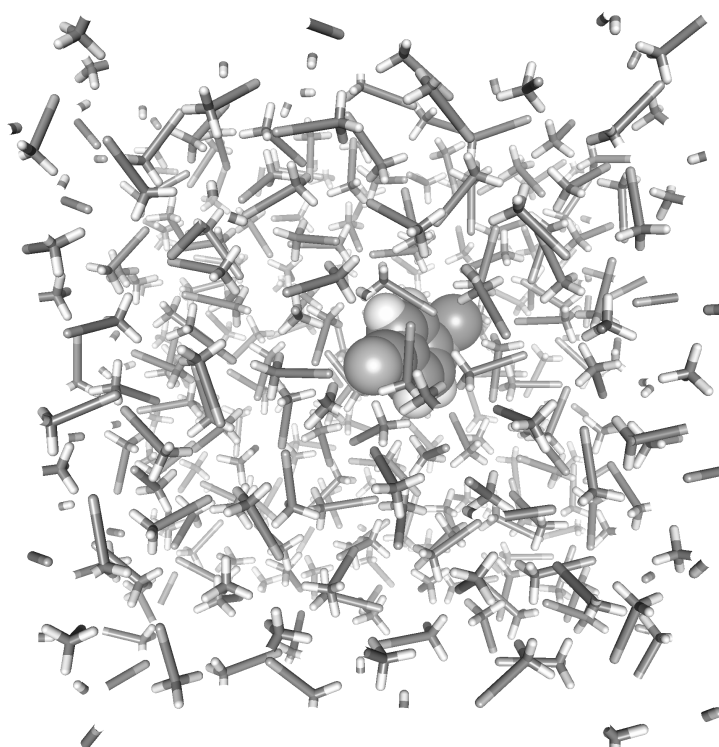

Wibke Sudholt

**Quantenchemische Berechnungen und
Molekulardynamik-Simulationen zum
photoinduzierten intramolekularen
Ladungstransfer in
4-(N,N-Dimethylamino)benzotrinitil
und seinen Derivaten**



**Quantenchemische Berechnungen und
Molekulardynamik-Simulationen zum
photoinduzierten intramolekularen
Ladungstransfer in
4-(N,N-Dimethylamino)benzonitril
und seinen Derivaten**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

WIBKE SUDHOLT

aus Heessen, jetzt Hamm

Düsseldorf

2001

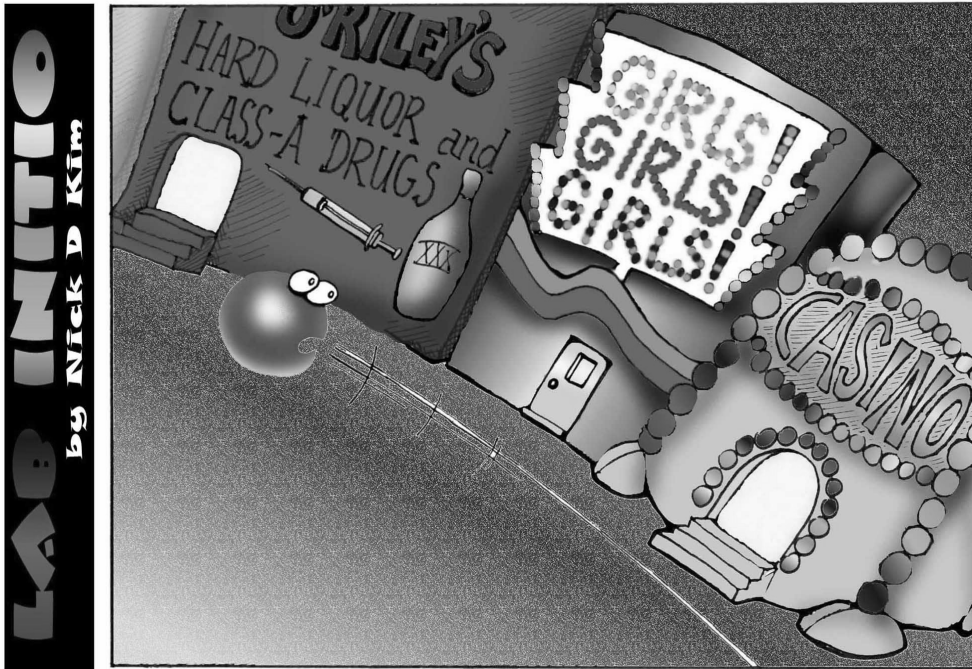
Diese Arbeit wurde unter Betreuung von Prof. Dr. Wolfgang Domcke von April 1997 bis Mai 2001 im Institut für Theoretische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf angefertigt.

In der vorliegenden Version wurden die Titelseiten an die Vorgaben der Promotionsordnung angepaßt, einige Rechtschreib-, Grammatik-, Zeichensetzungs-, Ausdrucks-, Layout- u. a. kleine Fehler korrigiert sowie Schreibweisen vereinheitlicht. Dadurch und durch die Umsetzung in das *portable document format* (PDF) entstanden der jetzige Zeilen- und Seitenumbruch sowie das aktuelle Druckbild.

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Erster Berichterstatter:	Prof. Dr. Wolfgang Domcke, München
Zweiter Berichterstatter:	Prof. Dr. Karl Kleineremanns, Düsseldorf
Dritter Berichterstatter:	Prof. Dr. Rainer Weinkauff, Düsseldorf
Auswärtiger Gutachter:	Prof. Dr. Jörn Manz, Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 2001



Leon the electron was not sure just to where he'd been blasted when the photon struck, but the indicators suggested he was now in one of the atom's degenerate orbitals.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
1	Einleitung	3
II	Grundlagen	9
2	Photoinduzierte Prozesse	11
2.1	Vorbemerkungen	11
2.2	Elektronische Anregung	11
2.2.1	Zustandsübergänge	11
2.2.2	Übergangswahrscheinlichkeit	13
2.3	Photophysik	15
2.3.1	Intramolekulare Prozesse	15
2.3.2	Intermolekulare Prozesse	17
2.3.3	Konische Durchschneidungen	18
2.4	Lösungsmittelleffekte	20
2.4.1	Solvatochromismus	20
2.4.2	Elektronentransfer und Marcus-Theorie	22
2.4.3	Solvatationsdynamik	24
3	Intramolekularer Ladungstransfer	29
3.1	Vorbemerkungen	29
3.2	Experimentelle Studien	29
3.2.1	Duale Fluoreszenz	29
3.2.2	Moleküleigenschaften	34
3.3	Erklärungsmodelle	39
3.3.1	Intermolekulare Mechanismen	39
3.3.2	Intramolekulare Mechanismen	40
3.4	Theoretische Studien	44
3.4.1	Rechnungen im Vakuum	44
3.4.2	Rechnungen im Lösungsmittel	53

