hypsochromen Verschiebung führen. Dies steht im Widerspruch zu dem im folgenden beschriebenen vertikalen elektronischen Übergang im S_0 -Zustand. Intermolekulare π - π -Wechselwirkungen mit der Proteinumgebung könnten hierbei eine Rolle für die bathochrome Verschiebung spielen.^[73]

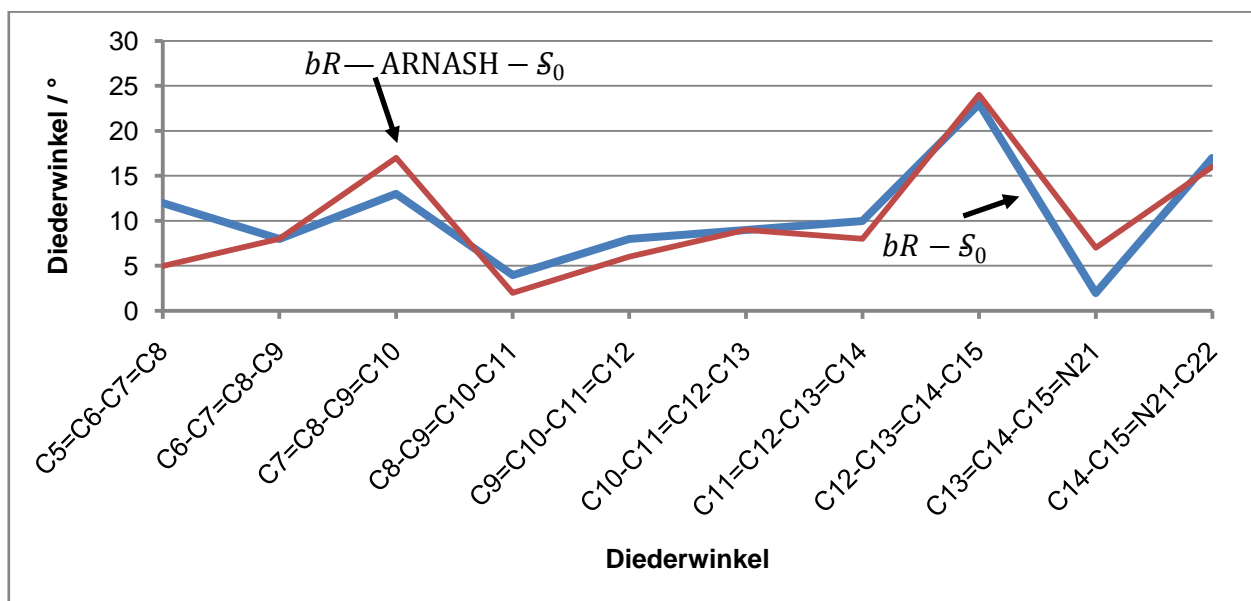


Abbildung 4.30: Diederwinkel des Chromophors von $bR-S_0$ und $bR-ARNASH-S_0$. Diederwinkel beginnen zwischen der ersten Einfachbindung nach dem β -Iononring und enden zwischen der C=N-Bindung.

5.5.2 Spektroskopische Eigenschaften von $bR-ARNASH$ in S_0

Die vertikalen elektronischen Anregungen wurden wie schon für $bR-S_0$ mit einem five-roots single state- und darauf aufbauendem multistate-Verfahren erhalten.

Abb. 4.31 liefert die vertikalen elektronischen Anregungen der optimierten Struktur $bR-ARNASH-S_0$ im elektronischen Grundzustand unter Berücksichtigung der ersten drei Zustände. Bis auf den vertikalen elektronischen Übergang $S_0 \rightarrow S_2$ der MS-CASPT2-Rechnung sind alle Absorptionsmaxima bathochrom zu denen der Rechnungen von $bR-S_0$ verschoben. Zudem liegt der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang der MS-CASPT2-Rechnung mit $\lambda = 542 \text{ nm}$ markant näher am experimentellen Wert als der von $bR-S_0$. Die Oszillatorstärken sind für die CASSCF-Berechnungen deutlich schwächer als die vergleichbaren Werte von $bR-S_0$. Dagegen sind die Oszillatorstärken nach den mixed state-Rechnungen deutlich stärker als die von $bR-S_0$. Die favorisierende Stellung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs ändert sich jedoch nicht.

Die führenden Konfigurationen bleiben für $bR-S_0$ und $bR-ARNASH-S_0$ erhalten, wenngleich sich mischende Konfigurationen ändern. Für S_1 der CASPT2-SS-Rechnung erhält man zusätzlich HOMO/LUMO+1- und HOMO/LUMO-Anregung. Für S_2 der CASPT2-MS-Rechnungen gibt es noch zusätzlich HOMO-1/LUMO- und HOMO/LUMO-Anregung.

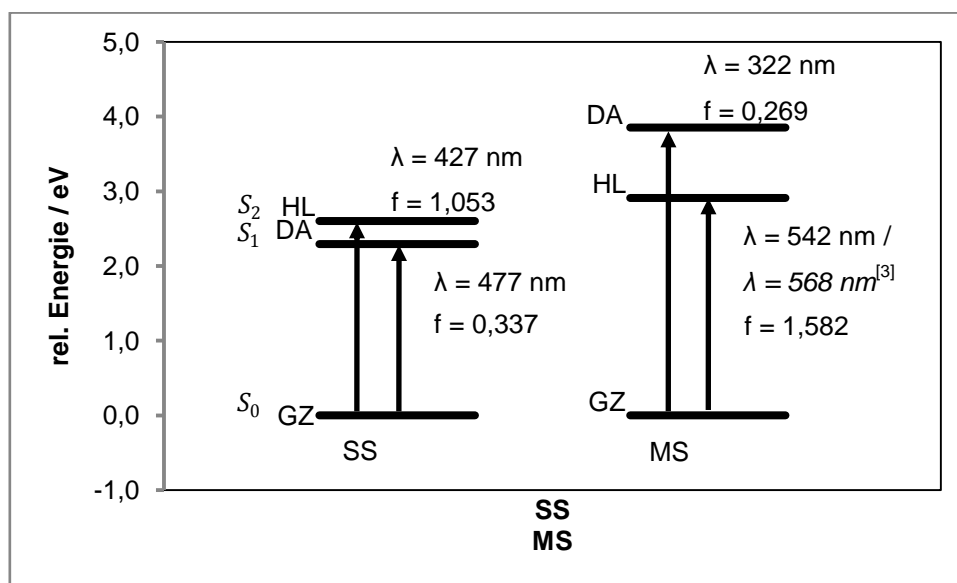


Abbildung 4.31: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-ARNASH-S_0$. Die Rechnungen basieren auf einer im elektronischen Grundzustand optimierten Geometrie. Linke Seite: SS-CASPT2, rechte Seite: MS-CASPT2. Die führenden Konfigurationen sind auf der linken Seite der Zustände angegeben. GZ: elektronischer Grundzustand, DA: Doppelanregung, HL: HOMO/LUMO. Absorptionsmaxima und Oszillatorstärken befinden sich an entsprechender Stelle.^[3]

Aus dem Vergleich der vertikalen elektronischen Anregungen ergibt sich eine bathochrome Verschiebung von $bR-S_0$ nach $bR-ARNASH-S_0$.

5.6 Abschließende Diskussion

Das kleinste minimale Modell zur Beschreibung der Photoisomerisierung des Retinals stellt heraus, dass die Stellung der Wasserstoffe im Diederwinkel H10-C3=C4-H11 von entscheidender Bedeutung für das Erreichen der konischen Durchdringung darstellt. Die berechneten Potentialhyperflächen weisen die gleiche Form für CASPT2 und CASSCF auf. Damit ist eine qualitative Beschreibung auf CASSCF-Level gewährleistet ist. Moleküldynamikberechnungen sind somit möglich.

Der Vergleich zu der Ermittlung der bevorzugten Rotation sowohl des Retinals im Vakuum als auch in der Proteinumgebung liefert unterschiedliche Ergebnisse. Während im Vakuum die mittlere Bindung gegenüber der C13=C14-Bindung bevorzugt ist, ist die Drehung um die C11=C12-Bindung in der Proteinumgebung durch die Stellung der 13-Methylgruppe gehindert.

Für alle berechneten Geometrien wird eine moderate elektrostatische Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Schiffbase im Chromophor und dem in räumlicher Nähe befindlichen Kristallwasser festgestellt. Der Charakter der Bindung ändert sich weder bei einer Optimierung noch während der Torsionsberechnungen.^[83]

Nach Analyse der Bindungen und Diederwinkel für die beiden Modelle *bR-S₀* und *bR-ARNASH-S₀* wurde ein starker Widerspruch für die vermutete und in der vertikalen Anregung ersichtliche bathochrome Verschiebung für *bR-ARNASH-S₀* festgestellt. Intermolekulare π - π -Wechselwirkungen mit der Proteinumgebung könnten eine bathochrome Verschiebung nach sich ziehen.^[73]

Die Rotation um die C13=C14 Bindung im *S₂*-Zustand ergibt, dass es hierdurch zu keiner Entartung zwischen den betrachteten Zuständen kommt. Die Energie in *S₂* ändert sich nur wenig.

Im Gegensatz zu den vertikalen elektronischen Anregungen in S_0 von bR sind diejenigen von bR -ARNASH energetisch niedriger. Die Substitution des Wasserstoffs übt demnach einen bathochromen Effekt auf den Chromophor aus. Das Absorptionsmaximum für den Übergang von S_0 nach S_1 wird dadurch viel besser beschrieben. Dennoch scheint dies nicht der einzige Grund für die mit bR erzielten schlechten Resultate zu sein, da das Absorptionsmaximum immer noch vom experimentellen Wert abweicht.

6. Ausblick

Die optimierte S_1 -Geometrie und die optimierte S_2 -Geometrie führten nicht zu den gewünschten reinen Konfigurationen, sodass im Anschluss an diese Masterarbeit überlegt werden kann, wie dies dennoch zu realisieren ist. Außerdem wurde für *bR-ARNASH* nur die S_0 -Geometrie optimiert und somit auch nur die vertikalen Anregungen für diese Geometrie berechnet. Vervollständigende Berechnungen für die S_1 -Geometrie und die S_2 -Geometrie sind daher von Bedeutung. Weitere H-Substitutionen an geeigneter Stelle könnten die vertikale elektronische Anregung noch weiter bathochrom verschieben.

7. Zusammenfassung

Das Photorezeptorprotein *bR*

Das Photorezeptorprotein *bR* fungiert als Protonenpumpe in *Halobacterium salinarium*. Die Initialreaktion nach Photoanregung ist eine ultraschnelle all-*trans*-13-*cis*-Isomerisierung seines Chromophors Retinal. Diese startet seinen Photozyklus, eine Reihe von thermischen Reaktionen, die für den Protonentransport sorgen. Um mehr über den Mechanismus der photoinitiierten Isomerisierungsreaktion des *bR*-Photozyklus zu erfahren, wurden zunächst für das minimale Modell des Retinalchromophors in *bR* mit drei Doppelbindungen (*E-PSB3*) Potentialhyperflächen erstellt. Die Berechnungen wurden mit der CASSCF-Methode und darauf aufbauender CASPT2-Methode ausgeführt. Diese sollten einen Einblick über wichtige Zusammenhänge während der Torsion gewähren. Analog dazu diente die Berechnung einer Potentialhyperfläche des (*Z*)-Isomers *Z-PSB3* der Veranschaulichung der Rückreaktion. Daraus konnte entnommen werden, dass die Stellung der Wasserstoffe des Diederwinkels H10-C3=C4-H11 eine entscheidende Rolle für das Erreichen der Durchdringungsregion von S_1 und S_0 spielen. Anschließend wurde für ein weiteres Modell mit sechs Doppelbindungen (*N-Me-PSB6*) jeweils die Torsion um den zentralen Diederwinkel und den benachbarten Diederwinkel, entsprechend der C13=C14-Bindung in *bR*, verfolgt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Torsion um den zentralen Diederwinkel gegenüber der C13=C14-Torsion bevorzugt ist. Schließlich wurden Computermodelle von *bR* und einem H-substituierten *bR* (*bR-ARNASH*) anhand von Altoè, et. al. **2010** sowie Poli gefertigten Startgeometrien, übernommen. Da die Protonierung in *bR* von Altoè, et. al. **2010** bei einigen Aminosäuren nicht eindeutig war, sollten bereits durchgeführte Torsionspfade und spektroskopische Berechnungen nachvollzogen werden. Dazu wurden QMM/MM-Verfahren verwendet. Die H-Substitution des *bR-ARNASH* sollte zu einer bathochromen Verschiebung im Chromophor führen, sodass ein näher am experimentellen Wert liegendes Absorptionsmaximum erwartet wird. Mit den Startgeometrien der Modelle *bR* und *bR-ARNASH* konnten optimierte Geometrien der ersten drei elektronischen Singulett-Zustände berechnet und die Isomerisierungsreaktion nachempfunden werden.

