



Doctoral Thesis

Methodological advances in theoretical spectroscopy for bio and inorganic molecules

Author(s):

Luber, Sandra E.

Publication Date:

2009

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005967550> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH Nr. 18712

**Methodological Advances
in
Theoretical Spectroscopy
for Bio and Inorganic Molecules**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Sandra Erika Luber

MSc ETH Chemistry, ETH Zurich

born 16.02.1981

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Markus Reiher, examiner

Prof. Dr. Gunnar Jeschke, co-examiner

2009

I. Zusammenfassung

Spektroskopie ist in der alltäglichen Arbeit von Chemikern ein unentbehrliches Mittel für die Identifikation und Charakterisierung von Molekülen. In dieser Hinsicht stellen die heutzutage untersuchten Moleküle z.B. aufgrund ihrer Grösse oder ihrer komplizierten räumlichen Struktur oft eine Herausforderung dar, was die Extraktion der gewünschten Information einzig anhand von spektroskopischen Messungen schwierig oder sogar unmöglich macht. Theoretische Methoden sind eine wertvolle Ergänzung zum Experiment, da sie Spektren berechnen und vorhersagen können. Dadurch lassen sich nicht nur experimentelle Ergebnisse leichter interpretieren, sondern es können auch zusätzliche Informationen gewonnen werden, bezüglich derer ein Experiment blind sein kann. Diese Doktorarbeit befasst sich mit theoretischer Spektroskopie von den theoretischen Grundlagen und der Implementierung effizienter Algorithmen bis zu deren Anwendung auf anspruchsvolle Probleme der Molekülphysik und Chemie.

Der erste Teil dieser Arbeit umfasst die theoretische Behandlung von molekularen Eigenschaften im relativistischen Fall ausgehend von der Dirac-Gleichung für ein Elektron im elektromagnetischen Feld, was der allgemeinste Ansatzpunkt für die Ableitung der Theorie molekularer Eigenschaften ist. Eine Vielzahl relativistischer quantenchemischer Verfahren ist in der Vergangenheit entwickelt worden, von sehr genauen, aber rechenzeitintensiven vierkomponentigen Methoden bis zu weniger aufwendigen quasi-relativistischen zweikomponentigen Techniken wie der Douglas–Kroll–Hess-(DKH)-Transformationstheorie, auf die der Schwerpunkt in dieser Arbeit gelegt ist. Es wird ferner gezeigt, unter welchen Umständen para- und diamagnetische Beiträge in der relativistischen Theorie auftreten und wie magnetfeldabhängige Eigenschaften effizient in das DKH-Verfahren eingebunden werden können.

Der restliche Teil dieser Arbeit befasst sich mit Infrarot-(IR)- und Raman-schwingungsspektroskopie, aber vor allem mit der chiralen Variante der Raman-spektroskopie, der Raman-Optischen-Aktivität-(ROA)-Spektroskopie, mit der die Stereochemie von Molekülen erforscht werden kann. Die theoretischen Grundlagen für die Bestimmung von molekularen Auslenkungen mit höchster Intensität werden hergeleitet. Diese Auslenkungen stellen hypothetische Schwingungen dar und entsprechen nicht den Normalmoden des betreffenden Moleküls. Trotzdem veranschaulichen sie auf eine einfache Art und Weise, welche Bewegungen im Molekül für hohe Intensitäten in den Spektren verantwortlich sind, was meistens, und besonders für grosse Moleküle und im Fall der Raman- und ROA-Spektroskopie, nicht immer so offensichtlich ist. In diesem Zusammenhang wird

ein effizienter Algorithmus ('Intensity-Tracking') für die selektive Berechnung von Normalmoden mit hoher IR-, Raman- oder ROA-Intensität vorgestellt. Es werden folglich ausschliesslich die intensiven Normalmoden, die in einem Spektrum von Interesse sind, berechnet, was eine Reduktion der Rechenzeit zur Folge hat, wenn geeignete Auswahl- und Konvergenzkriterien gewählt werden. Dieses Verfahren ermöglicht einen schnellen Zugang zu den wichtigsten Charakteristika von IR-, Raman- und ROA-Spektren molekularer Systeme, deren Spektren ansonsten nur von einer sehr rechenzeitintensiven vollständigen Schwingungsrechnung erhalten werden können.