III	Quantenchemische Berechnungen	59
4	Motivation	61
4.1	Fragestellung	61
4.2	Methodenübersicht	63
4.3	Vorgehensweise	67
5	Theorie	69
5.1	Vorbemerkungen	69
5.2	Allgemeines	69
5.2.1	Schrödinger-Gleichung und Born-Oppenheimer-Näherung	69
5.2.2	Molekülorbitale und Slater-Determinanten	71
5.2.3	Basissätze	72
5.3	Methoden für den Grundzustand	74
5.3.1	Hartree-Fock-Theorie	74
5.3.2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung	76
5.3.3	Dichtefunktionaltheorie	77
5.4	Methoden für angeregte Zustände	80
5.4.1	<i>Configuration interaction with single excitations</i>	80
5.4.2	<i>Complete active-space self-consistent field</i>	80
5.4.3	<i>Complete active-space second-order perturbation theory</i>	84
5.4.4	<i>Time-dependent density-functional theory</i>	87
5.5	Eigenschaften	88
5.5.1	Dipolmomente und Übergangsdipolmomente	88
5.5.2	Geometrieoptimierung und Minimumsenergiewege	90
5.5.3	Normalkoordinatenanalyse	93
6	Methodik	96
6.1	Voraussetzungen	96
6.1.1	Betrachtete Verbindungen	96
6.1.2	Reaktionskoordinaten	97
6.1.3	Symmetrie	99
6.2	Durchführung	102
6.2.1	Geometrieoptimierungen	102
6.2.2	Single-Point-Berechnungen	104
6.3	Auswertung	108
7	Ergebnisse	112
7.1	TICT-Reaktionsweg	112
7.1.1	Grundzustand	112
7.1.2	Methodenvergleich	118
7.1.3	Charakter der L_b - und L_a -Zustände	130
7.1.4	C_2 -Reaktionsweg	135

7.1.5	C_1 -Reaktionsweg	142
7.2	WICT-Reaktionsweg	148
7.2.1	C_s - und C'_s -Reaktionswege	148
7.2.2	L_b - L_a -Kopplung	152
7.3	RICT-Reaktionsweg	154
7.3.1	Charakter des S_3 -Zustands	154
7.3.2	C''_s - bzw. C_{2v} -Reaktionsweg	157
8	Diskussion	161
8.1	Methodik	161
8.2	Mechanismus	165
IV	Molekulardynamik-Simulationen	171
9	Motivation	173
9.1	Fragestellung	173
9.2	Methodenübersicht	174
9.2.1	Dielektrische Kontinuumsmodelle	174
9.2.2	Supermolekularer Ansatz	176
9.2.3	Computersimulationen	177
9.2.4	Statistische Flüssigkeitstheorien	181
9.3	Vorgehensweise	181
10	Theorie	183
10.1	Vorbemerkungen	183
10.2	Molekularmechanik	183
10.2.1	Kraftfelder	183
10.2.2	Bindende Wechselwirkungen	185
10.2.3	Nichtbindende Wechselwirkungen	186
10.2.4	<i>Charges from electrostatic potentials with grid</i>	187
10.2.5	<i>Optimized potentials for liquid simulations</i>	189
10.2.6	Langreichweitige Wechselwirkungen	190
10.3	Molekulardynamik	193
10.3.1	Statistische Mechanik	193
10.3.2	Bewegungsgleichungen	195
10.3.3	Starre Körper	196
10.3.4	Constraints	198
10.3.5	Thermostat und Barostat	199
10.3.6	Praktische Aspekte	201
10.3.7	Thermodynamische Eigenschaften	202
10.3.8	Paarverteilungsfunktionen	203
10.3.9	Freie Energien	204

10.3.10	Fluktuationen und Korrelationsfunktionen	206
10.3.11	NEMD-Simulationen	208
11	Methodik	210
11.1	Kraftfeld	210
11.1.1	Intramolekulares Kraftfeld für DMABN	210
11.1.2	Intermolekulares Kraftfeld für DMABN	214
11.1.3	Lösungsmittelmodelle	219
11.2	Molekulardynamik-Simulationen	221
11.2.1	Bedingungen und Ablauf	221
11.2.2	Auswertung	225
12	Ergebnisse	230
12.1	Starres DMABN	230
12.1.1	Elektronische Energien im Gleichgewicht	230
12.1.2	Freie Energien	233
12.1.3	Übergangsenergien	237
12.1.4	Radialverteilungsfunktionen	241
12.1.5	Winkelverteilungsfunktionen	244
12.1.6	Dynamik der elektronischen Energien	246
12.1.7	<i>Linear response</i> -Näherung	248
12.1.8	Solvatationszeitskala	250
12.2	Flexibles DMABN	252
12.2.1	Twistwinkel im Gleichgewicht	252
12.2.2	Übergangsenergien und Fluoreszenzspektren	257
12.2.3	Elektronische Energien, freie Energien und Energieanteile im Gleichgewicht	266
12.2.4	Radialverteilungsfunktionen	275
12.2.5	Dynamik des Twistwinkels	283
12.2.6	Dynamik der elektronischen Energien und Übergangsenergien	288
13	Diskussion	295
13.1	Methodik	295
13.2	Mechanismus	301
V	Zusammenfassung	305
14	Zusammenfassung	307
VI	Anhang	315

A	Literaturverzeichnis	317
B	Veröffentlichungen	343
B.1	Artikel in Fachzeitschriften	343
B.2	Konferenzbeiträge	343
B.3	Vorträge	344
B.4	In Vorbereitung	344
C	Anmerkungen	345
C.1	Computer	345
C.2	Abkürzungen	345
C.3	Einheiten	345
D	Danksagung	346

Teil I

Einleitung

1 Einleitung

Die elektronische Anregung eines vielatomigen Moleküls durch die Absorption von Licht setzt eine Reihe von Prozessen in Gang, um die erhaltene Überschussenergie wieder abzubauen (siehe z. B. Ref. 1–5). Diese sind photophysikalischer Natur, wenn das Edukt regeneriert wird, oder photochemischer Natur, wenn veränderte Produkte entstehen. Die Desaktivierung der angeregten Spezies kann dabei radiativ, d. h. unter Wiederaussendung von Licht, oder strahlungslos und sowohl intramolekular als auch — bei Beteiligung weiterer Moleküle — intermolekular erfolgen. Die Zeitskalen dieser Vorgänge reichen von Sekunden bis zu Femtosekunden.