Analog zur Bestimmung des favorisierten Torsionswinkels im Vakuum, konnte der bevorzugte Drehwinkel für *bR* berechnet werden. In *bR* ist die Favorisierung genau umgekehrt zum Retinal im Vakuum, da die Methylgruppen des Chromophors in der Proteinumgebung eine sterische Hinderung erfahren. Zudem wurde ein Energieprofil für die optimierte S_2 -Geometrie durchgeführt. Dort wurde festgestellt, dass keine Entartung von Zuständen vorliegt. Für das Kristallwasser, welches sich in der Nähe der Schiffbase im Chromophor befindet, konnte ein Einfluss auf die Isomerisierungsreaktion festgestellt werden. Für *bR* und *bR-ARNASH* wurden vertikale elektronische Übergänge ermittelt. Das erhaltene Absorptionsmaximum für *bR* im Grundzustand wies eine hohe Abweichung gegenüber dem experimentellen Wert auf. Das Absorptionsmaximum von *bR-ARNASH* im Grundzustand zeigt eine bathochrome Verschiebung gegenüber *bR* und liegt näher am experimentellen Wert. *bR-ARNASH* beschreibt somit *bR* besser als das ursprüngliche Modellsystem *bR*.^[39, 3]

7. Summary

The photoreceptor protein *bR*

The photoreceptor protein *bR* acts as a proton pump in *Halobacterium salinarium*. The initial reaction after photoexcitation is an ultrafast all-*trans* 13-*cis* isomerization of its chromophore retinal. This isomerization starts its photocycle, a lot of thermal reactions, which are responsible for the proton transport. To get a better understanding of how the photoinitial isomerization step of the *bR* cycle works, a potential energy surface of the minimal set of the chromophoric part of *bR* (*E-PSB3*) was created. The calculations were conducted by the CASSCF method and further calculations based on CASSCF were developed by the CASPT2 method. The results should give an insight about important aspects during the torsion. An analogous calculation was conducted for the diastereomer of *Z-PSB3*. The position of the hydrogens in the dihedral angle H10-C3=C4-H11 are crucial to get to the conical intersection of S_1 and S_0 formation of the product of the photoisomerization step. Calculations in vacuo were executed for an extended model with six double bonds (*N-Me-PSB6*) to propose, if the torsion around the central dihedral angle or the neighbored dihedral angle, appropriate to the dihedral angle C13=C14 in *bR* would be favored in vacuo. One could find out that the central dihedral angle is favored. Eventually models of *bR* and an H-substituted *bR*, (*bR-ARNASH*) from Altoè, et. al. **2010** as well as Poli were taken. Due to unclear protonation of some amino acids, earlier conducted minimum energy paths and spectroscopic calculations of this model were recalculated with the correctly protonated structure. For this purpose the method of choice is QM/MM methods. The H substitution of *bR-ARNASH* was suggested to lead to a bathochromic shift in the chromophore. Therefore an absorption maximum, which is closer to the experimental value, was estimated. With the start geometries optimized geometries of the first three singular states could be calculated, and the isomerization reaction could be developed by the plot of minimum energy paths. Analogous to the determination of the favored torsion angle in vacuo, the favored rotation angle of *bR* could be calculated. In *bR* the favorization is vice versa to results in vacuo, due to the steric hindrance of the methyl of the chromophore in the protein environment. Furthermore a minimum energy path of the optimized S_2 geometry was performed. From the results it could be seen that no degeneracy of states are present.

For the crystal water next to the Schiff base in the chromophore, an influence according to the isomerization reaction was concluded. For *bR* and *bR-ARNASH* vertical electronic transitions were determined. The obtained absorption maximum of *bR* in the ground state lead to a strong deviation in contradiction to the experimental value. Thus the suggestion of Polli was correct. Hence *bR-ARNASH* describes *bR* in a more accurate way than the original model.^[39, 3]

8. Anhang

A: Tabellen

Tabelle A.1: Energieprofil von $N\text{-Me-PSB6-C13} = C14\text{-}S_1$. Führende Konfigurationen der CASSCF-Rechnungen. Links Diederwinkel C12-C13=C14-C15 in °.

S_1	CASSCF					
	führende Konfigurationen					
	1.	Wichtung	2.	Wichtung	3.	Wichtung
180	2222ba0000	0,69	2222ab0000	0,69	2222200000	0,08
170	2222ba0000	0,69	2222ab0000	0,69	2222200000	0,08
160	2222ba0000	0,69	2222ab0000	0,69	2222200000	0,07
150	2222ba0000	0,71	2222ab0000	0,71	2222200000	0,06
140	2222ba0000	0,73	2222ab0000	0,73	2222200000	0,03
130	2222ba0000	0,60	2222ab0000	0,60	2222200000	0,16
120	2222ba0000	0,66	2222ab0000	0,66	2222200000	0,11
110	2222ba0000	0,75	2222ab0000	0,75	2222200000	0,03
100	2222ba0000	0,78	2222ab0000	0,78	222ba20000	0,02

Tabelle A.2: Energieprofil von $N\text{-Me-PSB6-C11} = C12\text{-}S_1$. Führende Konfigurationen der CASSCF-Rechnungen. Links Diederwinkel C11-C12=C13-C14 in °.

S_1	CASSCF					
	führende Konfigurationen					
	1.	Wichtung	2.	Wichtung	3.	Wichtung
180	2222ba0000	0,69	2222ab0000	0,69	2222200000	0,08
170	2222ba0000	0,69	2222ab0000	0,69	2222200000	0,08
160	2222ba0000	0,70	2222ab0000	0,70	2222200000	0,07
150	2222ba0000	0,73	2222ab0000	0,73	2222200000	0,03
140	2222ba0000	0,70	2222ab0000	0,70	2222200000	0,11
130	2222ba0000	0,70	2222ab0000	0,70	2222200000	0,10
120	2222ba0000	0,76	2222ab0000	0,76	2222200000	0,06
110	2222ba0000	0,80	2222ab0000	0,80	2222200000	0,02
100	2222ba0000	0,82	2222ab0000	0,82	2220ab2000	0,01

Tabelle A.3: Bindungslängen des Chromophors von $bR-S_0$, $bR-S_1-SA2$, $bR-S_1-SA3$, $bR-S_2-SA3$ und $bR-ARNASH-S_0$. Bindungslängen für alternierende C=C.

		Bindungslänge / Å	
bR	S_0	C5=C6	1,37
		C7=C8	1,35
		C9=C10	1,36
		C11=C12	1,36
		C13=C14	1,36
	S_1-SA2	C5=C6	1,44
		C7=C8	1,44
		C9=C10	1,43
		C11=C12	1,43
		C13=C14	1,44
	S_1-SA3	C5=C6	1,44
		C7=C8	1,44
C9=C10		1,43	
C11=C12		1,43	
C13=C14		1,44	
S_2-SA3	C5=C6	1,38	
	C7=C8	1,37	
	C9=C10	1,40	
	C11=C12	1,40	
	C13=C14	1,45	
bR-ARNASH	S_0	C5=C6	1,36
		C7=C8	1,35
		C9=C10	1,36
		C11=C12	1,36
		C13=C14	1,37

Tabelle A.4: Bindungslängen des Chromophors von $bR-S_0$, $bR-S_1-SA2$, $bR-S_1-SA3$, $bR-S_2-SA3$ und $bR-ARNASH-S_0$. Bindungslängen für alternierende C-C.

		Bindungslänge / Å	
bR	S_0	C6-C7	1,48
		C8-C9	1,47
		C10-C11	1,45
		C12-C13	1,43
		C14-C15	1,43
	S_1-SA2	C6-C7	1,40
		C8-C9	1,40
		C10-C11	1,39
		C12-C13	1,38
		C14-C15	1,40
	S_1-SA3	C6-C7	1,40
		C8-C9	1,40
		C10-C11	1,39
		C12-C13	1,38
		C14-C15	1,40
S_2-SA3	C6-C7	1,46	
	C8-C9	1,43	
	C10-C11	1,40	
	C12-C13	1,40	
	C14-C15	1,37	
bR-ARNASH	S_0	C6-C7	1,49
		C8-C9	1,47
		C10-C11	1,45
		C12-C13	1,45
		C14-C15	1,43

Tabelle A.5: Diederwinkel des Chromophors von $bR-S_0$. Diederwinkel beginnen zwischen der ersten Einfachbindung nach dem β -Iononring und enden zwischen der C=N.

S_0	Diederwinkel / °
C5=C6-C7=C8	168
C6-C7=C8-C9	172
C7=C8-C9=C10	-167
C8-C9=C10-C11	176
C9=C10-C11=C12	-172
C10-C11=C12-C13	-171
C11=C12-C13=C14	170
C12-C13=C14-C15	-157
C13=C14-C15=N21	178
C14-C15=N21-C22	-163

Tabelle A.6: Diederwinkel des Chromophors von $bR-S_1-SA2$. Diederwinkel beginnen zwischen der ersten Einfachbindung nach dem β -Iononring und enden zwischen der C=N.

S_1	Diederwinkel / °
C5=C6-C7=C8	177
C6-C7=C8-C9	165
C7=C8-C9=C10	-170
C8-C9=C10-C11	174
C9=C10-C11=C12	-175
C10-C11=C12-C13	-173
C11=C12-C13=C14	175
C12-C13=C14-C15	-150
C13=C14-C15=N21	179
C14-C15=N21-C22	-167

Tabelle A.7: Diederwinkel des Chromophors von *bR-S₁-SA3*. Diederwinkel beginnen zwischen der ersten Einfachbindung nach dem β -Iononring und enden zwischen der C=N.

S₁	Diederwinkel / °
C5=C6-C7=C8	177
C6-C7=C8-C9	165
C7=C8-C9=C10	-170
C8-C9=C10-C11	174
C9=C10-C11=C12	-175
C10-C11=C12-C13	-173
C11=C12-C13=C14	175
C12-C13=C14-C15	-148
C13=C14-C15=N21	179
C14-C15=N21-C22	-167

Tabelle A.8: Diederwinkel des Chromophors von *bR-S₂-SA3*. Diederwinkel beginnen zwischen der ersten Einfachbindung nach dem β -Iononring und enden zwischen der C=N.

S₂	Diederwinkel / °
C5=C6-C7=C8	171
C6-C7=C8-C9	-172
C7=C8-C9=C10	-169
C8-C9=C10-C11	174
C9=C10-C11=C12	-174
C10-C11=C12-C13	-177
C11=C12-C13=C14	173
C12-C13=C14-C15	-148
C13=C14-C15=N21	-176
C14-C15=N21-C22	-165

Tabelle A.9: Diederwinkel des Chromophors von *bR-ARNASH-S₀*. Diederwinkel beginnen zwischen der ersten Einfachbindung nach dem β -Iononring und enden zwischen der C=N.