Die zweite wichtige algorithmische Errungenschaft dieser Doktorarbeit ist die effiziente Berechnung von ROA-Spektren auf der Basis von Dichtefittingmethoden durch das Programmpaket TURBOMOLE unter Ausnutzung der massiv parallelen Implementierung des Programmpaketes SNF, das leicht einen Neustart nach Abbruch einer Rechnung erlaubt. Die Kombination dieser Programme macht die Berechnung der ROA-Spektren von Molekülen mit einer hohen Zahl an Atomen und grossen Basissätzen möglich. So werden im Rahmen dieser Doktorarbeit die ersten ROA-Spektren chiraler Metallkomplexe präsentiert. Ausserdem werden die ROA-Spektren unterschiedlicher organischer Moleküle untersucht, angefangen bei einem kleinen Zuckermolekül, dessen ROA-Spektren besonders in Bezug auf Lösungsmittelleffekte analysiert werden, bis hin zu der Aminosäure Tryptophan, die zu charakteristischen Seitenkettenbanden in ROA-Spektren führt, und zu α - und 3_{10} -Helices. Als bedeutendstes Beispiel dieser Arbeit im Hinblick auf die Berechnung von ROA-Spektren ist das Metallothionein der Ratte zu nennen, das nur Turns als Sekundärstrukturelemente aufweist. Dieses Protein ist bis heute das mit Abstand grösste Molekül, für das eine komplette quantenchemische Berechnung eines ROA-Spektrums durchgeführt worden ist. Eine grundlegende Annahme für die bis jetzt erwähnten ROA-Rechnungen ist das Nichtvorhandensein von Resonanzen mit angeregten elektronischen Zuständen. Zur Behandlung solcher Resonanzfälle muss die Theorie der Resonanz-Raman-Optischen-Aktivität (RROA) verwendet werden. Diese Theorie, die ursprünglich für die Resonanz mit einem angeregten elektronischen Zustand im sogenannten Sum-Over-States-Ansatz hergeleitet worden ist, wird in dieser Doktorarbeit auf zwei angeregte elektronische Zustände erweitert und eine entsprechende zeitabhängige Formulierung wird präsentiert. Ferner werden erste RROA-Rechnungen, die vibronische Details des resonanten elektronischen Zustandes enthalten, für das Schmerzmittel Naproxen vorgestellt, welches bis dato das einzige Molekül ist, für das experimentelle RROA-Spektren verfügbar sind.

II. Abstract

Spectroscopy is an essential tool for the identification and characterization of molecules in the daily work of chemists. In this regard, the molecular systems studied nowadays are often quite challenging due to, e.g., their large size or their complicated spatial structure, which makes it difficult or even impossible to deduce the desired information solely from spectroscopic measurements. Theoretical methods are a valuable complement to experiment since spectroscopic spectra can be calculated and predicted. In this way, not only the interpretation of the experimental results is facilitated but also additional information, which is not available from experimental data, can be obtained. The topic of this work is therefore theoretical spectroscopy including the development of theoretical foundations, the implementation of efficient algorithms, and their application to different types of molecules.

The first part is concerned with the theoretical treatment of molecular properties in a relativistic framework starting from Dirac’s equation for a single electron in an electromagnetic field, which is the most general starting point for quantum chemical calculations. A variety of relativistic quantum chemical approaches has been developed in the past, including very accurate, but computationally demanding four-component methods and computationally cheaper quasi-relativistic two-component methods like the Douglas–Kroll–Hess (DKH) transformation theory, which is focused on in this thesis. It is shown how para- and diamagnetic contributions emerge in relativistic theory and how magnetic-field-dependent properties can be efficiently treated within the DKH procedure.

The remaining part deals with vibrational infrared (IR), Raman, and, in particular, Raman optical activity (ROA) spectroscopy, which is the chiral variant of Raman spectroscopy and probes the stereochemistry of molecules. The theoretical foundations for the determination of molecular distortions carrying maximum intensity are devised. These are hypothetical modes, which do not resemble normal modes of the molecule. Nevertheless, they visualize in a simple way the motions of the molecule leading to high intensity, which is mostly not that obvious, especially for large molecules and in the case of Raman and ROA spectroscopy. In this context, an efficient algorithm (‘intensity-tracking’) for the selective calculation of normal modes with high IR, Raman, or ROA intensity is developed. Solely the intense normal modes of interest are targeted, which results in a reduction of the computational effort if appropriate selection and convergence criteria are applied. This approach enables a fast access to the most important features in IR, Raman, and ROA spectra of molecular systems,

whose spectra could otherwise only be obtained by a full vibrational calculation with prohibitively high computational cost.

The second important algorithmic achievement presented in this thesis is the efficient calculation of ROA spectra, which is based on the employment of density-fitting techniques for the ROA property tensor evaluation, carried out by the program package TURBOMOLE in combination with the massively parallel and restart-friendly implementation of the SNF program package. This set-up makes the calculation of ROA spectra for molecules with a high number of atoms and with large basis sets possible. As a consequence, the first ROA spectra of chiral metal complexes can be presented. In addition, ROA spectra of different organic molecules are investigated, ranging from a small sugar molecule, whose ROA spectra are examined with an emphasis on solvent effects, over the amino acid tryptophan, which gives rise to characteristic side chain bands in ROA spectra, to α - and 3_{10} -helices. The final example is rat metallothionein, which contains turns as the only secondary structure elements. This protein is the by far largest molecule, for which a full quantum chemical calculation of a ROA spectrum has been performed up to date.

The basic assumption for the above-mentioned ROA calculations is that resonances with excited electronic states do not occur. In order to handle such resonance situations, the theory of vibrational Resonance Raman optical activity (RROA) has to be applied. In this thesis, an extension of the RROA theory, which has originally been formulated for a single excited electronic state in the sum-over-states ansatz, to two electronically excited states is given as well as a corresponding time-dependent formulation. In addition, the first RROA calculations which include vibronic details of the electronic states in resonance are presented for the analgesic naproxen since this is the only molecule for which RROA spectra have been measured.