Das Verständnis des Ablaufs solcher photoinduzierten Prozesse hat in den letzten Jahren enorm zugenommen. Auf experimenteller Seite trugen hierzu insbesondere die Entwicklungen auf dem Gebiet der Ultrakurzzeitspektroskopie bei: Mit Hilfe von Femtosekundenlasern können chemische Reaktionen in Echtzeit verfolgt oder sogar gesteuert werden; man spricht deshalb auch von „Femtochemie“ (siehe z. B. Ref. 6, 7). „Für seine Studien von Übergangszuständen chemischer Reaktionen mittels Femtosekundenspektroskopie“ erhielt Ahmed H. Zewail 1999 den Nobelpreis in Chemie [8]. Parallel dazu gingen auch von theoretischer Seite her neue Impulse aus: Als Beispiele hierzu seien die quantenchemische Identifizierung konischer Durchschneidungen (siehe z. B. Ref. 9 und darin zitierte Veröffentlichungen) und die Wellenpaketdynamik auf gekoppelten Potentialflächen (siehe z. B. Ref. 10 und darin zitierte Veröffentlichungen) genannt.

Neben chemischen, physikalischen und spektroskopischen Untersuchungen geben heute quantenchemisch berechnete Reaktionswege und Moleküleigenschaften wichtige Anhaltspunkte für die Mechanismen molekularer Prozesse; häufig initiieren sie experimentelle Studien, ermöglichen deren Auswertung oder bilden die Grundlage für weitergehende dynamische Betrachtungen. Durch die rapide angewachsene Computerleistung und das stetig erweiterte Methodenspektrum sind für viele isolierte polyatomare Systeme im Grundzustand zahlreiche Größen mit verlässlicher Genauigkeit und oft routinemäßig zugänglich (siehe z. B. Ref. 11–15). Auch hier soll auf die Nobelpreise in Chemie 1998 für Walter Kohn „für seine Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie“ und John A. Pople „für seine Entwicklung von Rechenmethoden in der Quantenchemie“ hingewiesen werden [8].

Die entsprechende Behandlung elektronisch angeregter Zustände stellt hingegen immer noch eine Herausforderung dar: In der Regel liegen mehrere Zustände energetisch dicht beieinander, muß eine Reihe von Elektronenkonfiguration berücksichtigt werden und spielt generell die Elektronenkorrelation eine größere Rolle als im Grundzustand. Während so bis vor wenigen Jahren mittelgroße organische Moleküle weitgehend nur mit semiempirischen Verfahren berechnet werden konnten, stehen hierfür inzwischen auch einige *ab initio*- und Dichtefunktionalmethoden zur Verfügung.

Noch komplexer werden die Systeme, wenn zusätzlich Lösungsmittelleffekte berücksichtigt werden müssen. Diese können vielfältiger Natur sein, da das Solvens mit den elektronischen Zuständen einer Verbindung unterschiedlich wechselwirken, Reaktionskanäle und Kinetik beeinflussen oder direkt am Photoprozeß beteiligt sein kann, was zudem oft noch von den Eigenschaften des Lösungsmittels abhängt [16]. Dadurch vermögen sich sowohl die optischen Spektren — man spricht von „Solvatochromismus“ — als auch der Ablauf und die Ausbeuten photophysikalischer und photochemischer Reaktionen ändern. Die theoretische Berechnung solcher Lösungsmittelwirkungen ist schwierig, da die Größe des zu behandelnden Systems — und damit die Menge der quantenchemisch zu behandelnden Elektronen — und die Anzahl der möglichen Anordnungen der Teilchen stark zunehmen. Noch wurde hierfür keine optimale Vorgehensweise gefunden [17]: Auf der einen Seite stehen makroskopische Modelle, die das Solvens als dielektrisches Kontinuum beschreiben; auf der anderen Seite werden die Lösungsmittelmoleküle explizit berücksichtigt, wobei dies häufig zusätzlich mit statistischen oder dynamischen Verfahren gekoppelt wird.

Ein elementarer photophysikalischer Prozeß, der aber photochemische Reaktionen zur Folge haben kann, ist der photoinduzierte Elektronentransfer [18]: Eine elektronisch angeregte Spezies wirkt als reduzierendes oder oxidierendes Zentrum, d. h. als Elektronendonator oder -akzeptor, wodurch ein Elektron übertragen wird. Ist die Summe der Ladungen der beteiligten Partner null, spricht man auch von „Ladungstransfer“, wobei oft Radikalionenpaare gebildet werden. Sind Donor- und Akzeptorgruppe durch einen sog. „Spacer“ kovalent verbunden, so erhält man einen intramolekularen Ladungstransfer. In Abhängigkeit von der Flexibilität und dem Charakter des Spacers kann die Elektronenübertragung dann *through space* oder *through bond* erfolgen. Photoinduzierte Elektronentransferprozesse besitzen große Bedeutung in Chemie, Biologie und Technik; man denke etwa an Photosensibilisierung, Photosynthese, Solarenergiespeicherung, Bilderzeugung und Informationsverarbeitung; vielfach stellen sie Quenchingkanäle dar. Wegen der erheblichen Ladungsumverteilung spielt das umgebende Medium beim Elektronentransfer eine zentrale Rolle (siehe z. B. Ref. 19–21). Rudolph A. Marcus entwickelte für den Zusammenhang zwischen Energetik und Kinetik ein instruktives, wenn auch statisches Konzept, das als „Marcus-Theorie“ bekannt wurde (siehe z. B. Ref. 22 und darin zitierte Veröffentlichungen); „für seine Beiträge zur Theorie von Elektronentransferreaktionen in chemischen Systemen“ erhielt er 1992 den Nobelpreis in Chemie [8].

