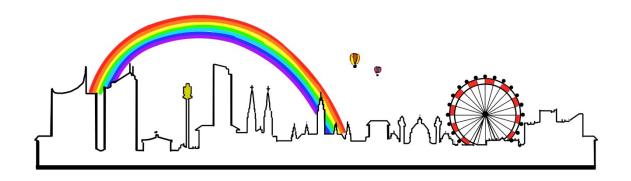


INFORMATION

THEORETISCHE CHEMIE



Impressum:

Universität Wien Institut für Theoretische Chemie Währinger Str. 17 A-1090 Wien

EDITORIAL

Liebe Leserinnen, liebe Leser, liebe AGTC Mitglieder,

Wie war der Sommer? Ich hoffe, Ihr hattet etwas Zeit, um euch auszuruhen, Urlaub zu machen und vor allem, nichts zu tun. Man sagt, dass das Gehirn sehr aktiv ist, wenn man nichts tut; dass es zur Steigerung der Kreativität kein besseres Rezept gibt, als absolut nichts zu tun. Oh je. Ich weiß nicht, ob wir in der Lage sind, im wahrsten Sinne des Wortes, absolut nichts zu tun. Die Wahrheit ist, dass es mir schwerfällt. Selbst wenn ich faul herumliege oder wenn ich mich ausruhe, ist es unmöglich, nicht an etwas zu denken, seien es banale Dinge oder Dinge, die mit Wissenschaft zu tun haben.

Vor einiger Zeit habe ich in den Nachrichten aus der Chemie gelesen, dass ein neuer Preis ausgeschrieben wurde, der Mario Markus Preis für Ludische Wissenschaft. Ein Preis, der wissenschaftliche Arbeiten auszeichnen soll, die "spielerisch" sind. Das heißt, Entdeckungen aus der Wissenschaft, die aus Neugierde gemacht werden, ohne eine Anwendung im Sinn zu haben. Ah, dachte ich mir: Super, da ist Theoretische Chemie sicher dabei. Geschieht nicht alles, was Theoretische Chemiker*Innen tun, aus Neugier? Wir verbringen die meiste Zeit damit, dieses und jenes Modell auszuprobieren, mit verschiedenen Parametern zu spielen, mit verschiedenen Näherungen zu experimentieren, um zu sehen, ob wir am Ende etwas Neues finden oder mit etwas Glück dieses oder jenes Phänomen erklären können. Der Punkt ist aber, dass es mir immer noch schwerfällt, mir vorzustellen, welches unserer theoretischen Spiele wirklich zu einer Entdeckung führt, die einen solchen Preis wert ist. Oder liegt es vielleicht nur daran, dass unsere Forschung nicht so spielerisch ist, wie ich erst dachte? Denn schließlich beginnt (oder endet) keine unseren Veröffentlichungen mit der Aussage, dass dies aus einem Spiel heraus entstanden ist. Wir forschen im Hinblick auf eine bestimmte Anwendung, sei es die Suche nach dem perfekten Katalysator, dem Auffinden des effizientesten Medikaments, die Heilung einer Krankheit. Oder vielleicht versuchen wir nur einfach eine Berechnung zu beschleunigen, die letztlich zur Lösung einiger dieser großen Herausforderungen beitragen soll. Zählt das als ludisch genug? Ich weiß es ich nicht. Nachdem ich vergeblich darüber nachgedacht hatte, fiel mir nichts ein, was ich für den Preis hätte einreichen können. Das bringt mich zu der Überzeugung, dass ich mehr Neugier brauche. Also, dass ich mehr nichts-tun tun muss, um meine Kreativität zu steigern.

Das Schlimme ist, dass der Sommer fast vorbei ist, das Semester vor der Tür steht und ich nicht weiß, ob ich es mir leisten kann, nichts zu tun. Wie dem auch sei, für diejenigen unter Euch, die ebenfalls nicht "nichts-tun" können, kann vielleicht die Lektüre dieser Ausgabe von Info-TC unterhaltsam sein. Da dies die erste Ausgabe aus Österreich ist, möchte ich mich nicht nur bei den deutschen, sondern vor allem auch bei den österreichischen Mitwirkenden für ihre Unterstützung bedanken! In dieser und der nächsten Ausgabe werde ich mich bemühen, die österreichische Theoretische Chemie vorzustellen, die erfreulicherweise zu florieren beginnt. Und ich werde demnächst auch die Schweizer belästigen, die hier auch unterrepräsentiert sind. Und wenn diese Ausgabe für Inspiration nicht reicht: Geht zur 58. STC in Heidelberg und findet dort gute Gespräche und Anregungen!

Bis dahin, Hakuna Matata! Oder anders gesagt: Tut nichts, spielt und forscht!

Wien, September 2022

Leticia González

INHALTSVERZEICHNIS

1.	57. Symposium für Theoretische Chemie: "fast" in Würzburg	4
2.	Mitgliederversammlung 57. Symposium für Theoretische Chemie	8
3.	Klatsch und Tratsch	13
4.	Arbeitsgruppen stellen sich vor	14
	4.1 Theoretical Chemistry at TU Braunschweig	14
	4.2 Theoretical Chemistry at TU Wien	17
	4.3 Computational Photophysics Group at the University of Innsbruck	21
	4.4 Laboratory of Computer-Aided Molecular Design at Med Uni Graz	25
	4.5 Computational Chemistry at TU Graz	27
5.	Allfälliges	29

BERICHT ZUM57TEN SYMPOSIUM FÜR THEORETISCHE CHEMIE STC 2021: 20.-24.09.2021

IN WÜRZBURG ODER ZUMINDEST "FAST" IN WÜRZBURG

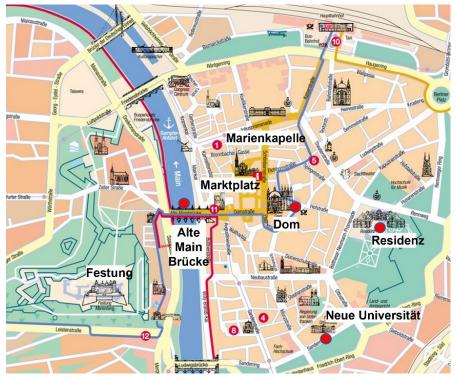


Abbildung 1: Stadtkarte Würzburg

Normalerweise erfährt man in den Berichten zu früheren STCs wenig zu den im Verborgenen stattfindenden Vorplanungen, da diese so lange vor der eigentlichen Tagung stattfinden, dass man sie bei der Tagung nur dann bemerkt, wenn etwas nicht klappt oder wenn sie, wie bei der STC 2021, überhaupt nicht mehr relevant sind. Tatsächlich hatten auch wir, wie alle unsere Vorgänger*Innen, alle erforderlichen Räumlichkeiten bereits zwei Jahre vor der Tagung (also vor der Pandemie) gebucht. Dank der frühen Planung war es uns möglich, dass wir die komplette **Tagung** Würzburg selbst stattfinden

lassen konnten und nicht zusätzlich auf den Campus Am Hubland ausweichen mussten. Die Vorlesungen sollten in der Neuen Universität stattfinden (Abbildung 1) und für das Dinner hatten wir den gesamten Gewölbekeller der Residenz reserviert. Die Räumlichkeiten der Neuen Universität wären auch für die

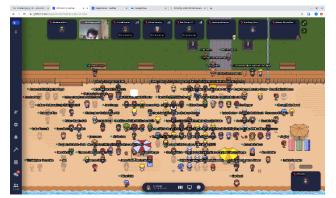


Abbildung 2: Ambiente Alte Mainbrücke

Postersessions ausreichend gewesen, sodass man tatsächlich alles sehr kompakt in "Würzburg Downtown" stattfinden lassen hätte können. Wichtige Diskussionen hätte man entweder auf dem Marktplatz neben der Marienkapelle mit ihrer bemerkenswerten Abbildung zu **Empfängnis** Maria (http://www.mein-wuerzburg.com/marienkapelle.htm) abgehalten und bei besonders kniffligen Problemen hätte man im Dom eventuell

himmlischen Beistand erbitten können. Zur Lösung nahezu aller Probleme hätte bestimmt auch der Würzburger Wein beigetragen, wobei ein Schoppen auf der Alten Mainbrücke nicht nur wegen des Weines sondern auch wegen des unvergleichlichen Ambientes besonders empfehlenswert gewesen wäre (Abbildung 2). Alles wäre zu Fuß erreichbar gewesen und da nahezu alle Hotels in Würzburg in der Innenstadt liegen, hätten alle Teilnehmer einfach zu Fuß zu den Vorlesungen kommen können. Dass wir

besonders früh – und somit rechtzeitig - mit der Planung waren, zeigte sich daran, dass die Medizinische Fakultät mehrfach anfragte ob wir die von uns gemieteten Räumlichkeiten nicht wieder abgeben wollten.



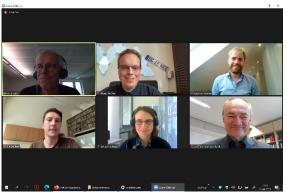


Abbildung 3: Strandleben während der Postersession bei Gather. Town und Posterpreisverleihung.

