

Fakultet/Sektion – Tiedekunta/Osasto Matematis-k-naturvetenskapliga		Institution – Laitos Kemiska institutionen	
Författare – Tekijä Mikael Johansson			
Arbets titel – Työn nimi Densitetsfunktionalteoretisk studie av elektronstrukturen i häm a			
Läroämne – Oppiaine Kemi			
Arbets art – Työn laji Pro gradu		Datum – Aika November 2002	Sidoantal – Sivumäärä 123 + 2 originalartiklar
Referat – Tiivistelmä			
<p>Kvantmekaniska effekter spelar ofta en avgörande roll för funktionen av biologiska system på molekylär nivå. Storleken av de relevanta funktionscentren är dessvärre vanligen så omfattande, att traditionella vågfunktionsbaserade kvantmekaniska metoder inte klarar av att behandla dem; problemet är för komplext. Ett alternativ till de vanliga <i>ab initio</i>-metoderna hittas i densitetsfunktionalteorin, DFT. Inom DFT är den 3-dimensionella elektrontätheten grundstorheten, istället för den 3<i>N</i>-dimensionella vågfunktionen. Detta leder till en märkbart mindre komplexitet. För tillfället är DFT också så gott som den enda kvantkemiska metoden som kan tillämpas i studier av stora biomolekylära system.</p> <p>I första delen av arbetet behandlas de teoretiska grunderna för DFT samt teorins utveckling. En överblick av olika funktionsfamiljer ges och deras egenskaper diskuteras. Tillämpningar av DFT i studier av diverse järnporfyri-ner genomgås. Densitetsfunktionalteorin visar sig vara väl lämpad för dessa system.</p> <p>I den andra delen av arbetet studeras elektronstrukturen i häm a. Hä-m a är den ena av de två hämgrupper som förekommer i cyto-krom c oxidas, ändstationen i cellandningsledet hos de flesta aeroba organismer.</p> <p>Fördelningen av den oparade spinn-tätheten för den oxiderade formen av hämet har utretts. Resultaten påvisar brister i tidigare tolkningar av spektroskopiska data, och förlikar två skenbart motsägelsefulla experimentella resultat. Studien visar vikten av nära samarbete mellan vetenskapare med experimentella respektive teoretiska betraktelsesätt.</p> <p>Laddningsfördelningen samt dess förändring vid reduktion av häm a kartlagdes ordentligt. Den kvantkemiska studien visar att den tillsatta elektronen delokaliseras över hela hämstrukturen, inklusive perifera ligander; korrelationen mellan laddningsfördelningen och den experimentellt studerbara spinnfördelningen är mycket liten. Laddningens utbredning är av stor betydelse för cellandningens funktion. Energirepressalien för en elektrisk laddningskoncentration i cellens låga dielektrikum är så hög, att utan den påvisade delokalisationen kunde processen troligen inte fungera effektivt. För elektronöverföring till häm a₃, själva syrereduktionscentret, stöder studien "edge-to-edge"-transferteorin medan en direkt elektrontransportmekanism järnatomerna emellan är osannolik.</p>			
Nyckelord – Avainsanat densitetsfunktionalteori, häm, elektronstruktur, kvantkemi			
Förvaringställe – Säilytyspaikka Kemiska institutionen, laboratoriet för svenskspråkig undervisning			
Övrig information – Muita tietoja			