4-(N,N-Dimethylamino)benzonitril (DMABN, siehe Abb. 1.1) ist der Prototyp einer Familie organischer Donor-Akzeptor-Verbindungen, die oft ein aromatisches π -Elektronensystem als Spacer besitzen. Ihnen gemeinsam ist die sog. „duale Fluoreszenz“ [23–28]: Neben der in der Gasphase und in unpolaren Lösungsmitteln auftretenden „normalen“ Emission gewinnt in polaren Lösungsmitteln eine zweite, stark rotverschobene „anomale“ Bande an Intensität. Derartige Moleküle werden deshalb auch als Fluoreszenzsonden genutzt [26, 28, 29].

Obwohl dieses Phänomen bereits seit vierzig Jahren bekannt ist [30] und intensiv spektroskopisch und theoretisch untersucht wurde, konnte man die zugrundeliegenden photophysikalischen Vorgänge bislang nicht endgültig aufklären. Da sich intermolekulare Mechanismen als nicht stichhaltig erwiesen, führt man die duale Fluoreszenz auf einen

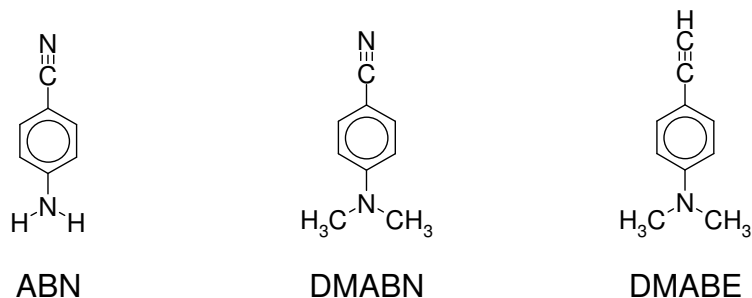


Abb. 1.1: Strukturformeln der in dieser Arbeit behandelten Moleküle.

intramolekularen Ladungstransferprozeß zurück. Die beiden Banden werden dabei einem lokal angeregten (*locally excited*, LE) und einem Ladungstransfer (*charge transfer*, CT)-Singulettzustand zugeordnet. Zunächst ging man von einer einfachen solvensinduzierten Zustandsumkehr aus [30]. Am weitesten verbreitet ist heute jedoch das *twisted intramolecular charge transfer* (TICT)-Modell [31], das von einer Ladungstrennung in Verbindung mit einer senkrechten Verdrillung von Donor- und Akzeptorgruppe ausgeht. Dieser Vorgang ähnelt der „plötzlichen Polarisierung“ bei der *cis-trans*-Isomerisierung von Olefinen und kann über Biradikaloide beschrieben werden [1, 4]. Inzwischen werden vielen Verbindungen derartige „TICT-Zustände“ zugesprochen; dazu gehören verschiedene Farbstoffe und sogar die an Sehprozeß und Photosynthese beteiligten Moleküle [26, 28]. Bei DMABN wurden aber auch andere interne Reaktionskoordinaten für die duale Fluoreszenz verantwortlich gemacht, was zu weiteren Vorschlägen für den Mechanismus führte: Das *wagged intramolecular charge transfer* (WICT)- [32] und das *planar intramolecular charge transfer* (PICT)- [33] Modell gehen von einer Pyramidalisierung bzw. Planarisierung der elektronenliefernden Dimethylaminogruppe, das *rehybridized intramolecular charge transfer* (RICT)-Modell [34] von einer Rehybridisierung der elektronenziehenden Nitrilgruppe aus.

Da Experimente allein bisher keinen der Erklärungsansätze zweifelsfrei beweisen oder widerlegen konnten, griff man bereits frühzeitig [35] auf theoretische Berechnungen vor allem an DMABN zurück. Diese haben jedoch oft nur begrenzte Aussagekraft: Die meisten der Untersuchungen verwendeten semiempirische, einfache *ab initio*- oder Dichtefunktionalmethoden, betrachteten in erster Linie den Verlauf von Potentialkurven und Moleküleigenschaften entlang des TICT-Reaktionspfades und berücksichtigten die Lösungsmittelleffekte in der Regel mit dielektrischen Kontinuumsmodellen (siehe z. B. Ref. 36–39 und darin zitierte Veröffentlichungen); die Reaktionsdynamik wurde gelegentlich mit makroskopischen stochastischen Rechnungen erfaßt (siehe z. B. Ref. 40, 41 und darin zitierte Veröffentlichungen). Außer der vorliegenden Arbeit behandelten nur einzelne Studien die isolierte Verbindung mit für angeregte Zustände dieser Größe möglichst genauen, aufwendigen *ab initio*-Methoden [42, 43] und verglichen alle vorgeschlagenen Mechanismen anhand der im jeweiligen elektronischen Zustand optimierten Geometrien [44]; die molekulare Beschreibung der Solvatisierung geschah zuvor nur auf Grundlage einfacher *ab initio*-Potentiale für die intramolekulare Dynamik [45, 46].

Ziel ist es hier also, anspruchsvolle theoretische Methoden geeignet zu kombinieren, um damit die mit dem photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer in DMABN verbundenen Prozesse — sowohl im Vakuum als auch in Lösung — auf mikroskopischer Ebene qualitativ richtig und möglichst umfassend wiederzugeben; so sollte es möglich sein, den der dualen Fluoreszenz zugrundeliegenden Mechanismus zu identifizieren. Für das freie Molekül konnte dazu an vorangegangene *ab initio*-Berechnungen von Sobolewski und Domcke mit Konfigurationswechselwirkungs- und Multikonfigurationsverfahren [34, 47, 48] angeknüpft werden. Zur Berücksichtigung der Solvation bietet es sich an, die quantenmechanische (QM) Beschreibung des Solute mit einer molekularmechanischen (MM) Beschreibung der Lösungsmittelmoleküle zu verbinden, wie dies in den z. Z. intensiv entwickelten „QM/MM“-Methoden geschieht [49–52]. Weil jedoch eine direkte Kopplung aufgrund des hohen Niveaus der *ab initio*-Rechnungen zu aufwendig ist, wurden die quantenchemischen Ergebnisse aus dem Vakuum zunächst parametrisiert und dann nach dem Vorbild von Solvatationsdynamik-Berechnungen [53, 54] klassische Molekulardynamik (MD)-Simulationen der Lösungen durchgeführt.