Dass die Tagung eventuell nicht so glatt laufen würde, wie wir uns das vorgestellt hatten, zeigte uns dann das Frühjahr 2020, als (glücklicherweise) nach Karneval alles dicht gemacht wurde. Im Sommer 2020 schöpften wir alle wieder Hoffnung, der überraschende kurzfristige Ausfall der STC 2020 in Innsbruck zeigte uns jedoch, dass diese Hoffnung sehr trügerisch war. Zur damaligen Zeit klaffte zwischen den extremen Meinungen "Klar haben wir die Pandemie in einem Jahr im Griff" und "das wird nichts werden" eine große Kluft, wobei wir heute alle wissen, dass die größten Pessimisten in 2020 von 2022 aus betrachtet noch ziemlich optimistisch waren. Aber Innsbruck zeigte selbst dem größten Optimisten unter den Koordinatoren, dass eine eingleisige Planung einem gehörig um die Ohren fliegen kann.

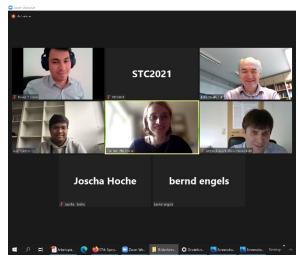




Abbildung 4: (links) Session 2 mit Herrmann, Bokarev, Sasmal und Picconi sowie dem Chair Saalfrank sowie Session 9 mit Mata, Zobel und Heitkämper sowie dem Chair Sebastiani.

Daher begannen wir im September 2020 mit der Suche nach Möglichkeiten, wie man die STC 2021 vollständig ins Internet verlagern könnte. Die GDCh bot hier ein hervorragendes Tool an, dessen Kosten aber leider im fünfstelligen Bereich lagen, wobei dies nur die Zahlen vor dem Komma betraf. Zoom kannten wir zu diesem Zeitpunkt ja bereits, aber mit Zoom kann man nur die Vorlesungen selbst steuern, das ganze Drumherum ist damit nicht möglich. Hier machte sich Joscha Hoche vom AK Mitric besonders verdient, der die Firma Oxford Abstracts entdeckte, die für eine überschaubare Summe ein wirklich exzellentes Tool zum Verwalten der Anmeldungen aber auch zum Ablauf einer Online Tagung anbietet. Über ein ORCA-Meeting lernten wir Gather.town kennen, was wiederum zeigt, dass Konferenzen erheblich zur Allgemeinbildung der Teilnehmer*Innen beitragen. Wir versuchten uns natürlich auch noch an anderen Programmpaketen, wie z.B. wonder.me.









Abbildung 5: Maschinenraum der STC 2021

Zu diesem Zeitpunkt (Winter 2020/21) war der Verfasser dieser Zeilen aber noch der festen Überzeugung, dass die Tagung in Präsenz stattfinden wird. Im Frühjahr spitzte sich die Lage dann jedoch so zu, dass wir im April 2021 den Entschluss fassten, eine Online-Tagung zu veranstalten. Dies war so frühzeitig notwendig, da der finanzielle Unterschied zwischen einer Online-Tagung, wie wir sie planten, und einer Vororttagung ebenfalls bei einem vier- bis fünfstelligen Betrag liegt, was sich natürlich insbesondere in der Höhe der Tagungsgebühren bemerkbar macht. Hätten wir zu dieser Zeit den üblichen STC-Tagungsbeitrag von 250 – 300 € erhoben, die Corona-Regeln hätten dann aber nur eine Online-Veranstaltung zugelassen, wären wir gezwungen gewesen, alles zurückzuzahlen. Umgekehrt, mit einer Gebühr von 30 € für Studenten und 50 € für andere Teilnehmer, wie wir sie denn letztlich erhoben, kann man noch nicht mal die Milch für die Kaffeepausen bezahlen. Wir stellten also um und organisierten eine reine Online-Veranstaltung mit Oxford. Abstract, Gather. town und Zoom. Im Nachhinein hat sich diese Entscheidung als sehr sinnvoll erwiesen, denn zum Zeitpunkt der Tagung durften in dem von uns gemieteten Hörsaal höchsten 20-30 Personen Platz nehmen. Man hätte also nach Würzburg reisen dürfen, ein sinnvolles Treffen wäre aber nicht erlaubt gewesen. Während des (recht freien) Sommers 2020 haben die Koordinatoren allerdings Blut und Wasser geschwitzt, denn wie wäre eine Online-Tagung aufgenommen worden, wenn es zum Zeitpunkt der Tagung keinerlei Beschränkungen gegeben hätte?! So wurde die STC 2021 "in Würzburg" leider keine Präsenzveranstaltung mit vollem Hörsaal, eng gedrängter Postersessions und vielen persönlichen Kontakten, sondern eine Online-Veranstaltung mit Postersessions in Gather.town (Abbildung 3) und Vorträgen im Zoom (Abbildung 4). Gesteuert wurde alles aus einem eher schmucklosen Maschinenraum (Abbildung 5).

Die STC 2021 "in Würzburg" war nicht nur die erste (und hoffentlich letzte) Online-STC-Tagung, es wurden auch deutlich mehr Preise verteilt als üblich! Die AGTC verlieh neben dem traditionellen Hellmann-Preis 2021 an Martin Brehm nachträglich den Hellmann-Preis 2020 an Jeremy Richardson (Abbildung 6). Hinzu kam die erstmalige Verleihung des Peyerimhoff-Preises an Julia Westermayr und Johannes Dietschreit (Abbildung 7). Last not least verlieh die GDCh nachträglich den Hückel-Preis 2020 an Gernot Frenking (Abbildung 7).

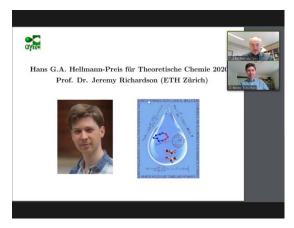




Abbildung 6: Verleihung der Hellmann-Preise 2020 an Jeremy Richardson und 2021 an Martin Brehm. Verliehen wurde der Preis von Peter Saalfrank dem neuen AGTC Vorsitzenden.

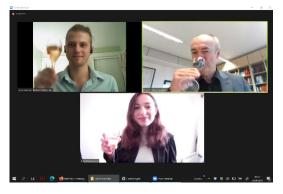




Abbildung 7: Links: Verleihung der Peyerimhoff-Preise 2021 an Julia Westermayr und Johannes Dietschreit durch den AGTC-Vorsitzenden Peter Saalfrank (oben rechts) und rechts des Hückelpreises an Gernot Frenking (oben links) von dem GDCh-Vorsitzenden Peter Schreiner (unten).

Üblicherweise enthält der Bericht zur STC eine mehr oder weniger ausführliche Zusammenfassung des Programms und (der Güte) der Vorträge. Hier zeigt sich aber ein weiterer unschlagbarer Vorteil einer Online-Tagung gegenüber einer üblichen Präsenzveranstaltung. Auch bei Präsenzveranstaltungen findet sich zwar das Programm gewiss noch im Netz (siehe Programm STC 2021: https://virtual.oxfordabstracts.com/#/event/public/2155/program), und man hat das Abstractbuch. Bei einer Online-Tagung, zumindest der STC 2021, sind jedoch auch noch alle Poster und Vorträge einsehbar. Wenn Sie sich diese nochmals anschauen wollen, gehen Sie auf die Homepage der STC 2021 (https://stc2021.uni-wuerzburg.de/), klicken Sie auf Join the conference und loggen Sie sich ein. Dann finden Sie unter Home die Aufzeichnungen aller Vorträge. Unter Poster gallery finden Sie zudem alle Poster. Sollten Sie den Umgang mit Abstract.Oxford oder Gather.town vergessen haben, die zugehörigen Tutorials finden Sie immer noch auf der Homepage der Tagung. Aufgrund dieses unschlagbaren Angebotes verzichten wir auf die übliche Zusammenfassung.

Die Koordinatoren möchten sich noch sehr herzlich bei ihrem Team bedanken, das mit hervorragenden Leistungen in der Abwicklung der Tagung glänzte. Besonders hervorheben möchten wir Joscha Hoche, der nicht nur das Abstract.Oxford hervorragend verwaltet hat, sondern der ebenfalls die gesamten Anmeldung nahezu alleine gemanagt hat. Aber auch dem Rest des Teams gehört unser Dank! Dank gebührt auch der GDCh, die die gesamte finanzielle Abwicklung übernommen hat und noch wichtiger, uns mit Rat und Tat zur Seite stand. Auch der von Ihnen zur Verfügung gestellte Zeitplan war Gold wert, da er uns immer daran erinnerte, was wir gerade vergessen hatten! Dem Universitätsbund Würzburg eV danken wir für die großzügige Unterstützung. Last not least wünschen wir dem Team in Heidelberg viel Erfolg bei ihrer Organisation der STC 2022, ein volles Haus und eine wunderschöne Tagung!

Mitgliederversammlung der AGTC Webkonferenz am 22.09.2021

Beginn: 15:30 Uhr **Ende:** 16:30 Uhr.

Sitzungsleitung: Prof. Dr. Leticia González (Universität Wien), dann Prof. Dr. Peter

Saalfrank (Universität Potsdam)

- 1. Eröffnung der Sitzung
 - Genehmigung der Tagesordnung
 - Genehmigung des Protokolls der Mitgliederversammlung 2020
- 2. Bericht des Vorstands und Übergabe an den neuen AGTC-Vorsitzenden
- 3. Hellmann-Preis-Kommission
- 4. Kassenprüfung
- 5. Verschiedenes

TOP 1: Eröffnung der Sitzung

- Die Tagesordnung wird einstimmig angenommen.
- Zum Protokoll der letzten Mitgliederversammlung der AGTC (Webkonferenz vom 16.09.2020), zu finden auf der Info-TC-Seite (2021/5) unter

http://www.theochem.de/agtc.infotc.htmlx

gibt es keine Anmerkungen,, und es wird ohne Gegenstimme genehmigt.