S₀	Diederwinkel / °
C5=C6-C7=C8	175
C6-C7=C8-C9	172
C7=C8-C9=C10	-163
C8-C9=C10-C11	178
C9=C10-C11=C12	-174
C10-C11=C12-C13	-171
C11=C12-C13=C14	172
C12-C13=C14-C15	-156
C13=C14-C15=N21	-173
C14-C15=N21-C22	-164

Tabelle A.10: Vertikale elektronische Anregungen von *bR-S₀*. CASSCF-, SS-CASPT2- und MS-CASPT2-Energien in Hartree und relative Elektronenvolt sowie in Wellenlängen. Die relativen Energien beziehen sich jeweils auf den elektronischen Grundzustand.

S₀	CASSCF			SS-CASPT2			MS-CASPT2		
	E / E_h	ΔE / eV	$\Delta \lambda$ / nm	E / E_h	ΔE / eV	$\Delta \lambda$ / nm	E / E_h	ΔE / eV	$\Delta \lambda$ / nm
S ₀	-635,28445	0,00	0	-637,22026	0,00	0	-637,22946	0,00	0
S ₁	-635,13951	3,94	314	-637,10627	3,10	400	-637,13783	2,49	497
S ₂	-635,11320	4,66	266	-637,10856	3,04	408	-637,08593	3,91	317
S ₃	-635,10077	5,00	248	-637,07229	4,03	308	-637,05428	4,77	260
S ₄	-635,07089	5,81	213	-637,03426	5,06	245	-637,03415	5,31	233

Tabelle A.11: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_1-SA2$. CASSCF-, SS-CASPT2- und MS-CASPT2-Energien in Hartree und Elektronenvolt sowie in Wellenlängen. Die relativen Energien beziehen sich jeweils auf den elektronischen Grundzustand.

S_1	CASSCF			SS-CASPT2			MS-CASPT2		
	E / E_h	$\Delta E / eV$	$\Delta \lambda / nm$	E / E_h	$\Delta E / eV$	λ / nm	E / E_h	$\Delta E / eV$	$\Delta \lambda / nm$
S_0	-635,86670	0,00	0	-637,83575	0,00	0	-637,83759	0,00	0
S_1	-635,76173	2,86	434	-637,74748	2,40	516	-637,75539	2,24	554
S_2	-635,72567	3,84	323	-637,71853	3,19	389	-637,74219	2,60	478
S_3	-635,70030	4,53	274	-637,73053	2,86	433	-637,71692	3,28	378
S_4	-635,68477	4,95	250	-637,68843	4,01	309	-637,66863	4,60	270

Tabelle A.12: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_1-SA3$. CASSCF-, SS-CASPT2- und MS-CASPT2-Energien in Hartree und Elektronenvolt sowie in Wellenlängen. Die relativen Energien beziehen sich jeweils auf den elektronischen Grundzustand.

S_1	CASSCF			SS-CASPT2			MS-CASPT2		
	E / E_h	$\Delta E / eV$	$\Delta \lambda / nm$	E / E_h	$\Delta E / eV$	λ / nm	E / E_h	$\Delta E / eV$	$\Delta \lambda / nm$
S_0	-635,88525	0,00	0	-637,84858	0,00	0	-637,84947	0,00	0
S_1	-635,76388	3,30	375	-637,74633	2,78	446	-637,74638	2,81	442
S_2	-635,72583	4,34	286	-637,71615	3,60	344	-637,74581	2,82	440
S_3	-635,70184	4,99	248	-637,73724	3,03	409	-637,71392	3,69	336
S_4	-635,68842	5,36	231	-637,68199	4,53	274	-637,67473	4,75	261

Tabelle A.13: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_2-SA3$. CASSCF-, SS-CASPT2- und MS-CASPT2-Energien in Hartree und Elektronenvolt sowie in Wellenlängen. Die relativen Energien beziehen sich jeweils auf den elektronischen Grundzustand.

S_2	CASSCF			SS-CASPT2			MS-CASPT2		
	E / E_h	$\Delta E / eV$	$\Delta \lambda / nm$	E / E_h	$\Delta E / eV$	$\Delta \lambda / nm$	E / E_h	$\Delta E / eV$	$\Delta \lambda / nm$
S_0	-635,84569	0,00	0	-637,81717	0,00	0	-637,81998	0,00	0
S_1	-635,74906	2,63	472	-637,73560	2,22	559	-637,74581	2,02	614
S_2	-635,71065	3,67	337	-637,70493	3,05	406	-637,72973	2,46	505
S_3	-635,68596	4,35	285	-637,71281	2,84	437	-637,70116	3,23	383
S_4	-635,67232	4,72	263	-637,68119	3,70	335	-637,65502	4,49	276

Tabelle A.14: Vertikale elektronische Anregungen von *bR-ARNASH-S₀*. CASSCF-, SS-CASPT2- und MS-CASPT2-Energien in Hartree und Elektronenvolt sowie in Wellenlängen. Die relativen Energien beziehen sich jeweils auf den elektronischen Grundzustand.

S₀	CASSCF			CASPT2-SS			CASPT2-MS		
	E / E_h	ΔE / eV	λ / nm	E / E_h	ΔE / eV	λ / nm	E / E_h	ΔE / eV	λ / nm
S ₀	-635,63901561	0,00	0	-637,58180895	0,00	0	-637,59286353	0,00	0
S ₁	-635,50701035	3,59	345	-637,48625764	2,60	477	-637,50877357	2,29	542
S ₂	-635,48151820	4,29	289	-637,47503976	2,91	427	-637,45142556	3,85	322
S ₃	-635,46488075	4,74	262	-637,43813693	3,91	317	-637,42854430	4,47	277
S ₄	-635,43396626	5,58	222	-637,40587182	4,79	259	-637,40550815	5,10	243

Tabelle A.15: Vertikale elektronische Anregungen von *bR-S₀*. Oszillatorstärken der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.

S₀	CASSCF	MS-CASPT2
	f	f
S ₀ →S ₁	1,188	1,449
S ₀ →S ₂	0,140	0,222
S ₀ →S ₃	0,352	0,004
S ₀ →S ₄	0,002	0,002
S ₁ →S ₂	0,072	0,012
S ₁ →S ₃	0,038	0,000
S ₁ →S ₄	0,001	0,002
S ₂ →S ₃	0,051	0,002
S ₂ →S ₄	0,006	0,002
S ₃ →S ₄	0,000	0,001

Tabelle°A.16: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_1-SA2$. Oszillatorstärken der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.

S_1	CASSCF	MS-CASPT2
	f	f
$S_0 \rightarrow S_1$	0,008	0,972
$S_0 \rightarrow S_2$	2,004	0,384
$S_0 \rightarrow S_3$	0,023	0,025
$S_0 \rightarrow S_4$	0,391	0,026
$S_1 \rightarrow S_2$	0,009	0,015
$S_1 \rightarrow S_3$	0,002	0,004
$S_1 \rightarrow S_4$	0,031	0,032
$S_2 \rightarrow S_3$	0,001	0,001
$S_2 \rightarrow S_4$	0,052	0,001
$S_3 \rightarrow S_4$	0,016	0,007

Tabelle A.17: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_1-SA3$. Oszillatorstärken der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.

S_1	CASSCF	MS-CASPT2
	f	f
$S_0 \rightarrow S_1$	0,000	0,016
$S_0 \rightarrow S_2$	2,469	1,408
$S_0 \rightarrow S_3$	0,023	0,102
$S_0 \rightarrow S_4$	0,108	0,021
$S_1 \rightarrow S_2$	0,021	0,000
$S_1 \rightarrow S_3$	0,002	0,004
$S_1 \rightarrow S_4$	0,002	0,005
$S_2 \rightarrow S_3$	0,002	0,003
$S_2 \rightarrow S_4$	0,008	0,004
$S_3 \rightarrow S_4$	0,001	0,002

Tabelle°A.18: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_2-SA3$. Oszillatorstärken der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.

S_0	CASPT2-SS	MS-CASPT2
	f	f
$S_0 \rightarrow S_1$	0,337	1,582
$S_0 \rightarrow S_2$	1,053	0,269
$S_0 \rightarrow S_3$	0,173	0,002
$S_0 \rightarrow S_4$	0,002	0,002
$S_1 \rightarrow S_2$	0,149	0,026
$S_1 \rightarrow S_3$	0,096	0,007
$S_1 \rightarrow S_4$	0,005	0,004
$S_2 \rightarrow S_3$	0,038	0,001
$S_2 \rightarrow S_4$	0,002	0,005
$S_3 \rightarrow S_4$	0,003	0,002

Tabelle°A.19: Vertikale elektronische Anregungen von $bR-ARNASH-S_0$. Oszillatorstärken der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.

S_0	CASSCF	MS-CASPT2
	f	f
$S_0 \rightarrow S_1$	0,337	1,582
$S_0 \rightarrow S_2$	1,053	0,269
$S_0 \rightarrow S_3$	0,173	0,002
$S_0 \rightarrow S_4$	0,002	0,002
$S_1 \rightarrow S_2$	0,149	0,026
$S_1 \rightarrow S_3$	0,096	0,007
$S_1 \rightarrow S_4$	0,005	0,004
$S_2 \rightarrow S_3$	0,038	0,001
$S_2 \rightarrow S_4$	0,002	0,005
$S_3 \rightarrow S_4$	0,003	0,002

Tabelle A.20: Vertikale elektronische Anregungen von $bR-S_0$. Führende Konfigurationen der CASSCF und MS-CASPT2-Rechnungen.

S_0	CASSCF						MS-CASPT2					
	führende Konfigurationen						führende Konfigurationen					
	1.	Wichtung	2.	Wichtung	3.	Wichtung	1.	Wichtung	2.	Wichtung	3.	Wichtung
S_0	222222000000	0,68	22222ud00000	0,03	222220200000	0,02	222222000000	0,75	222220200000	0,02	2222udud0000	0,01
S_1	22222ud00000	0,44	222220ud0000	0,08	22222u00d000	0,05	22222ud00000	0,52	22222u0d0000	0,11	2222ud200000	0,05
S_2	222220200000	0,26	22222u0d0000	0,16	2222u2d00000	0,13	222220200000	0,27	2222u2d00000	0,15	22222ud00000	0,08
S_3	2222ud200000	0,17	222u22d00000	0,15	22222ud00000	0,11	222u22d00000	0,16	2222ud200000	0,14	222220ud0000	0,11
S_4	22u222d00000	0,20	22222u00000d	0,09	222u2d200000	0,07	22u222d00000	0,19	22222u00000d	0,08	222u2d200000	0,07

Tabelle A.21: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_1-SA2$. Führende Konfigurationen der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.

S_1	CASSCF						MS-CASPT2					
	führende Konfigurationen						führende Konfigurationen					
	1.	Wichtung	2.	Wichtung	3.	Wichtung	1.	Wichtung	2.	Wichtung	3.	Wichtung
S_0	222222000000	0,54	22222ud00000	0,16	222220200000	0,03	222222000000	0,61	22222ud00000	0,09	222220200000	0,03
S_1	222220200000	0,22	2222u2d00000	0,15	22222u0d0000	0,15	22222ud00000	0,49	222222000000	0,08	2222u2d00000	0,07
S_2	22222ud00000	0,35	222222000000	0,12	2222ud200000	0,07	222220200000	0,21	22222u0d0000	0,11	22222ud00000	0,10
S_3	222u22d00000	0,14	2222ud200000	0,13	22222u00d000	0,10	222u22d00000	0,16	222220ud0000	0,11	22222u00d000	0,09
S_4	22u222d00000	0,14	22222ud00000	0,13	222u22d00000	0,09	22u222d00000	0,20	222u2d200000	0,08	222u22d00000	0,08

Tabelle A.22: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_1-SA3$. Führende Konfigurationen der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.