Einen Überblick über die Vorgehensweise gibt Abb. 1.2: Zuerst wurden für das isolierte DMABN quantenchemisch mit der Hartree-Fock (HF)-Methode und Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) für den Grundzustand sowie mit *configuration interaction with single excitations* (CIS) [55] für die elektronisch angeregten Zustände signifikante Einzelgeometrien, idealisierte TICT-, WICT- bzw. PICT- und RICT-Reaktionswege sowie ausgewählte Kombinationen dieser Wege erzeugt. An diesen wurden dann mit *complete active-space self-consistent field* (CASSCF) [56, 57] Dipolmomente und Oszillatorstärken sowie mit *complete active-space second-order perturbation theory* (CASPT2) [58, 59] korrigierte Energien berechnet. Zum Vergleich wurden für die angeregten Zustände teilweise auch *time-dependent density-functional theory* (TDDFT)-Rechnungen durchgeführt. Dabei erwies es sich als sinnvoll, DMABN an einigen Stellen seine nicht dual fluoreszierenden Derivate 4-Aminobenzonitril (ABN) und 4-(N,N-Dimethylamino)benzethin (DMABE) gegenüberzustellen (siehe Abb. 1.1).

Entlang des in der Gasphase vielversprechendsten Reaktionspfades von DMABN wurden dann die MP2- und CIS-Molekülgeometrien, CASSCF-Partiellladungen* und CASPT2-Potentialkurven mit empirischen van der Waals-Potentialen kombiniert. Diese setzte man für klassische MD-Simulationen in verschiedenen, vor allem polaren Solvenzien ein, deren intermolekulare Wechselwirkungen ebenfalls molekularmechanisch beschrieben wurden. Mit Simulationen im Gleichgewicht (GG) jedes elektronischen Zustands konnten Informationen über die Energetik und die Struktur der Lösungen gewonnen werden; zur Untersuchung der Solvatations- und Reaktionsdynamik dienten *non-equilibrium molecular dynamics* (NEMD)-Simulationen, die auch mit Ergebnissen aus der *linear response*-Näherung verglichen wurden. Zunächst kam dabei ein starres, später ein flexibles Kraftfeldmodell von DMABN zum Einsatz.

*Die Aufteilung der CASSCF-Rechnungen für Dipolmomente und Oszillatorstärken und für an das elektrostatische Potential gefittete Atomladungen (siehe Abb. 1.2) hatte technische Gründe.

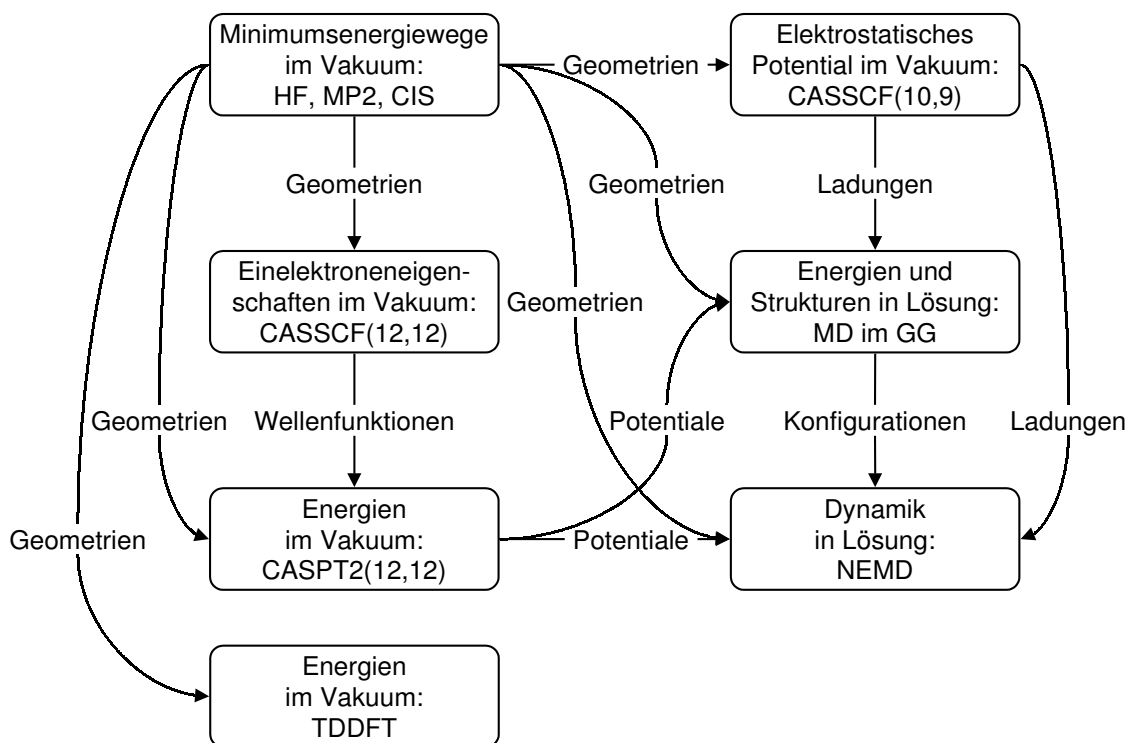


Abb. 1.2: Überblick über die verschiedenen in dieser Arbeit eingesetzten Methoden und deren Verbindungen zueinander.

Von den hier vorgestellten Ergebnissen dieser Berechnungen wurde ein Teil bereits durch drei Artikel in Fachzeitschriften, fünf Poster auf Tagungen und fünf Vorträge der Öffentlichkeit zugänglich gemacht; drei weitere Publikationen und ein Konferenzbeitrag, die z. T. über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen, sowie ein Programmanual sind in Vorbereitung. Eine Auflistung der Veröffentlichungen findet sich in Anhang B. Um eine laufende Erwähnung zu vermeiden, wurden sie nicht in das Literaturverzeichnis in Anhang A aufgenommen und werden im weiteren nicht mehr einzeln zitiert.