TOP 2: Bericht des Vorstands und Übergabe an den neuen AGTC-Vorsitzenden

• *Mitgliedschaft:*

Zum Stichtag 22.09.2022 zählte die AGTC 237 Mitglieder (2020: 230, 2019: 228). Der Jahresbeitrag beträgt weiterhin 13.- Euro. Ab einem Lebensalter von 58 Jahren besteht die Möglichkeit einer Lebensmitgliedschaft analog zum Modell der Deutschen Bunsen-Gesellschaft. Es ist auch eine Mitgliedschaft möglich, ohne bei GDCh/GÖCh, DPG oder DBG Mitglied zu sein. Details zur Mitgliedschaft finden sich unter

https://agtc.univie.ac.at/home/mitgliedschaft/.

Dort findet sich auch ein Beitrittsformular, welches an die DBG zu senden ist (unter geschaeftsstelle@bunsen.de oder per Post an Deutsche Bunsengesellschaft (DBG), z.Hd. Dominique Mitireva, Varrentrappstr. 40-42, D-60486 Frankfurt).

• Email-Verteiler:

Es gibt einen Email-Verteiler unter agtc@lists.posteo.de, welcher moderiert wird. Direkte Emails an den Verteiler sind nicht möglich, sondern ergehen bitte entweder an Frau Dominique Mitireva unter geschaeftsstelle@bunsen.de, oder an den AGTC-Vorsitzenden unter peter.saalfrank@uni-potsdam.de, von wo sie per Email-Verteiler den AGTC-Mitgliedern zugänglich gemacht werden.

• Arbeitsgruppen auf der AGTC-Homepage:

Die AGTC-Vorsitzende weist darauf hin, dass auf der AGTC-Homepage unter

https://agtc.univie.ac.at/home/arbeitsgruppen/

mit der AGTC verbundene Forschungsgruppen und Nachwuchsgruppen gelistet sind.

Forschungsgruppen sind Gruppen, die in Deutschland, Österreich und der Schweiz auf dem Gebiet der Theoretischen Chemie oder verwandten Gebieten arbeiten. Weitere Kriterien werden unter obigem Link genannt. Es wird darum gebeten zu prüfen, ob diejenigen, die es wünschen, als Forschungsgruppe gelistet sind oder nicht – im Bedarfsfall wende man sich bitte wiederum entweder an Frau D. Mitireva unter geschaeftsstelle@bunsen.de, oder an den AGTC-Vorsitzenden unter peter.saalfrank@uni-potsdam.de.

Die Definitionen einer Nachwuchsgruppe sind ebenfalls unter obigem Link genannt. Insbesondere gelten nach Beschluss des AGTC-Vorstandes in der Regel folgende Kriterien für Nachwuchsgruppenleiter(innen): Abschluss der Promotion vor maximal 10 Jahren, Ortswechsel und Postdoc-Aufenthalt nach der Promotion, Anstreben einer akademischen Laufbahn (Professur), Leitung einer unabhängigen Arbeitsgruppe, eigene zeitlich befristete Stelle selbst extern oder intern wettbewerblich eingeworben oder in einem kompetitiven Verfahren erhalten, mindestens ein(e) Mitarbeiter(in) mit Diplom-/Master-Abschluss. Wer in diese Liste aufgenommen werden möchte, wende sich bitte direkt an den AGTC-Vorsitzenden unter peter.saalfrank@uni-potsdam.de. Es erfolgen auch regelmäßige Emails der AGTC, in denen zu Meldungen zu den Nachwuchsgruppen aufgefordert wird.

• Preise:

Unter

https://agtc.univie.ac.at/home/preise/

sind die aktuell mit der AGTC verbundenen Preise gelistet:

- Der Sigrid Peverimhoff-Promotionspreis für Theoretische Chemie,
- der Hans G.A. Hellmann-Preis für Theoretische Chemie
- und der Erich-Hückel-Preis.

Die ersten beiden Preise werden von der AGTC vergeben (über die Vergabe entscheidet die "Hellmann-Preis-Kommission" (s.u.)), der dritte von der GDCh. Alle Preise werden auf dem jeweiligen Symposium für Theoretische Chemie vergeben. Die Regeln zum Vorschlag der Preisträger / Preisträgerinnen sind unter dem obigen Link zu finden, ebenso wie die "Ausstattung" der Preise.

Die Deadline für die Bewerbung zum Sigrid Peyerimhoff-Promotionspreis ist jeweils der 1. Februar eines Jahres, wobei die Promotion im Jahr zuvor abgeschlossen worden sein muss. Es erfolgt Selbstbewerbung, die an den AGTC-Vorsitzenden zu senden ist. Der Preis wird gemäß den Richtlinien für hervorragende wissenschaftliche Leistungen aus dem Gesamtbereich der Theoretischen Chemie an (bis zu zwei) jüngere Nachwuchswissenschaftlerinnen / Nachwuchswissenschaftler verliehen, die ihre Doktorarbeit an einer Einrichtung in Deutschland, Österreich oder der Schweiz abgeschlossen haben.

Nachtrag: Die beiden Preisträg-er des Jahres 2021 (mit Promotion im Jahr 2020), in dem der Preis erstmalig vergeben wurde, sind Dr. Julia Westermayr (U Wien) und Dr. Johannes Dietschreit (LMU München). Die beiden Preisträger des Jahres 2022 sind ebenfalls schon bekannt: Dr. Johannes Tölle (Westfälische Wilhelms-Universität Münster) und Dr. Sebastian Spicher (Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn). Die Preisträgerinnen

und Preisträger sind gelistet unter

https://agtc.univie.ac.at/preise/promotion-preis/

Die Deadline für den Vorschlag zum Hans G.A. Hellmann-Preis ist jeweils der 15. März eines Jahres. Vorschläge sind an den AGTC-Vorsitzenden zu senden. Der Hellmann-Preis wird nach Möglichkeit jährlich vergeben. Die Voraussetzungen für den Hellmann-Preis sind ein Lebensalter von maximal 40 Jahren, eine herausragend abgeschlossene Habilitation oder äquivalente Leistung und bisher keine Lebenszeit-Professur. Der Bewerber / die Bewerberin sollte mit der deutschsprachigen Forschungslandschaft verbunden sein. Die Preisträgerinnen und Preisträger sind gelistet unter

https://agtc.univie.ac.at/preise/hellmann-preis/

Der Erich-Hückel-Preis wird zweijährig (in geraden Jahren) von der GDCh vergeben, die auch Vorschläge entgegennimmt. Die bisherigen Preisträger sind Werner Kutzelnigg (2016), Hans-Joachim Werner (2018) und Gernot Frenking (2020). Die GDCh würdigt mit dem Erich-Hückel-Preis hervorragende Arbeiten von Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern auf dem Gebiet der Theoretischen Chemie.

Nachtrag: Die Preisträgerin für das Jahr 2022 ist Frau Prof. Sigrid D. Peyerimhoff (Bonn), siehe

https://www.gdch.de/gdch/preise-und-auszeichnungen/gdch-preise/erich-hueckel-preis.html

• Jahresrückblicke / Trendberichte 2021:

Die Trendberichte 2021 für die Theoretische Chemie in den "Nachrichten aus der Chemie" der GDCh wurden von Shirin Faraji (U Groningen) und Maren Podewitz (TU Wien) vorbereitet.

Nachtrag: Diese sind erschienen und können, wie alle Trendberichte, unter

https://onlinelibrary.wiley.com/topic/vi-categories-18680054/virtual-issues/18680054 eingesehen werden.

• Info Theoretische Chemie:

Die letzte Ausgabe der Info TC (in der auch dieses Protokoll erscheint), entstand unter der Federführung von Andreas Dreuw (Heidelberg). Andreas Dreuw hat diese Aufgabe mit großer Hingabe seit der Ausgabe 2020/04 übernommen. Ab der nächsten Ausgabe 2022 zeichnet Leticia González (Wien) dafür verantwortlich. Die AGTC bedankt sich bei Andreas für die geleistete, und bei Leticia für die zu leistende Arbeit. Die früheren Ausgaben der Info TC sind einzusehen unter:

https://agtc.univie.ac.at/aktuelles/info-tc/

• Symposien für Theoretische Chemie:

Das diesjährige Symposium, STC 2021, findet / fand vom 21.-24. September 2021 in Würzburg digital statt, nachdem das Symposium 2020 in Innsbruck wegen der Corona-Pandemie hatte abgesagt werden müssen. Die Organisation der STC 2021 wurde von Roland Mitric, Volker Engel und, federführend, von Bernd Engels übernommen. Die AGTC dankt den Organisatoren für eine überaus gelungene Online-Konferenz.