S_1	CASSCF						MS-CASPT2					
	führende Konfigurationen						führende Konfigurationen					
	1.	Wichtung	2.	Wichtung	3.	Wichtung	1.	Wichtung	2.	Wichtung	3.	Wichtung
S_0	222220000002	0,67	2222ud000002	0,01	2222u0d00002	0,01	222220000002	0,68	222u20d00002	0,02	2222ud000002	0,02
S_1	222200200002	0,29	222u20d00002	0,15	2222ud000002	0,15	222200200002	0,29	222u20d00002	0,15	2222ud000002	0,13
S_2	2222u0d00002	0,60	222220000002	0,02	22220ud00002	0,02	2222u0d00002	0,62	2222ud000002	0,01	222200200002	0,01
S_3	22u220d00002	0,17	22220ud00002	0,14	222ud0200002	0,13	222ud0200002	0,19	22u220d00002	0,15	22220ud00002	0,10
S_4	2222u000d002	0,08	22u2d0200002	0,06	222200ud0002	0,05	u22220d00002	0,15	22u2d0200002	0,07	222udud00002	0,07

Tabelle A.23: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_2-SA3$. Führende Konfigurationen der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.

S_2	CASSCF						MS-CASPT2					
	führende Konfigurationen						führende Konfigurationen					
	1.	Wichtung	2.	Wichtung	3.	Wichtung	1.	Wichtung	2.	Wichtung	3.	Wichtung
S_0	222222000000	0,48	22222ud00000	0,22	222220200000	0,03	222222000000	0,59	22222ud00000	0,11	222220200000	0,03
S_1	222220200000	0,19	22222u0d0000	0,16	2222u2d00000	0,14	22222ud00000	0,49	222222000000	0,10	2222u2d00000	0,07
S_2	22222ud00000	0,25	222222000000	0,14	2222ud200000	0,07	222220200000	0,20	22222u0d0000	0,13	22222ud00000	0,06
S_3	222u22d00000	0,13	2222ud200000	0,11	22222u00d000	0,09	222u22d00000	0,15	222220ud0000	0,10	22222u00d000	0,09
S_4	22222ud00000	0,15	222u22d00000	0,11	22u222d00000	0,11	22u222d00000	0,18	222u2d200000	0,08	222u22d00000	0,11

Tabelle A.24 Vertikale elektronische Anregung von *bR-ARNASH-S₀*. Führende Konfigurationen der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.

S₀	CASSCF						MS-CASPT2					
	führende Konfigurationen						führende Konfigurationen					
	1.	Wichtung	2.	Wichtung	3.	Wichtung	1.	Wichtung	2.	Wichtung	3.	Wichtung
S ₀	222222000000	0,67	22222ud00000	0,03	222220200000	0,02	222222000000	0,75	222220200000	0,02	22222ud00000	0,01
S ₁	222220200000	0,23	22222u0d0000	0,13	22222ud00000	0,13	22222ud00000	0,53	22222u0d0000	0,07	2222ud200000	0,06
S ₂	22222ud00000	0,41	222220ud0000	0,07	222222000000	0,05	222220200000	0,28	2222u2d00000	0,12	22222ud00000	0,08
S ₃	2222ud200000	0,17	222u22d00000	0,14	22222u00d000	0,07	222u22d00000	0,16	2222ud200000	0,14	222220ud0000	0,11
S ₄	22u222d00000	0,19	22222u00000d	0,08	222u2d200000	0,07	22u222d00000	0,19	2222udud0000	0,08	222u2d200000	0,07

B: Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Gewässer mit roter Farbe verursacht durch Bakteriorhodopsin in <i>Halobacteria</i> . a) See in Australien, b) Owens Lake, Vereinigte Staaten, c) Salzteich in San Francisco, Vereinigte Staaten.....	3
Abbildung 1.2: Phylogenetischer Baum ausgehend von den drei Domänen, Archaeaen, Bakterien und Eukaryoten, welche dem gleichen Ursprung entstammen. Einige Untergruppen sind in den entsprechenden Domänen aufgeführt.....	4
Abbildung 1.3: <i>Halobacterium salinarium</i> mit Flagellen. Sie dienen der Fortbewegung der Archaea	5
Abbildung 1.4: Kristalle von NaCl mit roter Farbe verursacht durch Bakteriorhodopsin in <i>Halobacteria</i> . Diese Archaeaen können solch widrigen Lebensbedingungen trotzen.	5
Abbildung 1.5: Struktur von Bakteriorhodopsin in <i>Halobacterium salinarium</i> . Hervorgehoben ist der Teil, der für den Protonentransport wichtig ist.	7
Abbildung 1.6: Vereinfachter Photozyklus von <i>bR</i> . Der Protonenaustausch ist an den entsprechenden Stellen gekennzeichnet. Indizes neben den Zuständen weisen auf die Absorptionsmaxima der jeweiligen Spezies hin. Die Farben der Zustände geben die Emissionsfarbe wieder. Dicke Pfeile stellen photochemische, dünne Pfeile thermische Reaktionen dar. Rote Pfeile stehen für irreversible, grüne Doppelpfeile für reversible Reaktionen. Die Zustände P_{490} und Q_{380} gehören nicht dem natürlichen Photozyklus an und sind deshalb blass dargestellt. bR_{568} ist hier als bR_{570} mit gerundetem Absorptionsmaximum angegeben.....	8
Abbildung 1.7: Protonenübertragungsmechanismus in Bakteriorhodopsin. Grundzustand (a) und das L_{550} - (b), M_{410} - (c) und N_{560} - (d) Zwischenprodukte als Teil des Photozyklus wiedergibt. „Inside“ und „Outside“ kennzeichnen intrazellulären und extrazellulären Bereich.	9
Abbildung 1.8: Protonenpfad in <i>bR</i> . Die Zahlen 1-5 geben die Reihenfolge der Protonsubstitutionen an. Oben: Intrazellulärer Bereich. Unten: Extrazellulärer Bereich.	10
Abbildung 1.9: Energiespeicherungsprozess von Bakteriorhodopsin. Die drei Farben für den Lichteinfall sollen das gesamte natürliche Farbspektrum darstellen. Die Richtung des Protonentransfers ist durch die blauen Pfeile markiert. Weiße Pfeile sollen die Energiegewinnungsreaktion mit Hilfe von ATP-Synthase verdeutlichen, während der schwarze Pfeil die Reaktion von ADP nach ATP kennzeichnet.....	11

Abbildung 1.10: Stammverbindung der Retinoide. Für R werden mögliche Substituenten aufgeführt.	12
Abbildung 1.11: Stammverbindung der Carotinoide. Stammname „Carotin“.	12
Abb. 1.12: Photoisomerisierung des Retinalchromophors in <i>bR</i> . links: protonierte Schiffbase all- <i>trans</i> (PSBT), rechts: protonierte Schiffbase 13- <i>cis</i> (PSB13).	13
Abbildung 1.13: Progressiver photoinduzierter Zyklus von Bakteriorhodopsin mit Absorptionsmaxima in <i>nm</i> für den jeweiligen Zustand. K_{610} ist das erste stabile Photoprodukt im Photozyklus.	14
Abbildung 1.14: Zweizustandsmodell und Dreizustandsmodell für die Torsion um die Bindung C13=C14 von Retinal in <i>bR</i> ₅₆₈ , verdeutlicht durch θ_{13-14} . Fl.: Fluoreszenz.	14
Abbildung 1.15: Modell der Reaktion von (13 <i>E</i>)-Retinyliminium zu (13 <i>Z</i>)-Retinyliminium mit zugehörigen Schwingungen. Wenn <i>bR</i> ₅₆₈ bestrahlt wird, gelangt es zu H (Franck-Condon-Zustand). Dieser Zustand wird auch wegen $\theta \cong 0^\circ$ „all- <i>trans</i> “ genannt. Die zwei dargestellten Ebenen verschieben sich im Lauf der Reaktion durch Gegenrotation zu <i>I</i> ₄₆₀ (oben). Links-Rechts- und ähnliche Pfeile beziehen sich auf Schwingungen. \otimes : „out of plane“-Vektor. Nach unten gerichtete Pfeile stellen die Richtung der Trajektorie von (13 <i>E</i>)-Retinyliminium nach photochemischer Anregung dar. Lys: Lysin. θ : Diederwinkel (beispielsweise CH ₃ -C13=C14-C15). δ : Deformations- schwingung; <i>t</i> : Torsion (τ). In der Abb. ist θ in der Einheit $^\circ$ angegeben.	15
Abbildung Abb.2.1: Vorgeschlagene Modelle für den Photoisomerisierungsprozess von <i>bR</i> ₅₆₈ . a) Dreizustandsmodell, <i>h</i> : Plancksches Wirkungsquantum, ν : Frequenz, CI: Konische Durchdringung, b) Zweizustandsmodell. <i>h</i> : Plancksches Wirkungsquantum, ν : Frequenz, CI: konische Durchdringung.	18
Abbildung 2.2: (2 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-Hepta-2,4,6-trien-1-iminium und Acetat als Gegenion. Acetat wechselwirkt mit a) dritter Doppelbindung, b) zweiter Doppelbindung, c) vierter Doppelbindung und d) erster Doppelbindung.	19
Abb. 3.1: Jabłoński-Diagramm. ①: Absorption. ②: innere Umwandlung. ③: Interkombination (von Singulett nach Triplett). ④: Interkombination (von Triplett nach Singulett). ⑤: vibratorische Relaxation. ⑥: Fluoreszenz. ⑦: Phosphoreszenz.	22

Abbildung 3.2: Konische Durchringung R : Reaktand, h : Plancksches Wirkungsquantum, ν : Frequenz, R^* : Angeregter Reaktand, x_1 : Gradientvektor ($\vec{}$), x_2 : nichtadiabatischer Kopplungsvektor ($\vec{}$), S_0 : elektronischer Grundzustand, S_1 : erster elektronisch angeregter Singulett-Zustand, P_1 : Produkt eins, P_2 : Produkt zwei.....	24
Abbildung 3.3: Orbitalschema für ein CAS-Fenster. arb. unit: arbitrary unit (willkürliche Einheit). HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital. LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.	30
Abbildung 3.4: Unterteilung in QM- und MM-Bereich. Ein QM/MM-Verfahren.....	31
Abbildung 3.5: Skizze zur Beschreibung der drei Ebenen der QM/MM-Methode. Die drei Ebenen („Layer“) werden mit „high“, „medium“ und „low“ bezeichnet.	32
Abbildung 3.6: Skizze zur Beschreibung der Grenze zwischen QM-Teil und MM-Teil. Q_1 , Q_2 , Q_2 und Q_3 definieren Atome im QM-Teil und M_1 , M_2 , M_2 und M_3 stehen für Atome im MM-Teil. Das ungesättigte Atom im QM-Teil wird durch ein H ersetzt.	33
Abbildung 4.1: <i>E</i> -PSB3. Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigem Scan um H10-C3=C4-H11.	36
Abbildung 4.2: Potentialhyperflächen von <i>E</i> -PSB3 für S_0 und S_1 (CASSCF). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Vorderansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.	38
Abbildung 4.3: Potentialhyperflächen von <i>E</i> -PSB3 für S_0 und S_1 (CASSCF). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Rückansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.	39
Abbildung 4.4: <i>Z</i> -PSB3. Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigem Scan um H10-C3=C4-H11.	40
Abbildung 4.5: Potentialhyperflächen von <i>Z</i> -PSB3 für S_0 und S_1 (CASSCF). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Rückansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.	41
Abbildung 4.6: Potentialhyperflächen von <i>Z</i> -PSB3 für S_0 und S_1 (CASSCF). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Rückansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.	42