Der Rest der Arbeit gliedert sich wie folgt: Nach Teil I mit dieser Einleitung gibt Teil II einen Überblick über die hier besonders relevanten Grundlagen der Photophysik und Photochemie (siehe Kap. 2) sowie über die bisher veröffentlichten experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer in DMABN und seinen Derivaten (siehe Kap. 3). Anschließend werden die eigenen Studien an diesem System dargestellt, erst in Teil III die quantenchemischen Berechnungen im Vakuum, dann in Teil IV die MD-Simulationen im Lösungsmittel. Beide Teile sind parallel aufgebaut und beginnen mit einer Erläuterung der im jeweiligen Bereich bekannten Methoden und der Motive, die zur Auswahl einer Vorgehensweise führten (siehe Kap. 4 und 9). Im Anschluß werden die theoretischen Grundlagen der ausgewählten Verfahren umrissen (siehe Kap. 5 und 10) sowie beschrieben, wie die Methodik konkret umgesetzt wurde (siehe Kap. 6 und 11). Den jeweiligen Schwerpunkt bilden darauf die Ergebnisse, die

getrennt nach Einzeluntersuchungen vorgestellt werden (siehe Kap. 7 und 12). Auf dieser Basis diskutieren die zwei Teile schließlich die Güte der angewendeten Verfahren und die Folgerungen für den der dualen Fluoreszenz zugrundeliegenden Mechanismus (siehe Kap. 8 und 13). Am Ende der Arbeit werden in Teil V die Resultate beider Herangehensweisen zusammengefaßt, ihr Beitrag zur Aufklärung der dualen Fluoreszenz von DMABN beurteilt und abgeschätzt, inwieweit sich die entwickelte Methodik auch für die Berechnung anderer Photoprozesse in Lösung eignet. Teil VI enthält den Anhang mit dem Verzeichnis der verwendeten Literatur (siehe Anhang A), der Auflistung der aus diesen Untersuchungen bereits hervorgegangenen Veröffentlichungen (siehe Anhang B), einigen Anmerkungen allgemeiner Art (siehe Anhang C) sowie einem Dank an alle, die zur vorliegenden Arbeit beigetragen haben (siehe Anhang D).

Teil II

Grundlagen

2 Photoinduzierte Prozesse

2.1 Vorbemerkungen

Photophysik und Photochemie stellen ein umfangreiches Fachgebiet dar. Deshalb werden hier nur die für diese Arbeit relevanten Aspekte zusammengefaßt; quantenmechanische Konzepte behandelt Kap. 5 noch eingehender. Die Darstellung erfolgt zum großen Teil anhand der Lehrbücher Ref. 1–5, die im weiteren nicht mehr explizit erwähnt werden. Auf ausgewählte Monographien, Übersichtsartikel und Originalveröffentlichungen zu speziellen Fragestellungen wird — falls erforderlich — im Text hingewiesen.

2.2 Elektronische Anregung

2.2.1 Zustandsübergänge

Licht kann man entsprechend dem Welle-Teilchen-Dualismus sowohl als elektromagnetische Strahlung als auch als Strom von Photonen auffassen. Seine klassischen, wellenartigen Eigenschaften lassen sich mit oszillierenden elektrischen und magnetischen Feldern, die senkrecht aufeinander und auf der geraden Ausbreitungsrichtung des Lichts stehen, erklären*. Die Frequenz ν bzw. Wellenlänge λ ihrer Schwingungen, die über

$$c = \nu\lambda \quad (2.1)$$

mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts c verknüpft sind, bestimmen seine Farbe. Im quantenmechanischen Teilchenbild hat jedes Lichtquant die Energie

$$\mathcal{E} = h\nu \quad (2.2)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h ; eine andere häufig benutzte, der Energie proportionale Größe ist die Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$.

Die Energien von chemischen Verbindungen als quantenmechanischen Teilchen sind ebenfalls gequantelt und werden mit $\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_0, \mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots$ bezeichnet. Entsprechend der zeitunabhängigen, nichtrelativistischen Schrödingergleichung Gl. 5.1 sind sie über Wellenfunktionen $\Psi_n = \Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots$ beschriebenen stationären Zuständen $n = 0, 1, 2, \dots$ zugeordnet; den jeweils energieärmsten bezeichnet man als Grundzustand, die darüberliegenden als ersten, zweiten usw. angeregten Zustand. Ein radiativer Übergang zwischen

*Je nach dem Verhalten der Felder in Raum und Zeit erhält man z. B. linear, zirkular oder elliptisch polarisiertes Licht.

einem Anfangszustand n_i und einem Endzustand n_f , z. B. eine Anregung vom Grund- in einen angeregten Zustand, ist nur unter Absorption oder Emission eines — bei Multiphotonenprozessen mehrerer — entsprechenden Strahlungsquants

$$\Delta\mathcal{E}_{n_i \rightarrow n_f} = \mathcal{E}_{n_f} - \mathcal{E}_{n_i} = h\nu \quad (2.3)$$

möglich. Da die Gesamtwellenfunktion eines Zustands $\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ von den Raumkoordinaten aller Elektronen \mathbf{r} und Atomkerne \mathbf{R} des Systems abhängt, können bei einem Zustandsübergang in einem polyatomaren Molekül elektronische, vibronische, rotatorische und translatorische* Moden an- oder abgeregt werden. Die Born-Oppenheimer-Näherung Gl. 5.7 erlaubt es, aufgrund der gegenüber den Elektronen erheblich größeren Masse der Atomkerne Elektronen- und Kernbewegung zu separieren und damit die einzelnen Freiheitsgrade getrennt zu behandeln. Zu den entsprechenden Übergängen gehören in der Regel unterschiedliche Energiedifferenzen; diejenigen für die hier interessierenden elektronischen Anregungen liegen im ultravioletten (UV) und sichtbaren (*visible*, VIS) Bereich, also zwischen $\lambda = 700 \text{ nm}$ und 200 nm , $\tilde{\nu} = 14826 \text{ cm}^{-1}$ und 50000 cm^{-1} bzw. $\Delta E = 1.77 \text{ eV}$ und 6.20 eV (für Anmerkungen zu den in dieser Arbeit verwendeten Einheiten siehe Anhang C.3).