Die nächsten Organisatoren des Symposium für Theoretische Chemie sind:

- STC 2022: Andreas Dreuw, Oriol Vendrell, Heidelberg (D), 18.09.-22.09.2022

- STC 2023: Sandra Luber, Jeremy Richardson, Zürich (CH), 11.09.-15.09.2023
- STC 2024: Christoph Jacob (D)
- STC 2025: Beate Paulus, Bettina Keller (D)
- STC 2026: Daniel Boese (A)
- STC 2027: Robert Berger (D)
- Vorstand der AGTC:

Die Mitglieder des Vorstands der AGTC in den Jahren 2019-2021 sind:

- L. González (Vorsitzende)
- W. Klopper (stelly. Vorsitzender)
- M. Reiher
- P. Saalfrank
- Ch. Marian
- S. Grimme (für die GDCh)
- D. Marx für die DPG)
- Ch. Ochsenfeld (für die DBG)

Im Frühjahr des Jahres 2021 fanden Vorstandswahlen der AGTC für die Amtsperiode 2021-2023 statt. Gemäß Satzung durfte die bisherige Vorsitzende (L. González) nach zwei Amtszeiten nicht mehr als Vorsitzende agieren. Der neue Vorstand für die Amtszeit 2021-2023 ist:

- P. Saalfrank (Vorsitzender)
- M. Reiher (stelly. Vorsitzender)
- L. González
- W. Klopper
- Ch. Marian
- S. Grimme (für die GDCh)
- A. Groß (für die DPG)
- Ch. Ochsenfeld (für die DBG)

Die bisherige Vorsitzende (L. González) übergibt das Amt und die Sitzungsleitung an den neuen Vorsitzenden (P. Saalfrank). P. Saalfrank bedankt sich bei den Wählerinnen und Wählern für das Vertrauen. Er dankt L. González für eine hervorragende Amtsführung in den letzten beiden Amtsperioden. Insbesondere hat Frau González die AGTC in schwierigen Pandemie-Jahren geführt, wovon u.a. auch zwei Symposien für Theoretische Chemie betroffen waren. Sie hat auch neue Impulse gesetzt – die Schaffung des neuen Sigrid Peyerimhoff-Preises ist nur ein Beispiel, die Reformierung der AGTC-Homepage ein anderes. Die AGTC schließt sich dem Dank nachdrücklich an.

TOP 3: Hellmann-Preis-Kommission

Bei der bisherigen Hellmann-Preis-Kommission endet bei einigen Mitgliedern Ende 2021 die Amtszeit. Dies sind Irene Burghardt, Johannes Kästner und Oliver Kühn. Jürgen Gauss möchte auf eigenen Wunsch aus der Kommission ausscheiden. Irene Burghardt, Johannes Kästner und Oliver Kühn können wiedergewählt werden und stellen sich dafür auch zur Verfügung, Sandra Luber erklärt sich als mögliche Nachfolgerin von Jürgen Gauss als Kandidatin für eine Wahl in die Hellmann-Jury bereit.

Die AGTC wählt die Vorgeschlagenen per Akklamation. Die Hellmann-Preis-Kommission mit dem Ende der Amtszeit 2023 ist somit:

- B. Paulus (Vorsitz)
- R. Berger
- B. Engels
- I. Burghardt
- S. Luber
- J. Kästner
- O. Kühn

TOP 4: Kassenprüfung der AGTC 2020

Die Kassenprüfung wurde von Alexander A. Auer (MPI für Kohlenforschung) durchgeführt, er berichtet selbst. Demnach betragen die Finanzen des Hellmann-Fonds am Ende des Jahres 2020: 74510,37 EUR, und das Guthaben der AGTC per 31.12.202: 59826,09 EUR. Wie in den letzten Jahren haben sich das Gesamtvermögen im Hellmann-Fonds und das Guthaben der AGTC erneut erhöht.

Der Kassenprüfer empfiehlt den Kassenabschluss für 2020 zu akzeptieren, "da formal alle Summen nachvollziehbar sind". (Eine Ausbuchung von 32,50 EUR aus den Finanzen der AGTC wird noch geklärt.) Die Mitgliederversammlung stimmt dem Vorschlag per Akklamation zu.

TOP 5: Verschiedenes

- Andreas Dreuw stellt das Konzept und den Standort für das Symposium für Theoretische Chemie 2022 in Heidelberg vor.
- Andreas Dreuw berichtet aus der Arbeit der DFG-Fachkollegien. Insbesondere wird wieder auf die Notwendigkeit hingewiesen, sich als Gutachterin / Gutachter zur Verfügung zu stellen, wenn von der DFG nachgefragt wird.
- Auf Bitte von Dirk Andrae wird auf das "Genealogieprojekt der AGTC" von Dirk Andrae und Karl Jug hingewiesen. Unter

https://agtc.univie.ac.at/verschiedenes/genealogie/

sind mittlerweile ca. 4300 Personen eingetragen. Meldungen / Aktualisierungen können jederzeit an Karl Jug oder Dirk Andrae gerichtet werden, unter Jugthc@mbox.theochem.unihannover.de und dirk.andrae@fu-berlin.de.

• Petra Imhof (Erlangen) weist auf das "NHR Atomistic Simulation Center Inauguration Symposium 2021" hin:

https://www.atomistic-simlab.hpc.fau.de/asc-nhr-2021/

In diesem Zusammenhang wir auch auf die Tagungsübersicht unter

https://agtc.univie.ac.at/veranstaltungen/andere-tagungen/

verwiesen, verbunden mit der Bitte um Zuarbeit.

Der Vorsitzende schließt die Sitzung.

Potsdam, 5. April 2022

gez.: Peter Saalfrank

3. KLATSCH UND TRATSCH

KARRIERE



ELKE FASSHAUER hat im Oktober 2021 eine Stelle als Nachwuchsgruppenleiterin an der Universität Tübingen begonnen.



ROBERT POLLICE hat kürzlich eine Stelle als Assistenzprofessor an der University of Groningen im Bereich Computerunterstützte Organische Synthese angenommen und dort im August 2022 begonnen.



LETICIA GONZÁLEZ hat einen Ruf auf eine W3-Professur für Theoretische Chemie an der TU München abgelehnt und das Bleibeangebot der Universität Wien angenommen.



JONNY PROPPE hat einen Ruf an die TU Braunschweig auf die W1-Professur "Computergestütztes Materialdesign für die chemische Energiekonversion" (t.t. nach W2) angenommen und seinen Dienst zum Wintersemester 2021/22 angetreten.

EHRUNGEN



SIGRID D. PEYERIMHOFF hat den Erich-Hueckel-Preis 2022 bekommen. Die Preisverleihung wird im Rahmen des 58. Symposiums für Theoretische Chemie in Heidelberg stattfindet.

4. ARBEITSGRUPPEN STELLEN SICH VOR

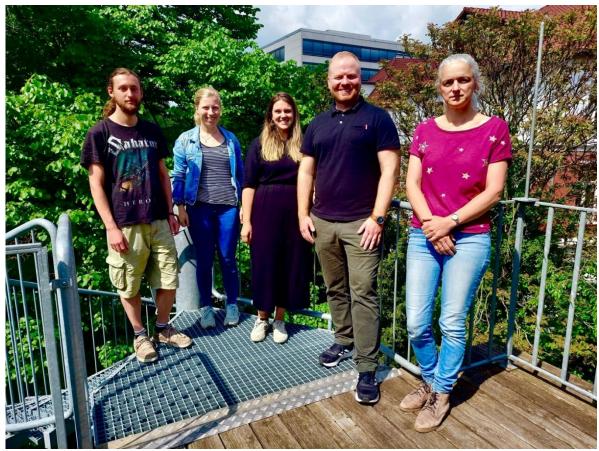
4.1 Unsicherheit als Wegweiser - Die AG Proppe stellt sich vor

Jun.-Prof. Dr. Jonny Proppe

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie Technische Universität Braunschweig Gaußstraße 17 38106 Braunschweig

<u>j.proppe@tu-braunschweig.de</u> https://www.tu-braunschweig.de/pci/compmat





Die AG Proppe im Mai 2022 (von links nach rechts): Johannes Diedrich, Maike Vahl, Maike Mücke, Jonny Proppe, Simone Lecher.

Der Schwerpunkt unserer methodischen Entwicklungen liegt außerhalb des Kerngeschäfts der theoretischen Chemie. Gemeint ist die Fehleranalyse, deren englische Übersetzung (uncertainty quantification) treffender ist. Die Quantifizierung von Unsicherheiten bietet neben der bloßen Qualitätssicherung wissenschaftlicher Daten weitreichende Möglichkeiten für die theoretische Chemie, von denen ich zwei am Beispiel konkreter Projekte meiner Arbeitsgruppe vorstellen möchte.

1. Erzeugung von (Pseudo-)Referenzdaten

Benchmark-Studien sind ein weit verbreitetes empirisches Mittel zur Qualitätssicherung in der theoretischen Chemie, da ihre Methoden von numerischen Näherungsverfahren dominiert werden. Ergebnisse solcher Vergleichsstudien werden häufig zurate gezogen, wenn es um die Wahl geeigneter Modelle und Methoden geht. Die Erzeugung experimenteller oder virtueller (ab initio) Referenzdaten ist dabei deutlich ressourcenintensiver als der eigentliche Vergleich, was die potenzielle Größe von Benchmark-Datensätzen deutlich einschränkt. Diese Einschränkung stellt schon bei der Interpolation bekannter Systeme ein Problem dar, da der funktionale Zusammenhang zwischen Struktur und Vorhersagefehler generell unbekannt ist.

Um diese Einschränkung zu umgehen, haben wir eine Methode zur Erzeugung von Pseudoreferenzdaten entwickelt, die nur einen Bruchteil der Ressourcen einer eigentlichen Referenzdatenerzeugung verschlingt. Diese Methode beruht auf der Quantifizierung von Unsicherheiten [1]. Der Kompromiss dieses beschleunigten Verfahrens sind Referenzdatenpunkte mit erhöhter, aber bekannter und damit zugleich zuverlässiger Unsicherheit. Wir bezeichnen die resultierende Vergleichsprozedur deshalb auch als benchmarking under uncertainty.