Abbildung 4.7: Potentialhyperflächen von <i>E</i> -PSB3 für S_0 und S_1 (CASPT2). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Vorderansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.	43
Abbildung 4.8: Potentialhyperflächen von <i>E</i> -PSB3 für S_0 und S_1 (CASPT2). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Rückansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.	44
Abbildung 4.9: Potentialhyperflächen von <i>Z</i> -PSB3 für S_0 und S_1 (CASPT2). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Vorderansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.	45
Abbildung 4.10: Potentialhyperflächen von <i>Z</i> -PSB3 für S_0 und S_1 (CASPT2). Torsion um C2-C3=C4-C5 mit gleichzeitigen Scan um H10-C3=C4-H11. Rückansicht. Der farbliche Verlauf stellt den Gradienten dar.	46
Abbildung 4.11: <i>N-Me-PSB6</i> . Torsionen sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Die ersten beiden Spezies sind mit den Farben des ersten elektronisch angeregten Singulett-Zustandes und die letzten beiden Spezies mit den Farben des elektronischen Grundzustandes versehen.	46
Abbildung 4.12: Energieprofil von <i>N-Me-PSB6</i> während Torsion um Diederwinkel C12-C13=C14-C15 bzw. C10-C11=C12-C13. Die rel. Energien beziehen sich auf den ersten elektronisch angeregten Zustand des Chromophors, bei dem um den Diederwinkel C3-C4=C5-C6 gedreht wird.	49
Abbildung 4.13: Optimierte S_0 -Geometrie von <i>bR</i> . Werte sind in Å (°) angegeben.	51
Abbildung 4.14: Optimierte S_1 -Geometrie von <i>bR</i> . Werte sind in Å (°) angegeben.	51
Abbildung 4.15: Optimierte S_2 -Geometrie von <i>bR</i> . Werte sind in Å (°) angegeben.	52
Abbildung 4.16: Bindungsalternanz des Chromophors von <i>bR</i> in den Zuständen S_0 , S_1 und S_2 . Bindungen beginnen bei der Doppelbindung im β -Iononring und enden bei der Einfachbindung vor der C=N.	53
Abbildung 4.17: Diederwinkel des Chromophors von <i>bR</i> in den Zuständen S_0 , S_1 und S_2 . Diederwinkel beginnen zwischen der ersten Einfachbindung nach dem β -Iononring und enden zwischen der C=N.	54

- Abbildung 4.18: Vertikale elektronische Anregungen von $bR-S_0$. Die Rechnungen basieren auf einer im elektronischen Grundzustand optimierten Geometrie. Linke Seite: SS-CASPT2, rechte Seite: MS-CASPT2. Die führenden Konfigurationen sind auf der linken Seite der Zustände angegeben. GZ: elektronischer Grundzustand, HL: HOMO/LUMO, DA: Doppelanregung. Absorptionsmaxima und Oszillatorstärken befinden sich an entsprechender Stelle. In kursiv ist das experimentelle Absorptionsmaximum für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang angegeben..... 56
- Abbildung 4.19: Vertikale elektronische Anregungen von $bR-S_1-SA2$. Die Rechnungen basieren auf einer im elektronischen Grundzustand optimierten Geometrie. Linke Seite: SS-CASPT2, rechte Seite: MS-CASPT2. Die führenden Konfigurationen sind auf der linken Seite der Zustände angegeben. GZ: elektronischer Grundzustand, DA: Doppelanregung, EA: Einzelanregung, HL: HOMO/LUMO. Absorptionsmaxima und Oszillatorstärken befinden sich an entsprechender Stelle. 58
- Abbildung 4.20: Vertikale elektronische Anregungen von $bR-S_2-SA3$. Die Rechnungen basieren auf einer im elektronischen Grundzustand optimierten Geometrie. Linke Seite: SS-CASPT2, rechte Seite: MS-CASPT2. Die führenden Konfigurationen sind auf der linken Seite der Zustände angegeben. GZ: elektronischer Grundzustand, DA: Doppelanregung, EA: Einzelanregung, HL: HOMO/LUMO. Absorptionsmaxima und Oszillatorstärken befinden sich an entsprechender Stelle. 58
- Abbildung 4.21: S_1 -Geometrie von bR nach einer Torsion um den Diederwinkel C12-C13=C14-C15 bei -100° . Werte sind in Å ($^\circ$) angegeben. 60
- Abbildung 4.22: S_2 -Geometrie von bR nach einer Torsion um den Diederwinkel C12-C13=C14-C15 bei -100° . Werte sind in Å ($^\circ$) angegeben. 60
- Abbildung 4.23: Energieprofile von bR im Vergleich zu Altoè, et al., **2010** während Torsion um C13=14 für den elektronischen Grundzustand und den ersten angeregten Singulett-Zustand. Die rel. Energien beziehen sich auf den ersten elektronisch angeregten Singulett-Zustand des Chromophors, bei dem um C13=C14 gedreht wird. 62
- Abbildung 4.24: Energieprofil von $bR-C13 = C14-S_2$. Zusätzlich sind die aus der state-averaged-Berechnung ermittelten S_0 - und S_1 -Zustände angegeben. Die Energien stehen in Relation zum S_1 -Zustand des Chromophors, bei dem um den Diederwinkel C3-C4=C5-C6 gedreht wird. 63

Abbildung 4.25: Energieprofile für die Torsion um die $C13 = C14$ und die $C11 = C12$. Im S_1 -Zustand. Zusätzlich sind die aus der state-averaged-Berechnung ermittelten S_0 -Zustände angegeben.....	64
Abbildung 4.26: Bindungslängen von $H\cdots O25$ in bR im ersten und zweiten elektronisch angeregten Singulett-Zustand. Hierbei wurde eine Torsion des Diederwinkels $C12-C13=C14-C15$ von -155° bis -100° durchgeführt.....	65
Abbildung 4.27: Verwendete Startgeometrien. a) Ausschnitt aus bR von Altoè, et al., 2010 , b) Ausschnitt aus bR von Poli. Gepunktete Linien zeigen Wasserstoffbrückenbindungen. Die zugehörigen Werte geben die Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen ($H\cdots O$) wieder. c) Überlagerte Strukturen von a) + b).	67
Abbildung 4.28: Optimierte S_0 -Geometrie von bR -ARNASH. Werte sind in Å ($^\circ$) angegeben.....	68
Abbildung 4.29: Bindungsalternanz des Chromophors von bR - S_0 und bR -ARNASH- S_0 im Zustand S_0 . Bindungen beginnen bei der Doppelbindung im β -Iononring und enden bei der Einfachbindung vor der C=N-Bindung.	69
Abbildung 4.30: Diederwinkel des Chromophors von bR - S_0 und bR -ARNASH- S_0 . Diederwinkel beginnen zwischen der ersten Einfachbindung nach dem β -Iononring und enden zwischen der C=N-Bindung.....	70
Abbildung 4.31: Vertikale elektronische Übergänge von bR -ARNASH- S_0 . Die Rechnungen basieren auf einer im elektronischen Grundzustand optimierten Geometrie. Linke Seite: SS-CASPT2, rechte Seite: MS-CASPT2. Die führenden Konfigurationen sind auf der linken Seite der Zustände angegeben. GZ: elektronischer Grundzustand, DA: Doppelanregung, HL: HOMO/LUMO. Absorptionsmaxima und Oszillatorstärken befinden sich an entsprechender Stelle.	71
Abbildung E.1: Vereinfachter Photozyklus von Bakteriorhodopsin. Die Werte in Klammern weisen auf das Absorptionsmaximum hin. Die Pfeile geben die Richtung der Reaktion an. Die Reaktionen verlaufen thermisch, wenn nicht durch $h\nu$ (photochemische Reaktion) gekennzeichnet. Die angegebenen Zeiten zwischen Pfeilen stehen für die Relaxationszeiten erster Ordnung bei $30^\circ C$. Die Zustände sind mit gerundeten Absorptionsmaxima angegeben. Im Text sind genauere Absorptionsmaxima aufgeführt.....	108
Abbildung E.2: Symbol für den vereinfachten Photozyklus von Bakteriorhodopsin. Die unterschiedliche Schattierung hebt die verschiedenen Zustände des Bakteriorhodopsin hervor, wobei die Schattierungen wiederholt benutzt werden und daher keinem bestimmten Zustand	

zugeordnet werden. Die unterstichene „10“ steht für die Symbolnummer der Grafik. „12“ deutet den hauptsächlichsten Photozyklus an, „14“ impliziert den verzweigten Teil und „16“ (Kuchenstück) stellt den stabilen Teil der Spezies dar. Pfeile verdeutlichen die Reaktionsprozesse. „P“ weist auf den Paging-Prozess hin, welcher mittels Laser- (Light Amplification by Stimulated Emission Radiation)strahl mit einer Wellenlänge von 600 nm induziert wird. Bei „W“ findet der Schreibprozess verursacht durch einen Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 680 nm statt. „C“ kennzeichnet den Löschprozess, welcher durch einen Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 420 nm initiiert wird. 109

Abbildung E.3: Sowohl Schreib- als auch Leseprozess von Bakteriorhodopsin für die Verwendung als optisches Speichermedium. x-Achse: Sowohl Schreib- als auch Leseprozess-Geräte, y-Achse: wie in der Abbildung angegeben. τ_p : Impulsdauer. 24: Küvette. 30: Speicherseite. 32: Datenfeld. 34: Datenstrahlen. 36a: Datenzelle a. 36b: Datenzelle b. 36c: Datenzelle c. 40: CID-Element (Ladungsinjektions-Gerätelement)..... 110

Abbildung E.4: Schema eines adaptiv-fokussierenden Schlieren-Systems. Die Testregion soll einen Gasbrenner darstellen. Pfeile weisen auf Laserstrahlen hin. 111

C: Tabellenverzeichnis

Tabelle A.1: Energieprofil von <i>N-Me-PSB6-C13 = C14-S₁</i> . Führende Konfigurationen der CASSCF-Rechnungen. Links Diederwinkel C12-C13=C14-C15 in ° ..	79
Tabelle A.2: Energieprofil von <i>N-Me-PSB6-C11 = C12-S₁</i> . Führende Konfigurationen der CASSCF-Rechnungen. Links Diederwinkel C11-C12=C13-C14 in ° ..	80
Tabelle A.3: Bindungslängen des Chromophors von <i>bR-S₀</i> , <i>bR-S₁-SA2</i> , <i>bR-S₁-SA3</i> , <i>bR-S₂-SA3</i> und <i>bR-ARNASH-S₀</i> . Bindungslängen für alternierende C=C.....	81
Tabelle A.4: Bindungslängen des Chromophors von <i>bR-S₀</i> , <i>bR-S₁-SA2</i> , <i>bR-S₁-SA3</i> , <i>bR-S₂-SA3</i> und <i>bR-ARNASH-S₀</i> . Bindungslängen für alternierende C-C.....	82
Tabelle A.5: Diederwinkel des Chromophors von <i>bR-S₀</i> . Diederwinkel beginnen zwischen der ersten Einfachbindung nach dem β-Iononring und enden zwischen der C=N.....	83
Tabelle A.6: Diederwinkel des Chromophors von <i>bR-S₁-SA2</i> . Diederwinkel beginnen zwischen der ersten Einfachbindung nach dem β-Iononring und enden zwischen der C=N.....	83
Tabelle A.7: Diederwinkel des Chromophors von <i>bR-S₁-SA3</i> . Diederwinkel beginnen zwischen der ersten Einfachbindung nach dem β-Iononring und enden zwischen der C=N.....	84
Tabelle A.8: Diederwinkel des Chromophors von <i>bR-S₂-SA3</i> . Diederwinkel beginnen zwischen der ersten Einfachbindung nach dem β-Iononring und enden zwischen der C=N.....	84
Tabelle A.9: Diederwinkel des Chromophors von <i>bR-ARNASH-S₀</i> . Diederwinkel beginnen zwischen der ersten Einfachbindung nach dem β-Iononring und enden zwischen der C=N.....	85
Tabelle A.10: Vertikale elektronische Anregungen von <i>bR-S₀</i> . CASSCF-, SS-CASPT2- und MS-CASPT2-Energien in Hartree und relative Elektronenvolt sowie in Wellenlängen. Die relativen Energien beziehen sich jeweils auf den elektronischen Grundzustand.....	85
Tabelle A.11: Vertikale elektronische Übergänge von <i>bR-S₁-SA2</i> . CASSCF-, SS-CASPT2- und MS-CASPT2-Energien in Hartree und Elektronenvolt sowie in Wellenlängen. Die relativen Energien beziehen sich jeweils auf den elektronischen Grundzustand.....	86
Tabelle A.12: Vertikale elektronische Übergänge von <i>bR-S₁-SA3</i> . CASSCF-, SS-CASPT2- und MS-CASPT2-Energien in Hartree und Elektronenvolt sowie in Wellenlängen. Die relativen Energien beziehen sich jeweils auf den elektronischen Grundzustand.....	86