Darüber, wie elektronische Zustände quantenchemisch dargestellt werden können, gibt Kap. 5.2.2 weitere Auskunft; üblicherweise handelt es sich um Linearkombinationen verschiedener Elektronenkonfigurationen. Zu den wichtigsten Merkmalen eines elektronischen Zustands gehört seine Spinnmultiplizität $2S + 1$, also die Anzahl der Einstellungsmöglichkeiten für den Gesamtspin der Elektronen. Bei $S = 0$ handelt es sich um einen Singulett-, bei $S = 1/2$ um einen Dublett-, bei $S = 1$ um einen Triplettzustand usw.; diese bezeichnet man ihrer energetischen Reihenfolge entsprechend z. B. als S_0 für den Grundzustand, S_1, S_2, S_3, \dots für die angeregten Singulettzustände und T_1, T_2, T_3, \dots für die Triplettzustände. Eine andere Möglichkeit zur Kennzeichnung eines elektronischen Zustands ist die Angabe seiner irreduziblen Darstellung in der Punktgruppe des Moleküls, die aus der Symmetrie der besetzten Orbitale folgt [60]. Dazu stellt man üblicherweise zusätzlich eine die energetische Reihenfolge kennzeichnende Nummer und S als hochgestellten Index voran; so sind z. B. $1^1A_1, 2^1A_1, 1^1A_2, 1^1B_1, 1^1B_2, \dots$ einige der Singulettzustände einer Verbindung mit C_{2v} -Symmetrie.

Gerade für vielatomige, niedrigsymmetrische Moleküle beinhalten diese Bezeichnungen jedoch nur wenig Informationen über den Charakter eines elektronisch angeregten Zustands. Deshalb benutzt man häufig nach Kasha [61] die an einem elektronischen Übergang hauptsächlich beteiligten Orbitale zur Benennung, indem man den Typ des im Grundzustand besetzten und im angeregten Zustand unbesetzten sowie des im Grundzustand unbesetzten und im angeregten Zustand besetzten Orbitals angibt. Typische angeregte Singulettzustände von organischen Verbindungen sind etwa $^1(\sigma, \sigma^*), ^1(\pi, \pi^*), ^1(n, \sigma^*), ^1(n, \pi^*), \dots$. Bei solchen Anregungen von „bindenden“ oder „nichtbindenden“ in „antibindende“ Valenzorbitale spricht man von sog. „Valenzzuständen“. Anregungen von Elektronen in knapp

*Diese sind als einzige nicht quantisiert.

unterhalb der Ionisierungsenergie liegende, voluminöse Orbitale mit hoher Hauptquantenzahl resultieren hingegen in sog. „Rydberg-Zuständen“, die sich häufig wie Radikalkationen verhalten. Insgesamt können angeregte Moleküle vollkommen andere Eigenschaften — also Gleichgewichtsgeometrien, Dipolmomente, Aciditäten, Basizitäten usw. — als im entsprechenden Grundzustand besitzen. Aus historischen Gründen wird in der vorliegenden Arbeit zumeist die Nomenklatur von Platt [62] verwendet, die aus dem Perimetermodell für cyclische π -Systeme folgt und deren angeregten Singulettzustände z. B. als ${}^1B_a, {}^1B_b, {}^1L_a, {}^1L_b, \dots$ bezeichnet. Da hier in der Regel nur Singulettzustände von Interesse sind, wird der führende hochgestellte Index „1“ im weiteren weggelassen.

2.2.2 Übergangswahrscheinlichkeit

Licht kann selbst bei passender Energie entsprechend Gl. 2.3 von einem Molekül nur absorbiert oder emittiert werden, wenn das Übergangsmoment

$$\mathbf{M}_{n_i \rightarrow n_f} = \langle \Psi_{n_f} | \hat{\mathbf{M}} | \Psi_{n_i} \rangle \quad (2.4)$$

zwischen den beiden beteiligten Zuständen nicht verschwindet. Der Operator $\hat{\mathbf{M}}$ bezieht sich dabei eigentlich auf die Summe aus elektrischem Dipolmoment, magnetischem Dipolmoment, elektrischem Quadrupolmoment usw.; da bei den hier interessierenden elektronischen Übergängen jedoch ersteres bei weitem überwiegt, werden in dieser Arbeit nur elektrische Übergangsdipolmomente mit dem Dipolmomentoperator $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ berücksichtigt (siehe Kap. 5.5.1). Diese Bedingung sorgt für eine Reihe von Auswahlregeln für formal „erlaubte“* und „verbotene“ Zustandsübergänge: So verschwindet das Integral $\langle \Psi_{n_f} | \hat{\mathbf{M}} | \Psi_{n_i} \rangle$ etwa für Mehrphotonenprozesse[†], für Zustände unterschiedlicher Spinmultiplizität[‡], wenn das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen für die drei Integranden nicht die totalsymmetrische Darstellung enthält[§], und wenn die an der Anregung beteiligten Orbitale der beiden Zustände nicht räumlich überlappen[¶].

Da das Übergangsmoment $\mathbf{M}_{n_i \rightarrow n_f}$ eine vektorielle Größe ist, resultiert eine Orientierungsabhängigkeit für die Absorption und Emission von linear polarisiertem Licht^{||}; man spricht von der „Polarisierungsrichtung“ und in bezug auf die Hauptachsen der betrachteten Verbindung von einem entlang der langen oder der kurzen Achse polarisierten Übergang. Experimentell ermittelt wird dies durch die Einstrahlung von polarisiertem Licht, indem

*Diese können trotzdem ein nur geringes Übergangsdipolmoment besitzen.

†Diese können aber durch starke Strahlungsfelder erlaubt werden.

‡Durch Spin-Bahn-Kopplung kommt es — besonders bei schweren Atomen („heavy atom effect“) — allerdings immer zu einer Mischung der Multiplizitäten.

§Leichte geometrische Verzerrungen durch Schwingungsbewegungen können bereits die Symmetrie erniedrigen.

¶Dies gilt jedoch nie exakt.

||Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional zum Quadrat des Skalarprodukts der Vektoren für das Übergangsdipolmoment und das elektrische Feld.

man bei der Absorption die Moleküle in einem orientierenden Medium einschließt bzw. bei der Lumineszenz die parallel und senkrecht ausgestrahlten Anteile bestimmt.