Die Mayrschen Reaktivitätsskalen der physikalisch-organischen Chemie [a] haben wir als erstes Anwendungsbeispiel gewählt, da wir uns inhaltlich mit der Beziehung zwischen Molekülstruktur und chemischer Reaktivität beschäftigten. Aufbauend auf den Konzepten der Elektrophilie und der Nukleophilie schlugen Mayr und Patz 1994 die Gleichung

$$\log k = s_{\mathsf{N}}(E+N)$$

vor [b], die den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante (Assoziation von Elektrophil und Nukleophil) bei 20 °C zu lediglich drei Parametern in Beziehung setzt: nämlich zur Elektrophilie E, zur Nukleophilie N, und zum nukleophilspezifischen Sensitivitätsfaktor s_N .

Die für uns interessante Größe ist die Geschwindigkeitskonstante k, die wir für das Benchmarking thermochemischer Modelle und Elektronenstrukturmethoden zurate ziehen möchten. Diese ist jedoch nur für bestimmte Elektrophil-Nukleophil-Kombination experimentell bekannt. Da Geschwindigkeitskonstanten laut Mayr-Patz-Gleichung jedoch für alle Kombinationen von Elektrophilen und Nukleophilen, für die Reaktivitätsparameter vorliegen, vorhergesagt werden können, stellte sich uns die Frage, wie wir <u>vergleichbare</u> Daten (d.h. Referenzdaten) aus diesen Modellvorhersagen generieren können. Denn für diese Vorhersagen können wir ohne Weiteres keinen Anspruch auf Referenzgenauigkeit erheben – es sei denn, man könnte ihre *Unsicherheit* mit hoher Zuverlässigkeit quantifizieren. Die Inspiration zu dieser Idee entstammt der Quantenmechanik, deren Vorhersagen zwar probabilistischer Natur (z.B. Erwartungswert und Varianz von Messergebnissen), aber exakt sind.

In unserem Aufsatz [1] stellen wir die verwendeten statistischen Methoden vor (der zugehörige Python-Code ist unter https://gitlab.com/jproppe/mayrug erhältlich): zum einen eine Bayessche Variante des Bootstrapping, mit dessen Hilfe die Unsicherheiten der Reaktivitätsparameter abgeschätzt werden die mit zunehmender Datensatzgröße abnehmen; zum anderen eine iterative Diskrepanzgewichtung, die berücksichtigt, dass bestimmte Reaktionsserien (z.B. Reaktionen eines Nukleophils mit einer Reihe von Elektrophilen) größere Fehler hervorrufen als andere. Die auf diese Weise als kritisch identifizierten Spezies erhalten ein geringeres Gewicht in der oben erwähnten Bootstrapping-Prozedur. Mithilfe statistischer Hypothesentests verifizierten wir die Güte unserer Unsicherheitsschätzungen. Auf diese Weise konnten wir einen umfangreichen (Pseudo-)Benchmark-Datensatz für die Thermochemie erzeugen.

Gemeinsam mit Maike Vahl, Doktorandin in meiner Arbeitsgruppe, arbeiten wir derzeit an einer Fortsetzung dieses Projekts.

2. Identifikation kritischer Systeme

Unsicherheiten können auch bei der Identifikation kritischer Beispiele helfen, die wiederum für die Methodenentwicklung in der theoretischen Chemie von Interesse sind. Die Idee ist folgende: Unsicherheiten auf empirischen Vorhersagen (z.B. solche des maschinellen Lernens) sind dann besonders groß, wenn die betroffenen Systeme nicht "in der Nähe" von bekannten Systemen, für die Referenzdaten existieren, liegen – d.h. wenn diese chemisch unähnlich sind. Für solche Systeme ist die Erzeugung von Referenzdaten sinnvoll, da so die Vorhersageunsicherheit für wiederum chemisch ähnliche Systeme gezielt reduziert werden kann.

In einem Vorgängerprojekt [2] haben wir diese Prozedur angewendet, um Korrekturen mit DLPNO-CCSD(T)/CBS-Genauigkeit für D3(BJ)-Energien maschinell zu lernen. Dafür haben wir die Unsicherheiten ausgenutzt, die im Zuge der Gaußprozessregression (eine Methode des maschinellen Lernens) automatisch erhalten werden. DLPNO-CCSD(T)/CBS-Berechnungen wurden für dasjenige molekulare Dimer, das in einer Iteration die größte Unsicherheit aufwies, durchgeführt, um den Gaußprozess weiter zu verbessern. Auf diese Weise konnte die <u>Genauigkeit iterativ und, vor allem, systematisch verbessert</u> werden. Eine solche Vorgehensweise wird als *active learning* bezeichnet.

Aktuell beschäftigen wir uns damit, Parameter von Austauschkorrelationsfunktionalen statt Eigenschaften "aktiv zu lernen". Der Vorteil dieses Ansatzes liegt darin, dass wir den Blackbox-Charakter des maschinellen Lernens in einen Bereich verschieben, der nicht von primärem Interesse ist, nämlich den der Parametrisierung. Die Kohn-Sham-Gleichungen und damit auch der Zugang zu sämtlichen Observablen bleiben auf diese Weise erhalten.

Wir haben schnell bemerkt, dass die Unsicherheit ein wertvoller Wegweiser ist, da sie uns in nur wenigen Iterationen zu Systemen mit auffälligen DFT-Parametern geführt hat. Solche Anomalien sind potenzielle Indikatoren für herausfordernde Elektronenstrukturen. Die hier nur angerissenen Ergebnisse sind noch unveröffentlicht. Gemeinsam mit Maike Mücke und Johannes Diedrich, Masterstudierende, arbeite ich derzeit an diesem Projekt.

Referenzen

- [1] J. Proppe, J. Kircher, Uncertainty Quantification of Reactivity Scales: *ChemPhysChem* **2022**, *23*, e202200061.
- J. Proppe, S. Gugler, M. Reiher, Gaussian Process-Based Refinement of Dispersion Corrections: *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 6046.

Weitere Referenzen

- [a] H. Mayr, Reactivity scales for quantifying polar organic reactivity: the benzhydrylium methodology:
 - Tetrahedron 2015, 71, 5095.
- [b] H. Mayr, M. Patz, Scales of Nucleophilicity and Electrophilicity: A System for Ordering Polar Organic and Organometallic Reactions:
 - Angew. Chem. Int. Ed. 1994, 33, 938.

4.2 Theoretical Chemistry at TU Wien

Assistant-Prof. Dr. Maren Podewitz Institute of Materials Chemistry TU Wien Léhargasse 4 1060 Vienna, Austria

E-Mail: maren.podewitz@tuwien.ac.at Homepage: www.podewitz-lab.org



The *Computational Reactivity and Selectivity* group was founded in 2021, when Maren Podewitz joined the TU Wien as an assistant professor with tenure track and moved her junior research group from Innsbruck to Vienna. Located at the Institute of Materials Chemistry, the group currently consists of one bachelor and one PhD student.

Our ultimate research goal is to control reactivity and structure formation in chemistry by computer-guided design with a special interest in (transition-metal catalysis) and other complex molecular systems. Our aim is to improve the accuracy of computational modelling beyond the electronic structure theory by developing tailored multi-scale computational protocols using methodologies from Molecular Dynamics to (*ab initio*) quantum chemistry. We extend state of the art workflows by addressing the conformational flexibility and incorporation of the environment through counter ions or explicit microsolvation towards operando modelling.

Quantum Chemical Microsolvation

Despite their importance complex solvent effects are often neglected in quantum chemical studies due to the high computational costs of ab initio condensed phase approaches that limit their applicability to small systems only. Low-cost alternatives are microsolvation approaches, where only a few solvent molecules are explicitly described. However, defining the number and the exact location of the solvent molecules is not unambiguous. Thus, we developed a physics based approach to quantum chemical microsolvation, where we deduced the number, location and orientation of solvent molecules in an automated way based on the free energy of solvation derived from Molecular Dynamics (MD) Simulations and Grid Inhomogeneous Solvation Theory (GIST) as outlined in Figure 1. An initially generated MD trajectory of the solute is analyzed by GIST, where solute-solute interactions are discretized and calculated on a grid. Analysis of the water density allowed successive placement of individual water molecules – starting at the position of highest density until all solute density is assigned – while the GIST analysis allowed the ranking of the individual water molecules according to their interaction strength. This procedure enabled us to rigorously define the number, positions, and orientation of individual solvent molecules for subsequent quantum chemical investigations. It is a prerequisite for studying large (bio-)molecules and their reactivity, which cannot be accessed by ab initio MD due to their size. Our procedure is of advantage for highly flexible extended structures, where solvent molecules are required to retain their initial shape and functionality.



Figure 1. Workflow to yield microsolvated complexes, where the individual water molecules were automatically placed and selected based on thermodynamic properties. Taken from Ref. 1.

Reactivity and Selectivity in Olefin Metathesis

The creation of C-C double bonds under simultaneous redistribution of alkene fragments is one of the most important catalytic reaction in the chemical industry being used to manifacture polymers, to synthesize new drugs, or to convert biomass. Essential for the success is the development of highly active catalysts. Our aim is not only to understand their functioning by uncovering structure-reactivity relationships but also to predict superior catalysts.