Tabelle A.13: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_2-SA3$. CASSCF-, SS-CASPT2- und MS-CASPT2-Energien in Hartree und Elektronenvolt sowie in Wellenlängen Die relativen Energien beziehen sich jeweils auf den elektronischen Grundzustand.....	86
Tabelle A.14: Vertikale elektronische Anregungen von $bR-ARNASH-S_0$. CASSCF-, SS-CASPT2- und MS-CASPT2-Energien in Hartree und Elektronenvolt sowie in Wellenlängen. Die relativen Energien beziehen sich jeweils auf den elektronischen Grundzustand.....	87
Tabelle A.15: Vertikale elektronische Anregungen von $bR-S_0$. Oszillatorstärken der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.....	87
Tabelle ^o A.16: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_1-SA2$. Oszillatorstärken der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.....	88
Tabelle A.17: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_1-SA3$. Oszillatorstärken der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.....	88
Tabelle ^o A.18: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_2-SA3$. Oszillatorstärken der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.....	89
Tabelle ^o A.19: Vertikale elektronische Anregungen von $bR-ARNASH-S_0$. Oszillatorstärken der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.....	89
Tabelle A.20: Vertikale elektronische Anregungen von $bR-S_0$. Führende Konfigurationen der CASSCF und MS-CASPT2-Rechnungen.....	90
Tabelle A.21: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_1-SA2$. Führende Konfigurationen der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.....	90
Tabelle A.22: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_1-SA3$. Führende Konfigurationen der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.....	91
Tabelle A.23: Vertikale elektronische Übergänge von $bR-S_2-SA3$. Führende Konfigurationen der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.....	91
Tabelle A.24 Vertikale elektronische Anregung von $bR-ARNASH-S_0$. Führende Konfigurationen der CASSCF- und MS-CASPT2-Rechnungen.	92

D: Literaturverzeichnis

- [1] Alam, M., Oesterhelt, D., *J. Mol. Biol.* **1984**, *176*, 49-475.
- [2] Alsfasser, R., Janiak, C., Klapötke, T. M., Meyer, H.-J. in *Moderne Anorganische Chemie 3 Aufl.* (Hrsg.: Riedel, E.), Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, **2007**, S. 566.
- [3] Altoè, P., Cembran, A., Olivucci, M., Garavelli, M., *PNAS*, **2010**, *107*, 20172-20177 und SI.
- [4] Altoè, P., Stenta, M., Bottoni, A., Garavelli, M., *Theor Chem Acc*, **2007**, *118*, 219-240.
- [5] Altoè, P., Stenta, M., Weingart, O., *COBRAMM ESSENTIAL HOW - TO*, 1. Aufl., **2011**, S. 1-22.
- [6] Armstrong, W. P., "California's Pink Salt Lakes", LIFE SCIENCES DEPARTMENT Palomar College San Marcos (United States), found at <http://waynesword.palomar.edu/plsept98.htm>, **2013**.
- [7] Berg, J. M., Tymoczko, J. L., Stryer, L., *Biochemie*, 5. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg · Berlin, **2003**, S. 361-364, S 554-555.
- [8] Birge, R. R. (Syracuse University), US005559732A, **1996**.
- [9] Braiman, M., Mathies, R., *PNAS*, **1982**, *79*, 403-407.
- [10] Braslavsky, S. E., *Pure Appl. Chem.*, **2006**, *79*, 293-465.
- [11] Caddigan, E., Cohen, J., Gullingsrud, J., Stone, J., *VMD User's Guide*, 1st ed., **2005**, pp.1-178.
- [12] CambridgeSoft, PerkinElmer ChemBioDraw[®] 13.0.0.3015, Program for Scientific Drawing, PerkinElmer Informatics, 940 Winter St. Waltham, MA 02451 (United States), **2013**.
- [13] Cao, Y., Schenk, J. O., Fiddy, M. A., *Opt. Photonic Lett.*, **2008**, *1*, 1-7.
- [14] Carstensen, D., Kirch, T., Spaar, I., Hinrichs, M., Löhmann, S., Thele, S., PdfEditor 2.0.0.14 Demo Version, Program for Editing, Creating, and Combining PDF Documents, PixelPlanet, Bremen (Germany), **2013**.
- [15] Case, D. A., Darden, T. A., Cheatham, T. E., III, Simmerling, C. L., Wang, J., Duke, R. E., Luo, R., Merz, K. M., Wang, B, Pearlman, D. a., Crowley, M., Brozell, S., Tsui, V., Gohlke, H., Mongan, J., Hornak, V., Cui, G., Beroza, P. Schafmeister, C., Caldwell, J. W., Ross, W. S., and Kollman, P. A., *Amber 8 Users' manual*, 1. Aufl., **2004**, 1-310.
- [16] Case, D. A., Darden, T. A., Cheatham, T. E., III, Simmerling, C. L., Wang, J., Duke, R. E., Luo, R., Merz, K. M., Wang, B, Pearlman, D. a., Crowley, M., Brozell, S., Tsui, V., Gohlke, H., Mongan, J., Hornak, V., Cui, G., Beroza, P. Schafmeister, C., Caldwell, J. W., Ross, W. S., and Kollman, P. A. (2004), AMBER 8, University of California, San Francisco.

- [17] Cembran A., Bernardi, F., Olivucci, M., Garavelli, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 16018-16037, and SI.
- [18] Cheetham Salt Limited, "Oblate Spheroid", Cheetham Salt Limited Melbourne (Australia), found at <http://oblate-spheroid.blogspot.de/2007/04/light-wavelength-analysis-nets-purple.html>, **2013**.
- [19] De Vico, L., Page, C. S., Garavelli, M., Bernardi, F., Basosi, R., Olivucci, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4124-4134.
- [20] Dioumaev, A. K., Brown, L. S., Needleman, R., Lanyi, J. K., *Biochemistry*, **1999**, *38*, 10070-10078.
- [21] Dobler, J., Zinth, W., Kaiser, W., Oesterhelt, D., *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, **1988**, *144*, 215-220.
- [22] Downie, J. D., *APPLIED OPTICS*, **1995**, *34*, 6021-6027.
- [23] Engelman, D. M., Henderson, R., McLachlan, A. D., Wallace, B. A., *PNAS*, **1980**, *77*, 2023-2027.
- [24] Elazari-Volcani, B. in *Bergey's Manual of determinative bacteriology 7th ed.* (Hrsg.: Breed, R. S.), Williams & Wilkins, Baltimore, **1957**, S. 207-213.
- [25] Ferrari, J. A., Garbusi, E., Frins, E. M., *OPTICS LETTERS*, **2004**, *29*, 1138-1140.
- [26] Foresman, J. B., Frisch, Æ., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1996**, i-305.
- [27] Gachignard, M., "Somewhere Beyond the Sea", Department of Music and Performing Arts Professions New York (United States), found at http://sailingwithsarah.blogspot.de/2010_07_01_archive.html, **2013**.
- [28] Garavelli, M., Bernardi, F., Robb, M. A., Olivucci, M., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **1999**, *463*, 59-64.

- [29] Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [30] Gibbons, N. E. in *BERGEY'S MANUAL OF Systematic Bacteriology Vol. 3* (Hrsg.: Staley, J. T., Bryant, M. P., Pfennig, N., Holt, J. G., Murray, R. G. E., Brenner, D. J., Krieg, N. R., Moulder, J. W., Sneath, P. H. A., Williams, S. T.), Williams & Wilkins, Baltimore, **1989**, S. 2218-2219.
- [31] Gillespie, N. B., Wise, K. J., Ren, L., Stuart, J. A., Marcy, D. L., Hillebrecht, J., Li, Q., Ramos, L., Jordan, K., Fyvie, S., Birge, R. R., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 13352-13361.
- [32] González-Luque, R., Garavelli, M., Bernardi, F., Merchán, M., Robb, M. A., Olivucci, M., *PNAS*, **2000**, *97*, 9379-9384.
- [33] Gozem, S., Krylov, A. I., Olivucci, M., *JCTC*, **2013**, *9*, 284-292 und SI.
- [34] Grant, W. D., Larsen, H. in *BERGEY'S MANUAL OF Systematic Bacteriology Vol. 3* (Hrsg.: Staley, J. T., Bryant, M. P., Pfennig, N., Holt, J. G., Murray, R. G. E., Brenner, D. J., Krieg, N. R., Moulder, J. W., Sneath, P. H. A., Williams, S. T.), Williams & Wilkins, Baltimore, **1989**, S. 2216-2218.
- [35] Hajian, H., Soltani-Vala, A., Kalafi, M., *Optics Communications*, **2013**, *292*, 149-157.
- [36] Hampp, N., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1755-1776.
- [37] Hampp, N., Silber, A., *Pure Appl. Chem.*, **1996**, *68*, 1361-1366.
- [38] Hasson, K. C., Gai, F., Anfinrud, P. A., *PNAS*, **1996**, *93*, 15124-15129.
- [39] Hayashi, S., Tajkhorshid, E., Schulten, K., *Biophys. J.*, **2003**, *85*, 1440-1449.
- [40] Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**, S. 40-43.
- [41] Hofrichter, J., Henry, E. R., Lozier, R. H., *Biophys. J.*, **1989**, *56*, 693-706. 54

- [42] IrfanView for Windows 9x, NT, 2000, XP, Vista, Win7 and Win8 Version 4.35, Program for Editing Graphics, Irfan Skiljan, Jajce (Bosnia), **2012**.
- [43] IUPAC Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry (CNOC) and IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature (CBN), *FEBS*, **1972**, 25, 397-408.
- [44] IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature (JCBN), *FEBS*, **1982**, 129, 1-5.
- [45] John, S., *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, **1987**, 58, 2486-2489.
- [46] Karlström, G., Lindh, R., Malmqvist P.-Å., Roos, B. O., Ryde, U., Veryazov, V., Widmark, P.-O., Cossi, M., Schimmelpfennig, B., Neogrady, P., Seijo, L., *Computational Material Science*, **2003**, 28, 222-239.
- The following persons have contributed to the development of the MOLCAS software:
Andersson, K., Barysz, M., Bernhardsson, A., Blomberg, M. R. A., Carissan, Y., Cooper, D. L., Cossi, M., Devarajan, A., Fülcher, M. P., Gaenko, A., Gagliardi, L., de Graaf, C., Hess, B. A., Hagberg, D., Karlström, G., Krogh, J. W., Lindh, R., Malmqvist, P.-Å., Nakajima, T., Neogrady, P., Olsen, J., Pedersen, T. B., Raab, J., Roos, B. O., Ryde, U., Schimmelpfennig, B., Schütz, M., Seijo, L., Serrano-Andrés, L., Siegbahn, P. E. M., Stålring, J., Thorsteinsson, T., Veryazov, V., Widmark, P.-O.
- [47] Kästner, J., Thiel, S., Senn, H. M., Sherwood, P., Thiel, W., *JCTC*, **2007**, 3, 1064-1072.
- [48] Klaffki, N., Weingart, O., Garavelli, M., Spohr, E., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 14299-14305.
- [49] Klán, P., Wirz, J., *PHOTOCHEMISTRY OF ORGANIC COMPOUNDS From Concepts to Practice*, 1st ed., John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, **2009**, pp. 25-28.
- [50] Klessinger, M., *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 597-599.
- [51] Kobayashi, T., Saito, T., Ohtani, H., *NATURE*, **2001**, 414, 531-534.
- [52] Kouyama, T., Bogomolni, R. A., Stoeckenius, W., *Biophys. J.*, **1985**, 48, 201-208.
- [53] Krauss, T. F., De La Rue, R. M., Brand, S., *NATURE*, **1996**, 383, 699-702.
- [54] Kühlbrandt, W., *NATURE*, **2000**, 406, 569-570.
- [55] Kupper, J., Marwan, W., Typke, D., Grünberg, H., Uwer, U., Gluch, M., Oesterhelt, D., *JOURNAL OF BACTERIOLOGY*, **1994**, 176, 5184-5187.