To this end, we determined the mechanism of olefin metathesis with a novel class of Mo imido alkylidene N-heterocyclic carbene complexes that show high productivity and functional group tolerance in the monomers.² We also uncovered the stereoselectivity of this class of catalysts in Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP).³

Apart from evaluating several reaction pathways and different substrates to establish the energetically most favorable pathway, incorporation of the dissociated counter ion proved to be essential to obtain consistent free energies.² Another aspect is the generation of reliable structural ensembles to identify the most stable conformer for further evaluation. Unfortunately, standard conformer generators cannot be applied here, so tailored strategies are required. For the Mo-based catalyst, we adapted a strategy previously established to elucidate the structure of a chlorophyll metabolite in complex with Zn:⁴ We used the Conformer-Rotamer-Ensemble Tool with GFN2-xTB to generate an initial ensemble, followed by hierarchical clustering to reduce the dimensionality and reoptimizing of representative structures with DFT (see Figure 2 for overlay of cluster structures). This multistep protocol was necessary because GFN2-xTB energies (and structures) did not correspond well with DFT ones. The workflow allowed us to correctly predict the stereoselective first insertion product in ROMP to be exergonic.³ Although various pooling strategies need to be tested to identify the most robust methodology, identification of the most stable conformer yielded energy gains up to 40 kJ/mol when compared to structures based on chemical intuition – illustrating the necessity of conformer searches.

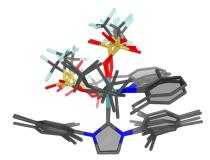


Figure 2. Overlay of various optimized conformers of an Mo imido alkylidene N-heterocyclic carbene catalyst.

Development of Computational Tools for Supramolecular Catalysts

Spatial confinement, for example in supramolecular catalysts, is an attractive tool to control and guide chemical reactions under more benign conditions. One such supramolecular catalysts is the cage-like Cucalix[8] arene complex that facilitates C-N coupling (see Figure 3 left). Unfortunately, rational design of these structures is hampered by the lack of an adequate computational framework to tackle the size and flexibility and to describe the large number of interactions that can affect the reaction center.

Modelling such catalysts requires a combination of quantum mechanical methods and molecular dynamics to capture the multiple facets of the system. Another fundamental factor is solvation because explicit solute-solvent interactions are often crucial for maintaining the cage or cavity of these complexes and must be included.^{5,6}

To investigate the dynamics of the Cu-calixarene cage, we combined density functional theory (DFT) with molecular dynamics (MD) simulations in explicit chloroform in a QM/MM MD approach, which allowed us to model the rate determining oxidative-addition/reductive-elimination reaction steps. By utilizing a fast semi-empirical tight binding method, such as GFN2-xTB, the computational cost is reduced by magnitudes. This speed-up is accompanied by a small loss of accuracy, as shown by benchmarking against DFT. Through our protocol, massive sampling of the reaction pathway is possible, allowing us to perform statistical analyses of the reaction energetics and the reaction rate (see Figure 3 right). Together with the investigation of the conformational flexibility and solute-solvent interactions, intricate interaction that impact the catalytic performance become apparent. Therefore, our protocol is an important milestone towards modelling catalysis *in operando* – opening new avenues for the rational design of biomimetic supramolecular catalysts.

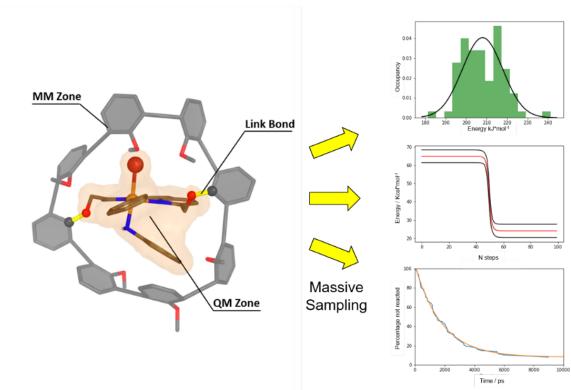


Figure 3. C-N coupling Cu-calix[8] arene catalyst with QM/MM partitioning scheme and link bonds (left). By utilizing QM/MM MD with GFN2-xTB massive sampling of the catalyzed reaction can be achieved – allowing for thorough statistical analyses of the reaction energetics and the prediction of the reaction rate (right).

Selected Publications

- (1) Steiner, M.; Holzknecht, T.; Schauperl, M.; <u>Podewitz, M.*</u> Quantum Chemical Microsolvation by Automated Water Placement. *Molecules* **2021**, *26* (6), 1793. https://doi.org/10.3390/molecules26061793.
- (2) Herz, K.; <u>Podewitz, M.;*</u> Stöhr, L.; Wang, D. R.; Frey, W.; Liedl, K. R.; Sen, S.; Buchmeiser, M. R. Mechanism of Olefin Metathesis with Neutral and Cationic Molybdenum Imido Alkylidene N-Heterocyclic Carbene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (20), 8264–8276. https://doi.org/10.1021/jacs.9b02092.
- (3) <u>Podewitz, M.;*</u> Sen, S.; Buchmeiser, M. R. On the Origin of E-Selectivity in the Ring-Opening Metathesis Polymerization with Molybdenum Imido Alkylidene N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Organometallics* **2021**, *40* (15), 2478–2488. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00229.
- (4) Li, C.; <u>Podewitz, M.;*</u> Kräutler, B. A Blue Zinc-Complex of a Dioxobilin-Type Pink Chlorophyll Catabolite Exhibiting Bright Chelation-Enhanced Red Fluorescence. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 1904–1912. https://doi.org/10.1002/ejic.202100206.
- (5) Talmazan, R. A.; Monroy, R.; del Río-Portilla F.; Castillo, I.; <u>Podewitz, M.*</u> Encapsulation Enhances the Catalytic Activity of C-N Coupling: Reaction Mechanism of a Cu(I)/Calix[8]arene Supramolecular Catalyst. *ChemCatChem* **2022**, *submitted*.
- (6) Berlanga-Vázques, A.; Talmazan, R. A.; Reyes-Mata, C. A.; Percástegui, E. G.; Flores-Alamo, M.; Podewitz, M.;* Castillo, I. Regioisomer-induced conformational effects on the catalytic activity of copper/calix[8]arene C–S coupling. *Inorq. Chem.* **2022**, *submitted*.

4.3. Computational Photophysics Group, University of Innsbruck

Assistant-Prof. Dr. Milan Ončák

Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik Leopold-Franzens-Universität Innsbruck Technikerstraße 25/3 6020 Innsbruck, Austria

milan.oncak@uibk.ac.at

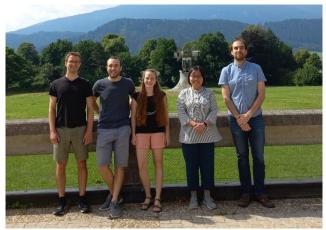
https://www.uibk.ac.at/ionen-angewandte-physik/photophys/



Group members:

- Dr. Milan Ončák (group leader),
- Dr. Rizalina Saragi (postdoc)
- Gabriel Schöpfer (Ph.D. student)

From left to right: Gabriel Schöpfer, Dominik Jank, Jutta Schnizer, Rizalina Saragi, Milan Ončák



In our newly formed group at the Institute of Ion and Applied Physics, University of Innsbruck, we work on various topics that span a considerable part of the theoretical chemistry field, with the main focus laid on photophysics and photochemistry in various phases. Apart from this, we also investigate dissociative electron attachment, mechanochemistry, reaction dynamics and processes taking place in helium droplets. We combine standard quantum chemistry with advanced approaches (multi-reference calculations, path integral molecular dynamics, tools for statistical treatment) and work closely with experimentalists both at the University of Innsbruck and at other institutions, mainly in the field of mass spectrometry and spectroscopy. Below, we present two selected research topics.

1. Photochemistry of metals ions in clusters, on surfaces and in bulk

Photochemistry of metal ions has important applications in various fields reaching from catalysis through hydrogen evolution up to molecular analytics. In the recent years, we have been investigating various systems to reveal trends across the periodic table as well as dependence on charge state and degree of hydration. We focus mainly on small clusters as they allow precise experimental measurements as well as elaborate theoretical description, opening the pathway to study elementary chemical steps in model systems.

To understand the processes in metal ion complexes, the whole toolbox of quantum chemistry is needed including time-independent description of ground and excited states (ideally using multi-reference methods), proper sampling of the ground state potential energy surface, e.g. employing path integral

molecular dynamics, spectra modeling and description of the processes upon excitation using either time-independent approaches or photodynamics, e.g. within surface hopping or full multiple spawning flavors.

For example, we investigated photochemistry of hydrated metals of Mg^+ , Al^+ and V^+ in clusters, from the smallest one of M^+ . H_2O up to several tens of water molecules.[1–5] Our results show striking differences in the respective photochemical behavior that is driven by solvated electron formation already for six water molecules in Mg^+ . $(H_2O)_n$ on the one hand and photochemical formation of H and H_2 in Al^+ . $(H_2O)_n$ and V^+ . $(H_2O)_n$ on the other hand. Hydrogen molecule evolution is in both cases enabled through intersystem crossings (switching between states of different spin multiplicities) that however makes the reactivity much less selective. This is striking especially for the vanadium cation where hundreds of electronic states are encountered within a few eV already in V^+ . H_2O .[5]

Clusters are also ideal systems to investigate (photo)catalytic reaction pathways. In this context, we investigated copper formate clusters with Cu^+ and Cu^{2+} as model systems with activated CO_2 .[6] The oxidation state of copper dictates the photoabsorption behavior in the text-book manner, opening or closing d-d and charge transfer excitations. The character of the excitation however also triggers state-specific photodynamics, including formyloxyl radical evaporation or disproportionation in clusters with two Cu^+ ions.

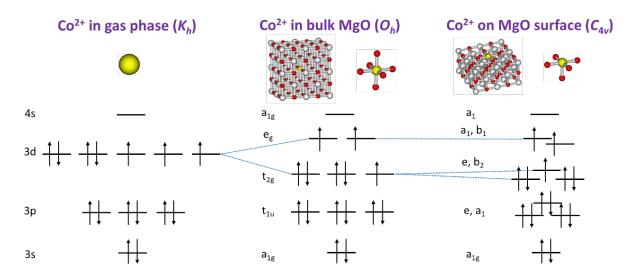


Figure 1 – Schematic depiction of symmetry lowering of Co^{2+} orbitals from the gas phase through octahedral field in bulk MgO and C_{4v} symmetry on MgO surface.

Investigation of metal ions in bulk and on surface is a natural extension of photochemical studies on metal ions in clusters (Figure 1). We examined photochemistry of ${\rm Co^{2^+}}$ ions in MgO nanocrystals through multireference configuration interaction (MRCI) in ${\rm CoO_6^{10^-}}$ and ${\rm CoO_5^{8^-}}$ clusters within a field of bulk MgO modeled as point charges with positions taken from periodic calculations.[7] Interestingly, all low-lying electronic transitions observed in the experiment up to 4 eV are symmetrically forbidden both in the gas phase and in the octahedral field provided by the MgO cage. The intensity is then gained either through lattice vibrations or by considering less symmetric structures, e.g., surface ones. This shows the role of proper description of the ground state density for understanding photophysics.

2. Master equation modeling as a tool for modeling photochemical processes

In photochemistry, we usually use photodynamics or simple time-independent analysis of the potential energy surface to describe the processes initiated by photons. If photodynamics is used, long-term processes above several tens of picoseconds are often not treated explicitly, or they are decoupled from short-term ones. However, slower processes such as barrier crossing in the excited state or intersystem crossing still might play an important role, and one should account for them explicitly.

To describe all processes on the same footing, one might use a very versatile statistical approach, master equation modeling. This method has a long history in various fields, for example for description of multiple-path reactivity or changes induced by absorption of infrared light. The fundamental idea is that we follow the time development of populations p, governed by reaction rates:

$$\dot{p} = K p \tag{1}$$

In this equation, \dot{p} is the derivative of the population with respect to time, and K is the rate constant matrix that connects various populations. Its elements represent the rate of population transfer. For photochemical applications, possible processes include absorption of UV photons or black-body radiation, non-radiative transfer between different electronic states (either internal conversion or intersystem crossing), reactions with other molecules or fluorescence/phosphorescence. Diagonal terms of the rate constant matrix can be defined as follows, with $k_{i,r}$ being a rate constant for a dissociation reaction r:

$$-K_{ii} = \sum_{\text{reactions}} k_{i,r} + \sum_{j \neq i} K_{ji}$$
 (2)

The quality of master equation modeling depends critically on the quality of the input data, i.e., rates of the processes named above (Figure 2). Rates for absorption, fluorescence and phosphorescence might be obtained through standard equations with molecular characteristics provided by *ab initio* calculations. Dissociation rates may be obtained from Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) theory or molecular dynamics simulations. An interesting case is internal conversion and intersystem crossing where one either has to use molecular dynamics treatment or develop a way to obtain the rates through simplified assumptions, e.g., through modified RRKM treatment.

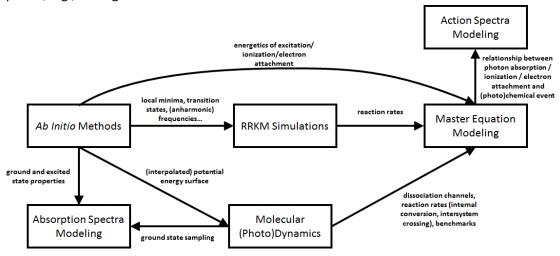


Figure 2 – Combination of various approaches to obtain a complex time-dependent description of photochemical process.

Finally, with a master equation model in hand, we can take the step from absorption spectra calculations to action spectra modeling. Namely, the spectra measured in mass spectrometry after molecular excitation are spectra that correspond to absorption of a photon *and* a follow-up process, e.g., photodissociation. The data from master equation modeling provide us with the possibility to model such spectra and directly test our assumptions and quality of the input data through varying experimental parameters (laser power, cluster size, temperature...). Such applications are relevant not only for electronic excitations, but also for infra-red multiple photon dissociation (IRMPD) or blackbody infrared radiative dissociation (BIRD).

Literature

- [1] M. Ončák, T. Taxer, E. Barwa, C. van der Linde, M. K. Beyer: Photochemistry and Spectroscopy of Small Hydrated Magnesium Clusters $Mg^+(H_2O)_n$, n=1-5. *J. Chem. Phys.*, 149, 044309 (2018). DOI: 10.1063/1.5037401
- [2] T. Taxer, M. Ončák, E. Barwa, C. van der Linde, M. K. Beyer: Electronic Spectroscopy and Nanocalorimetry of Hydrated Magnesium Ions $[Mg(H_2O)_n]^+$, n=20-70: Spontaneous Formation of a Hydrated Electron? Faraday Discuss., 217, 584-600 (2019). DOI: 10.1039/C8FD00204E
- [3] J. Heller, T. F. Pascher, C. van der Linde, M. Ončák, M. K. Beyer: Photochemical Hydrogen Evolution at Metal Centers Probed with Hydrated Aluminum Cations, $AI^+(H_2O)_n$, n = 1-10, Chem. Eur. J., 27, 16367-16376 (2021). DOI: 10.1002/chem.202103289
- [4] J. Heller, W. K. Tang, E. M. Cunningham, E. G. Demissie, C. van der Linde, W. K. Lam, M. Ončák, C.-K. Siu, M. K. Beyer: Getting Ready for the Hydrogen Evolution Reaction: The Infrared Spectrum of Hydrated Aluminum Hydride-Hydroxide HAIOH $^+$ (H $_2$ O) $_{n-1}$, n = 9-14. Angew. Chem. Int. Ed., 60, 16858-16863 (2021). DOI: 10.1002/anie.202105166
- [5] J. Heller, T. F. Pascher, D. Muß, C. van der Linde, M. K. Beyer, M. Ončák: Photochemistry and UV/Vis Spectroscopy of Hydrated Vanadium Cations, $V^{\dagger}(H_2O)_n$, n=1-41, a Model System for Photochemical Hydrogen Evolution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 22251-22262 (2021). DOI: <u>10.1039/D1CP02382A</u>
- [6] T. F. Pascher, M. Ončák, C. van der Linde, M. K. Beyer: Infrared Multiple Photon Dissociation Spectroscopy of Anionic Copper Formate Clusters. *J. Chem. Phys.,* 153, 184301 (2020). DOI: 10.1063/5.0030034
- [7] T. Schwab, M. Niedermaier, G. A. Zickler, M. Ončák, O. Diwald: Isolated Cobalt Ions Embedded in Magnesium Oxide Nanostructures: Spectroscopic Properties and Redox Activity. *Chem. Eur. J., 26*, 16049-16058 (2020). DOI: chem.202002817

4.4 Laboratory of Computer-Aided Molecular Design (CAMDgraz) at Med Univ. Graz

Assistant-Prof. Dr. Pedro A. Sánchez Murcia

Division of Physiological Chemistry/ Otto-Loewi Research Center Medical University of Graz Neue Stiftingtalstraße 6/III A-8010 Graz, Austria

pedro.murcia@medunigraz.at

Homepage: https://camdgraz.com

Phone: +43 0316385 72134 ORCID: <u>0000-0001-8415-870X</u>



Berechnungen in der Vorklinik. Im Oktober 2020 fängt Pedro A. Sánchez Murcia als §99.5 Tenure-Track Assistenzprofessor am Lehrstuhl für Physiologische Chemie an der Medizinischen Universität Graz an, wo er wenige Monate später sein Labor Computergestütztes Molekulares Design Graz (CAMDgraz) gründet. Durch den engen Austausch mit der Klinik hat das CAMDgraz-Lab die einzigartige Möglichkeit, postmoderne Computer-Chemie-Methoden – von der Molekulardynamik bis zur Quantenmechanik – direkt zur praktischen Anwendung zu bringen. Da der biologische Kontext in ihren Berechnungen eine wesentliche Rolle spielt, verwendet Dr. Sánchez Murcia's Team hybride QM/MM-Methoden (insbesondere DFT/MM) zusammen mit umfangreichem Konformations-Phasenraum-Sampling durch Molekular Dynamische Simulationen.