- [56] Larsen, H., Grant, W. D. in *BERGEY'S MANUAL OF Systematic Bacteriology Vol. 3* (Hrsg.: Staley, J. T., Bryant, M. P., Pfennig, N., Holt, J. G., Murray, R. G. E., Brenner, D. J., Krieg, N. R., Moulder, J. W., Sneath, P. H. A., Williams, S. T.), Williams & Wilkins, Baltimore, **1989**, S. 2219-2224.
- [57] Lazarova, T., Querol, E., Padrós, E., *Photochemistry and Photobiology*, **2009**, 85, 617-623.
- [58] Leach, A. R., *Molecular Modelling PRINCIPLES AND APPLICATIONS*, 2nd ed., Pearson Education Limited, Harlow, **2001**, pp.27-29, 36-38, 111-113.
- [59] Liébecq, C., International Union of Biochemistry and Molecular Biology BIOCHEMICAL NOMENCLATURE AND RELATED DOCUMENTS A COMPENDIUM, 2nd ed., Portland Press Ltd, London, **1992**, pp. 226-236, 247-251.
- [60] Lindorff-Larsen, K., Piana, S., Palmo, K., Maragakis, P., Klepeis, J. L., Dror, R. O., and Shaw, D. E., *PROTEINS*, **2010**, 78, 1950-1958.
- [61] Lintig, J. v., Vogt, K., *jbc*, **2000**, 275, 11915-11920.
- [62] Lund University, *MOLCAS version 6.4 Users's Manual*, 1. Aufl., Lund University, Lund, **2006**, p. 2.
- [63] Luecke, H., *Biochimica et Biophysika*, **2000**, 1460, 133-156.
- [64] Mathies, R. A., Brito Cruz, C. H., Polard, W. T., Shank, C. V., *SCIENCE*, **1988**, 240, 777-779.
- [65] Max Planck Institute of Biochemistry, "Chemotaxis and phototaxis of Halobacterium salinarium", Max Planck Institute of Biochemistry Department of Membrane Biochemistry Planegg (Germany), found at http://www.biochem.mpg.de/en/eg/oesterhelt/web_page_list/Topic_sigtrans_network_Hasal/, **2013**.
- [66] Microsoft® Office Excel® 2007 (12.0.4518.1014) SP3 MSO (12.0.4518.1014), Program for Doing Calculations, Microsoft, Redmond, Washington (United States), **2008**.
- [67] Microsoft® Office Word 2007 (12.0.6668.5000) SP3 MSO (12.0.6662.5000), Program for Writing Documents, Microsoft, Redmond, Washington (United States), **2008**.
- [68] Microsoft® Windows®, Paint 6.0, Program for Creating and Editing Simple Raster Graphics, Microsoft, Redmond, Washington (United States), **2007**.
- [69] Moss, G. P., Smith, P. A. S., Tavernier, D., *Pure & Appl. Chem.*, **1995**, 67, 1307-1375.
- [70] Müller, F., Kaupp, U. B., *Naturwissenschaften*, **1998**, 85, 49-61.

- [71] Ng, W. V., Kennedy, S. P., Mahairas, G. G., Berquist, B., Pan, M., Shukla, H. D., Lasky, S., R., Baliga, N. S., Thorsson, V., Sbrogna, J., Swartzell, S., Weir, D., Hall, J., Dahl, T. A., Welti, R., Goo, Y. A., Leithauser, B., Keller, K., Cruz, R., Danson, M. J., Hough, D. W., Maddocks, D. G., Jablonski, P. E., Krebs, M., P., Angevine, C. M., Dale, H., Isenbarger, T. A., Peck, R. F., Pohlschroder, M., Spudich, J. L., Jung, K.-H., Alam, M., Freitas, T., Hou, S., Daniels, C. J., Dennis, P. P., Omer, A. D., Ebhardt, H., Lowe, T. M., Liang, P., Riley, M., Hood, L., DasSarma, S., *PNAS*, **2000**, *97*, 12176-12181 und SI.
- [72] Oesterhelt, D., Stoeckenius, W., *NATURE NEW BIOLOGY*, **1971**, *233*, 149-152.
- [73] Pletnev, S., Pletneva, N. V., Souslova, E. A., Chudakov, D. M., Lukyanov, S., Wlodawer, A., Dauter, Z., Pletnev, V., *Acta Cryst.*, **2012**, *D68*, 1088-1097.
- [74] Popp, A., Wolperdinger, M., Hampp, N., Bräuchle, C., Oesterhelt, D., *Biophysical Journal*, **1993**, *65*, 1449-1459.
- [75] Pudewills, J., Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2009**.
- [76] Ramos da Silva Junior, M., Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2011**.
- [77] Reinhold, J. in *Quantentheorie der Moleküle-Einführung*, 3.Aufl., (Hrsg.: Elschenbroich, C., Hensel, F., Hopf, H.), B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2006**, S. 19-21, 98, 127-130, 243-246, 265-268.
- [78] Rogers, D. M., Wells, C., Joseph, M., Boddington, V. J., McDouall, J. J. W., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **1998**, *434*, 239-245.
- [79] Roy, S., Prasad, M., Topolancik, J., Vollmer, F., *J. Appl. Phys.*, **2010**, *107*, 053115-1-053115-9.
- [80] Samoilovich, M. I., Belyanin, A. F., Grebennikov, E. P., Guriyanov, A. V., *Nanotechnology*, **2002**, *13*, 763-767.
- [81] Schaftenaar, G., Noordik, J. H., *Journal of Computer Aided Molecular Design*, **2000**, *14*, 123-134.
- [82] Sreekanth, K. V., Zeng, S., Shang, J., Yong, K.-T., Yu, T., *SCIENTIFIC REPORTS*, **2012**, *2*, 1-7 und SI.
- [83] Steed, J. W., Atwood, J. L., *Supramolecular Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, **2009**, S. 28-32.
- [84] Stowasser, J. M., Petschenig, M., Skutsch, F., *STOWASSER*, 1. Aufl., HPT-Medien AG, Zug, **1998**, S. 452.
- [85] Stückelberg, E. C. G., *Helvetica Physica Acta*, **1932**, *5*, 369-422.

[86] Szabo, A., Ostlund, N. S., *MODERN QUANTUM CHEMISTRY-Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 1. Aufl., DOVER PUBLICATIONS, INC., Mineola, **1996**, pp. 60-64, 233-236.

[87] Ter Haar, D., *Collected Papers of L. D. Landau*, 2nd ed., Pergamon Press Ltd. and Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., **1967**, pp. 63-66. 62

[88] Theoretical and Computational Biophysics Group, “Bacteriorhodopsin and the Purple Membrane”, Theoretical and Computational Biophysics Group, NIH Center for Macromolecular Modeling and Bioinformatics, at the Beckman Institute, University of Illinois at Urbana-Champaign (United States), found at <http://www.ks.uiuc.edu/Research/newbr/>, **2013**.

[89] Theoretical and Computational Biophysics Group, “Bacteriorhodopsin”, Theoretical and Computational Biophysics Group, NIH Center for Macromolecular Modeling and Bioinformatics, at the Beckman Institute, University of Illinois at Urbana-Champaign (United States), found at http://www.ks.uiuc.edu/Research/newbr/br_fig.html, **2013**.

This image was made with VMD and is owned by the Theoretical and Computational Biophysics Group, NIH Center for Macromolecular Modeling and Bioinformatics, at the Beckman Institute, University of Illinois at Urbana-Champaign.

[90] Vanni, S., Garavelli, M., Robb, M. A., *Chemical Physics*, **2008**, *347*, 46-56.

[91] Ventosa, A., Oren, A., *INTERNATIONAL JOURNAL OF SYSTEMATIC BACTERIOLOGY*, **1996**, *46*, 347.

[92] Vitruvius Pollio, M., *De ARCHITECTURA LIBRI DECEM*, 1. Aufl., Amsterdam, **1649**, S. 160.

[93] Weingart, O., *Chemical Physics*, **2008**, *349*, 348-355.

[94] Weingart, O., Migani, A., Olivucci, M., Robb, M., A., Buß, V., Hunt, P., *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 4685-4693. 106

[95] Weingart, O., Schapiro, I., Buß, V., *J Mol Model*, **2006**, *12*, 713-721.

[96] Weingart, O., Schapiro, I., Buß, V., *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 3782-3788.

[97] Werner, H.-J., Knowles, P. J., *MOLPRO User's Manual Version 2006.1*, 1. Aufl., University College Cardiff, Cardiff, **2006**. 89

[98] Werner, H.-J., Meyer, W., *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*, 5794-5801.

[99] Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**, S. 2006.

[100] Woese, C. R., Fox, G. E., *PNAS*, **1977**, *74*, 5088-5090.

[101] Yablonovich, E., *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, **1987**, *58*, 2059-2062.

[102] Zener, C., *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1932**, *137*, 696-702. 63

[103] Zivkovic, B., “BIO101 – Current Biological Diversity”, Verlagsgrupe Georg von Holtzbrinck GmbH Stuttgart (Germany), found at <http://blogs.scientificamerican.com/a-blog-around-the-clock/2011/10/29/bio101-current-biological-diversity/>, **2013**.

[104] Zivkovic, B., “BIO101 – Current Biological Diversity”, Verlagsgrupe Georg von Holtzbrinck GmbH Stuttgart (Germany), found at <http://blogs.scientificamerican.com/a-blog-around-the-clock/files/2011/10/a1-tree-of-life2.gif>, **2013**.

E: Anwendungsmöglichkeiten

E.1: Bakteriorhodopsin für nanoelektronische Bauelemente

Bakteriorhodopsin ist ein natürlicher photonischer Kristall. Ein photonischer Kristall ist nach Yablonovich, E., **1987** „eine dreidimensionale periodische dielektrische Struktur [... mit] einer elektromagnetischen Bandlücke, welche mit der elektronischen Bandkante überlappt“. D. h., ein photonischer Kristall sei eine dielektrische Spezies mit Periodizität in drei Dimensionen, welche eine metallähnliche elektronische Bandstruktur besitzt. Tatsächlich sind neuerdings auch eindimensionale und zweidimensionale photonische Kristalle bekannt. Photonische Kristalle sind im Bereich der nanoelektronische Bauelemente als optische Leiterplatten von Interesse.^[80, 101, 45, 13, 82, 35, 53, 79]

E.2: Bakteriorhodopsin als optischer Speicher

Wegen der hohen thermischen und photochemischen Stabilität von bR_{568} und den Zuständen P_{490} und Q_{380} gegen Schädigung, kommt Bakteriorhodopsin als optisches Speichermedium in Betracht. (Abb. 1.16). Nach initiiertender photochemischer Anregung gelangt bR_{568} zum Zustand H im FC-Bereich und relaxiert über die Zustände I_{460} (Minimum im S_1 -Zustand und J_{625} (vibratorisch angeregter elektronischer Grundzustand) zum Photoprodukt K_{590} . Anschließend erfolgen thermische Reaktionen von L_{550} über M_{410} und N_{560} bis hin zu O_{640} und wieder zurück zu bR_{568} . K_{590} und M_{410} können auch direkt wieder zu bR_{568} via Photoanregung konvertiert werden.^[8, 37]