Die drei Forschungsschwerpunkte des CAMDgraz-Labors sind:

- **Design und Synthese künstlicher Proteine.**^[1] Der Großteil der theoretischen Methoden, die für das Design von Proteinen verwendet werden, basiert auf der Berechnung der Gesamtenergie des Systems, nachdem eine Mutation in die Proteinsequenz eingefügt wurde. Das CAMDgraz-Labor arbeitet an der Implementierung neuer Computerprotokolle für Protein-Engineering-Kampagnen, die auf der Vorhersage von Reaktionsenergiebarrieren aus virtuellen Bibliotheken von Enzymvarianten basieren.
- Modellierung photoaktiver Sonden in biologischen Umgebungen.^[2] Die Verwendung von Licht zur Überwachung des Zustands biologischer Systeme ist eines der am weitest verbreiteten Tools weltweit. Die Vorhersage der photophysikalischen Eigenschaften des Fluorophors unter komplexen biologischen Medien erfordert jedoch einen theoretischen Ansatz mit multiscale Methoden. Im CAMDgraz-Labor konzentriert man sich auf die Vorhersage von Absorptions- und Emissionseigenschaften kleiner Moleküle im biologischen Kontext. Es besteht eine enge Zusammenarbeit mit Prof. González (University of Vienna).
- Computergestützte Arzneimittelentdeckung. [3] Dr. Sánchez-Murcia's Team ist auch an Drug-Discovery-Kampagnen interessiert. Laufende Projekte sind die fundierte Vorhersage chemischer NMR-Verschiebungen von kleinen Fragmenten, die an relevante pharmakologische Targets gebunden sind (Zusammenarbeit mit dem Christian-Doppler "Laboratory for knowledge-based structural biology and biotechnology", Prof. Robert Konrat, Universität Wien und Boehringer Ingelheim RCV GmbH) und die Identifizierung von kleinen Molekülen, die die Rettung der lysosomalen alpha-Mannosidase-Enzymaktivität der Rare Disease Mannosidosis wären.

Referenzen:

- [1] J. del Arco, A. Perona, L. González, J. Fernández-Lucas, F. Gago, P. A. Sánchez-Murcia, *Reaction mechanism of nucleoside 2'-deoxyribosyltransferases: free-energy landscape supports an oxocarbenium ion as the reaction intermediate Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 7891-7899
- [2] N. K. Singer, P. A. Sánchez-Murcia, M. Ernst, L. González, *Unravelling the Turn-on Fluorescence Mechanism of a Fluorescein-based Probe in GABA_A Receptors Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202205198 (hot paper);
- G. Cardenas, M. F. S. J. Menger, N. Ramos-Berdullas, P. A. Sánchez-Murcia, *Deciphering the chemical basis of fluorescence of a selenium- labeled uracil probe when bound at the bacterial ribosomal A-site Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1-6;
- D. Avagliano, S. Tkaczyk, P. A. Sánchez-Murcia, L. González, *Enhanced Rigidity Changes Ultraviolet Absorption: Effect of a Merocyanine Binder on G-Quadruplex Photophysics J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 10212–10218;
- D. Avagliano, P. A. Sánchez-Murcia, L. González, Spiropyran meets guanine quadruplexes: Isomerization mechanism and DNA binding modes of quinolizidine-substituted spiropyran probes *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 13039 –13045;
- P. A. Sánchez-Murcia, J. J. Nogueira, F. Plasser, L. González, *Orbital-free photophysical descriptors to predict directional excitations in metal-based photosensitizers Chem. Sci.* **2020**, *11*, 7685-7693
- [3] E. Spreitzer; T. Reid Alderson; B. Bourgeois, L. Eggenreich, H. Habacher, G. Bramerdorfer, I. Pritisanac, P. A. Sánchez-Murcia, T. Madl, FOXO transcription factors differ in dynamics and intra/intermolecular interactions Curr. Res. Struct. Biol. 2022, 4, 118-133;
- A. Revuelto, H. de Lucio, J. C. García-Soriano, P. A. Sánchez-Murcia, F. Gago, A. Jimenez-Ruiz, M. J. Camarasa, S. Velázquez, *Efficient Dimerization Disruption of Leishmania infantum Trypanothione Reductase by Triazole-phenyl-thiazoles J. Med. Chem.* **2021**, *64*, 6137–6160;
- P. A. Sánchez-Murcia, S. Castro, C. García-Aparicio, M. A. Jiménez, A. Corona, E. Tramontano, N. Sluis-Cremer, L. Menéndez-Arias, S. Velázquez, F. Gago, M. J. Camarasa, *Peptides Mimicking the 67/68 Loop of HIV-1 Reverse Transcriptase p51 as "Hotspot-Targeted" Dimerization Inhibitors ACS Med. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 811-817

4.5. Computational Chemistry at TU Graz

Ao. Univ.-Prof. Dr. Anne-Marie Kelterer

Institute of Physical and Theoretical Chemistry Graz University of Technology Stremayrgasse 9/I

8010 Graz

email: kelterer@tugraz.at

Homepage: http://www.ptc.tugraz.at/kelterer/



Associate-Prof. Dr. Michaela Flock

Institute of Inorganic Chemistry Graz University of Technology Stremayrgasse 9/IV 8010 Graz

E-Mail: michaela.flock@tugraz.at Homepage: http://ac.tugraz.at



Im Bereich Chemie an der TU Graz beschäftigen sich hauptsächlich zwei Arbeitsgruppen mit Theoretischer / Computerchemie. Die Gruppe von Anne-Marie Kelterer ist am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie angesiedelt und die Gruppe von Michaela Flock am Institut für Anorganische Chemie. In der AG Flock wird zusätzlich zur Molekülberechnung von Molekülen auch Synthese und Charakterisierung im eigenen Labor durchgeführt.

Der Forschungsfokus beider Gruppen liegt im Design und der Charakterisierung neuer Materialien sowie der Berechnung von Reaktionsmechanismen. Die Vorhersage von stabilen Molekülen und deren Eigenschaften am Computer spart Ressourcen in der Synthese und erleichtert die Spektren- Interpretation bisher unbekannter Moleküle. Die Dichtefunktionaltheorie kommt am häufigsten zur Anwendung, aber auch post-HF Methoden werden wo nötig verwendet. Neben der Berechnung von Grundzustands-Eigenschaften (Struktur, Energie, Ladungsverteilung, Molekülorbitale, Schwingungs-, NMR- und ESR-Spektren) werden auch die angeregten Zustände (Absorption und Lumineszenz, Singlett-Triplett Splitting, ISC Raten) untersucht. Dabei spielt die Integration von Umgebungseffekten durch Lösungsmittel oder Packing eine wesentliche Rolle.

Zurzeit beschäftigen sich beide Gruppen intensiv mit der Untersuchung von Verbindungen der 13., 14. und 15. Hauptgruppe. Dies betrifft das Design und die Charakterisierung von effektiven Radikal-Photoinitiatoren [1-2] für z.B. Dental-Anwendungen [3-4], Molekülsystemen für die Anwendung in Solarzellen [5-6], Metall Clustern [7-8], sowie schweren Carben Analogen und deren Vorstufen [9-10].

Weitere Themen wie z.B. thermodynamische Eigenschaften von binären Flüssigkeiten [11], und die Wechselwirkung von Inklusions-Komplexen [12] werden im Rahmen der Grundlagenforschung ebenso behandelt.

Referenzen:

- [1] Schmallegger, M.; Eibel, A.; Menzel, J.P.; Kelterer, A.-M.; Zalibera, M.; Barner-Kowollik, C.; Grützmacher, H.; Gescheidt G.; Chem. Eur. J. (2019), 25, 8982-8986.
- [2] Frühwirt, P.; Liska, A.; Wasdin, P.T.; Kelterer, A.M.; Haas, M.; Ludvík, J.; Gescheidt, G.; Organometallics (2020), 39, 2257–2268.
- [3] Drusgala, M.; Frühwirt, P.; Glotz, G; Hogrefe, K.; Torvisco, A.; Fischer, R.; Wilkening, H.M.R.; Kelterer, A.-M.; Gescheidt, G.; Haas, M.; Angew. Chem. Int. Ed. (2021), 60, 23646-23650.
- [4] Lainer, T.; Dange, D.; Pillinger, T.; Fischer, R.C.; Kelterer, A.-M.; Jones, C.; Haas, M.; Dalton Trans (2022), 50, 11965-11974.
- [5] Schweda, B.; Reinfelds, M.; Hofinger, J.; Baumel, G.; Rath, T.; Kaschnitz, P.; Fischer, R. C.; Flock, M.; Amenitsch, H.; Scharber, M. C.; Chem. Eur. J. (2022), 28(23), e202200276.
- [6] Stadlbauer, S.; Fischer, R.; Flock, M.; Zach, P. W.; Borisov, S. M.; Torvisco, A.; Uhlig, F.; Z. Naturforsch. B (2017), 72(11), 801-811.
- [7] Steller, B. G.; Flock, M.; Fischer, R. C.; Chem. Commun. (2021), 57(78), 10095-10098.
- [8] Steller, B. G.; Fischer, R. C.; Flock, M.; Hill, M. S.; Liptrot, D. J.; McMullin, C. L.; Rajabi, N. A.; Tiefling, K.; Wilson, A. S. S.; Chem. Commun. (2020), 56(3), 336-339.
- [9] Weinberger, G. P.; Sommer, F.; Torvisco, A.; Fischer, R. C.; Flock, M.; Eur. J. Inorg. Chem. (2020), 2020(39), 3778-3785.
- [10] Schwarz, E.; Mueller, S. K.; Weinberger, G.; Torvisco, A.; Flock, M.; Organometallics (2018), 37(18), 2950-2960.
- [11] Perlt, E.; Berger, S.A.; Kelterer, A.-M.; Kirchner, B.; J. Chem. Theory Comput. (2019), 15, 2535–2547.
- [12] Buczek, A.; Broda, M.A.; Kupka, T.; Kelterer, A.-M.; J. Mol. Liquids (2021), 339, 116735.

Allfälliges

Ist Dir etwas aufgefallen?

Würdest du hier in der nächste Ausgabe etwas anderes sehen wollen?

Willst du was beitragen?

Hast du eine Nachricht, die Du mit uns teilen willst?

Dann schreibt mir, leticia.gonzalez@univie.ac.at