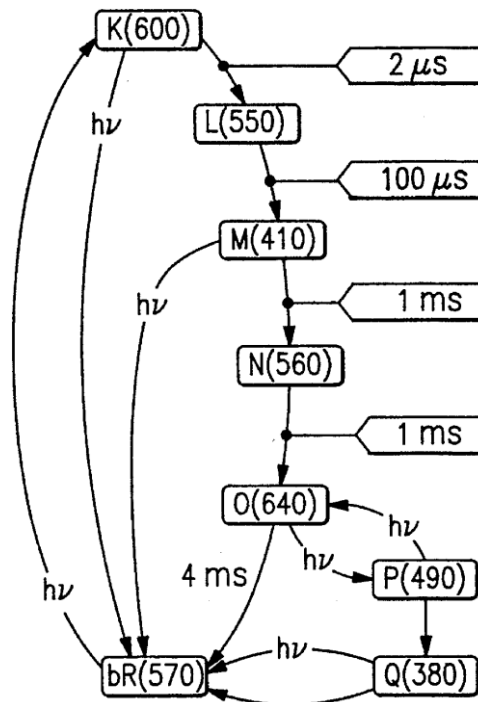


Abbildung 1.16: Vereinfachter Photozyklus von Bakteriorhodopsin. Die Werte in Klammern weisen auf das Absorptionsmaximum hin. Die Pfeile geben die Richtung der Reaktion an. Die Reaktionen verlaufen thermisch, wenn nicht durch $h\nu$ (photochemische Reaktion) gekennzeichnet. Die angegebenen Zeiten zwischen Pfeilen stehen für die Relaxationszeiten erster Ordnung bei 30 °C. Die Zustände sind mit gerundeten Absorptionsmaxima angegeben. Im Text sind genauere Absorptionsmaxima aufgeführt.^[8, 14]

Der hauptsächliche Photozyklus kann erweitert werden, wenn der Zustand O_{640} bestrahlt wird. (Abb. 1.17). Dadurch kann der Zustand P_{490} erhalten werden, welcher thermisch zu Q_{380} reagieren kann. Des Weiteren kann P_{490} photochemisch wieder zu O_{640} zurück reagieren. Um den erweiterten Photozyklus zu schließen kann Q_{380} sowohl photochemisch als auch thermisch zu bR_{568} zurück reagieren. Eine Mischung von 95 % bR_{568} und 5 % $P_{490} + Q_{380}$ wurde als optimal für die Darstellung von „0“ angesehen und 90 % bR_{568} und 10 % $P_{490} + Q_{380}$ wurden für „1“ verwendet. „0“ und „1“ stehen dabei für die Ziffern des Binärcodes.^[8, 37]

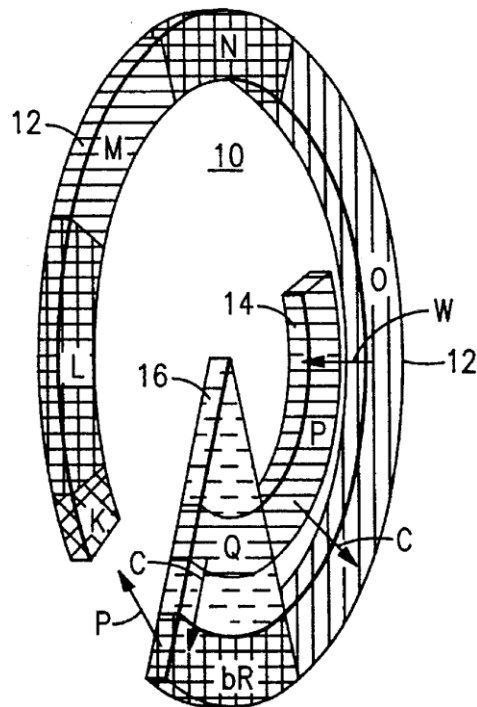


Abbildung 1.17: Symbol für den vereinfachten Photozyklus von Bakteriorhodopsin. Die unterschiedliche Schattierung hebt die verschiedenen Zustände des Bakteriorhodopsin hervor, wobei die Schattierungen wiederholt benutzt werden und daher keinem bestimmten Zustand zugeordnet werden. Die unterstrichene „10“ steht für die Symbolnummer der Grafik. „12“ deutet den hauptsächlichlichen Photozyklus an, „14“ impliziert den verzweigten Teil und „16“ (Kuchenstück) stellt den stabilen Teil der Spezies dar. Pfeile verdeutlichen die Reaktionsprozesse. „P“ weist auf den Paging-Prozess hin, welcher mittels Laser- (Light Amplification by Stimulated Emission Radiation)strahl mit einer Wellenlänge von 600 nm induziert wird. Bei „W“ findet der Schreibprozess verursacht durch einen Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 680 nm statt. „C“ kennzeichnet den Löschprozess, welcher durch einen Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 420 nm initiiert wird.^[8, 14]

Auf Daten kann via orthogonaler sequentieller Ein-Photonen-Anregung zugegriffen werden. (Abb. 1.18). Ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 600 nm wird für die Anregung von bR_{568} verwendet, um den Photozyklus in Gang zu setzen. Für den Schreibprozess wird ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 680 nm benutzt, wodurch der Zustand O_{640} zunächst in den Zustand P_{490} und schließlich durch thermische Relaxation in den Zustand Q_{380} übergeht.

Der Leseprozess wird mittels eines Paging-Laserstrahls und einem anschließenden Schreib-Laserstrahl mit geringer Leistung (0,01 % der ursprünglichen Leistung des Schreib-Laserstrahls) ermöglicht. Die Löschung von Daten kann durch einen blauen Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 420 nm erreicht werden.^[8, 37]

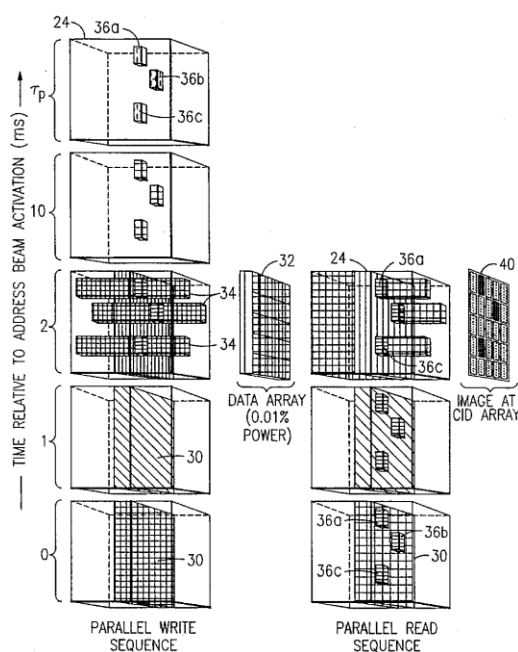


Abbildung 1.18: Sowohl Schreib- als auch Lesevorgang von Bakteriorhodopsin für die Verwendung als optisches Speichermedium. x-Achse: Sowohl Schreib- als auch Lesevorgang-Geräte, y-Achse: wie in der Abbildung angegeben. τ_p : Impulsdauer. 24: Küvette. 30: Speicherseite. 32: Datenfeld. 34: Datenstrahlen. 36a: Datenzelle a. 36b: Datenzelle b. 36c: Datenzelle c. 40: CID-Element (Ladungsinjektions-Gerätelement).^[8, 14]

Eine weitere Anwendung für Bakteriorhodopsin als optischer Speicher ist der Einsatz von Hologrammen, auf den im Rahmen dieser Masterarbeit nicht näher eingegangen wird.^[74]

E.3: Bakteriorhodopsin-Folien in adaptiv-fokussierenden Schlieren-Systemen

Bakteriorhodopsin-Folien können in adaptiv-fokussierenden Schlieren-Systemen für die qualitative Analyse der Brechungsindexänderung verwendet werden. Ein adaptiv-fokussierendes Schlieren-System besteht aus einer ausgedehnten Lichtquelle, einem (Abb. 1.19). Das durch die Quelle produzierte Licht passiert das Quellgitter, welches schwarz-weiß gemustert ist. Die Testregion verursacht durch den Gasbrenner eine Brechungsindexänderung. Die gebrochene Strahlung trifft auf eine Linse und anschließend auf das Abschirmungsgitter. Das Abschirmungsgitter wurde als photographisches Negativ des Quellgitters in das Schlieren-System integriert. Die im Brechungsindex variierte Strahlung passiert teilweise das Abschirmungsgitter und kann auf der Bildebene betrachtet werden. Das im Brechungsindex nicht veränderte Licht und Teile des variierten Lichts werden durch das Abschirmungsgitter an der Transmission gehindert.^[22]

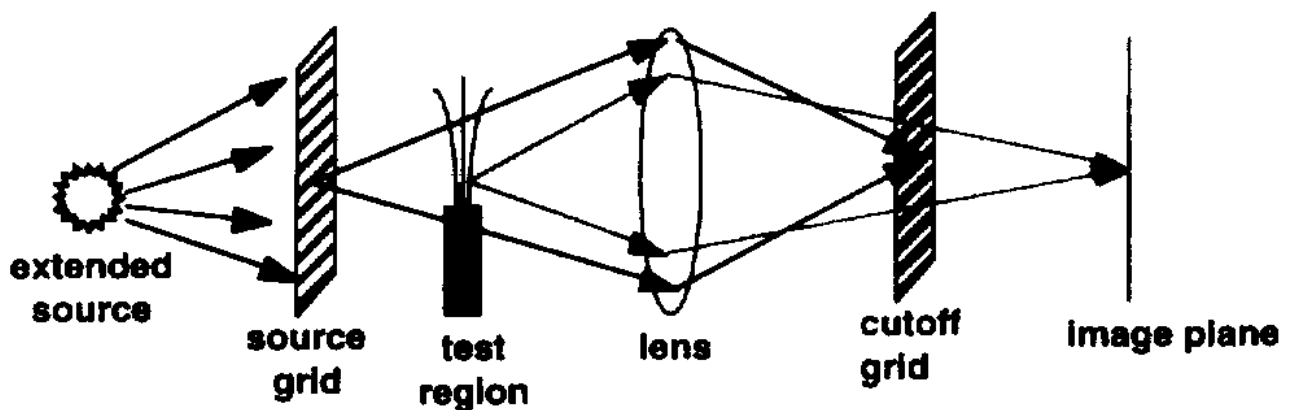


Abbildung 1.19: Schema eines adaptiv-fokussierenden Schlieren-Systems. Die Testregion soll einen Gasbrenner darstellen. Pfeile weisen auf Strahlung hin.^[22]

Das Abschirmungsgitter kann durch Bakteriorhodopsin ersetzt werden. In diesem Fall sind entweder eine ausgedehnte Lichtquelle (Weißlicht) mit zwei Filtern oder zwei Lichtquellen vonnöten. Bevorzugte Wellenlängen sind bR_{568} und M_{410} . Es gibt hierfür zwei mögliche Modelle, um ein Bild zu erstellen. Bei der ersten Methode benötigt man einen leistungsstarken Laser mit einer Wellenlänge von 568 nm um die bR_{568} -Folie zu bestrahlen und teilweise zu M_{410} anzuregen.

Nach der Bestrahlung der Folie mit einem ebenfalls leistungsstarken Laser mit einer Wellenlänge von 410 nm , absorbiert M_{410} den Strahlen und bR_{568} lässt die Strahlen hindurch, wodurch ein Bild auf die Bildebene projiziert wird. Bei der zweiten Methode wird der gleiche Mechanismus wie bei der ersten Methode angewandt, wobei zusätzlich ein dritter leistungsschwacher Laser mit einer Wellenlänge von 568 nm verwendet wird. Das Ergebnis ist ein negatives Bild des mit der ersten Methode entwickelten Bildes. Mit der zweiten Methode kann man einen höheren Kontrast als mit der ersten Methode erzeugen. Im Gegensatz zu konventionellen adaptive-fokussierenden Schlieren-Systemen hat die Verwendung von Bakteriorhodopsin als Abschirmungsgitter die Vorteile der einfachen Abgleichung und Akkomodierung, da die Abschirmung *in situ* erzeugt wird. Dagegen stehen die aufzuwendenden Kosten für die zusätzlichen Materialien.^[22]

E.4: Bakteriorhodopsin für die phasenverschiebende Interferometrie (PSI)

PSI ist ein Weg um die Phasenverschiebung von modulierten Signalen zu bestimmen. Dies kann mit Hilfe von Bakteriorhodopsin erreicht werden. Der linear polarisierte Zustand eines Lichtstrahls mit einer Wellenlänge von 532 nm kann mit Hilfe einer Bakteriorhodopsin-Folie aufgenommen werden. Ein Lichtstrahl mit zirkulärer Polarisation mit einer Wellenlänge von 633 nm liest den Polarisierungszustand.^[25]