Spektroskopisch gemessen wird bei Absorptionsvorgängen üblicherweise die eine Probe verlassende Intensität I , die über das Lambert-Beersche Gesetz

$$\log(I_0/I) = \varepsilon cd \quad \text{bzw.} \quad I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cd} \quad (2.5)$$

mit der eingestrahlten Intensität I_0 , dem molaren Extinktionskoeffizienten ε , der Probenkonzentration c und der Probendicke d zusammenhängt. Weil ε von der Frequenz abhängt, erhält man erst nach Intergration über die gesamte Bande ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Zustandsübergangs. In der Regel ermittelt man dazu die dimensionslose Oszillatorstärke

$$f = \frac{4m_e c^2 \varepsilon_0 \ln 10}{N_A e^2} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}; \quad (2.6)$$

m_e ist die Elektronenmasse, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, N_A die Avogadrozahl und e die Elementarladung. Das Integral muß allein über die Absorptionsbande des interessierenden Zustands genommen werden, was i. allg. nicht eindeutige Integralgrenzen zur Folge hat. Bei Gauß-artiger Kurvenform kann man es allerdings über

$$\int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \approx \varepsilon^{\max} \Delta\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

aus dem Extinktionskoeffizienten ε^{\max} am Bandenmaximum und der Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}$ abschätzen. Deshalb wird häufig auch nur ε^{\max} angegeben. Auf theoretischer Seite berechnet sich die Oszillatorstärke nach Störungsentwicklung durch

$$f_{n_i \rightarrow n_f} = \frac{8\pi m_e}{3he^2} \tilde{\nu}_{n_i \rightarrow n_f} |\mathbf{M}_{n_i \rightarrow n_f}|^2 \quad (2.8)$$

aus der Wellenzahldifferenz und dem Quadrat des Übergangsdipolmoments für den Zustandsübergang.

Rein elektronische Übergänge — z. B. bei Atomen — müßten zu Strichspektren führen. Durch Wechselwirkung mit der Schwingungsbewegung kommt es jedoch — insbesondere in Lösung (siehe Kap. 2.4.1) — zu einer Aufspaltung bzw. Verbreiterung der Linien. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung aus Kap. 5.2.1 kann man dies so verstehen, daß aufgrund der unterschiedlichen Massen die Elektronenbewegung sehr viel schneller, nämlich auf einer Zeitskala von 10^{-15} s, als die Kernbewegung verläuft, die ca. 10^{-13} s benötigt. Deshalb darf man annehmen, daß ein elektronischer Übergang vertikal, d. h. nur unter Änderung der Elektronen-, aber ohne Änderung der Kernkonfiguration, erfolgt, wie in Abb. 2.1 gezeigt ist. Dies wird auch als „Franck-Condon-Prinzip“ [63, 64] bezeichnet. Je nach Verschiebung der Potentialflächen der beiden betrachteten Zustände gegeneinander werden dabei unterschiedliche vibronische Energieniveaus populiert. Die Intensität eines Schwingungsübergangs ist proportional zum Quadrat des Überlappungsintegrals der Kernwellenfunktionen der zwei Zustände, den sog. „Franck-Condon-Faktoren“ (für eine

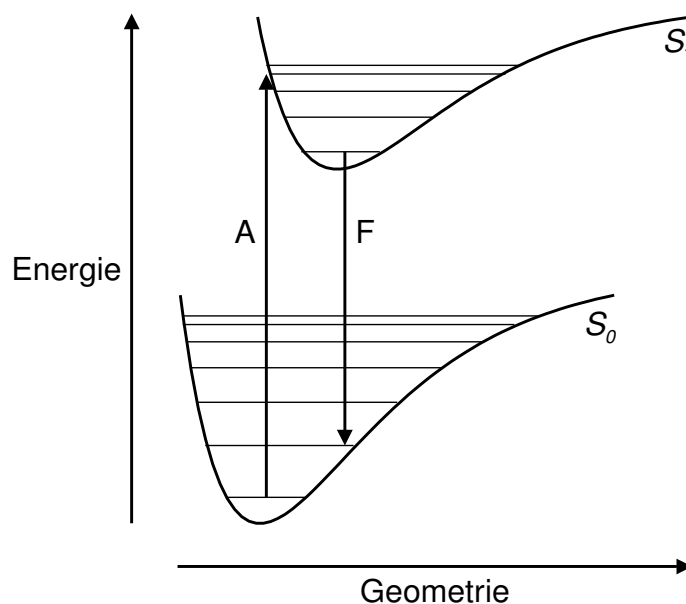


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Absorption und Fluoreszenz im Rahmen der Franck-Condon-Näherung. Breite Linien für Potentialkurven und schmale Linien für Schwingungsenergieniveaus.

ausführlichere Behandlung siehe z. B. Ref. 65). Da der elektronische Grundzustand entsprechend einer Boltzmann-Verteilung überwiegend auch im vibronischen Grundzustand vorliegt, wird bei der Absorption vor allem der vertikal darüberliegende „Umkehrpunkt“ eines höheren Schwingungsenergieniveaus des angeregten Zustands erreicht usw., so daß im Spektrum eine sog. „Schwingungsprogression“ vieler vibronischer Übergänge entsteht.

2.3 Photophysik

2.3.1 Intramolekulare Prozesse

Nach der elektronischen Anregung eines Moleküls wird seine überschüssige Energie entweder zur chemischen Umwandlung benutzt oder durch photophysikalische Prozesse dissipiert, so daß die Verbindung am Ende wieder ihre ursprüngliche Identität zurückgewinnt. Nur letzteres ist in der vorliegenden Arbeit von Interesse. Man unterscheidet zwischen unimolekularen Vorgängen, in denen die Energie radiativ oder nichtradiativ abgegeben wird, und bimolekularen Vorgängen, in denen die Energie auf andere Moleküle übertragen wird. Einen schematischen Überblick über die verschiedenen möglichen unimolekularen photophysikalischen Prozesse in einer typischen organischen Verbindung gibt das sog. „Jabłoński-Diagramm“ [66] in Abb. 2.2. Es zeigt den Singulettgrundzustand S_0 , die angeregten Singulettzustände S_1 und S_2 und die üblicherweise jeweils etwas stabileren Triplettzustände T_1 und T_2 mit ihren in Richtung des Kontinuums enger werdenden

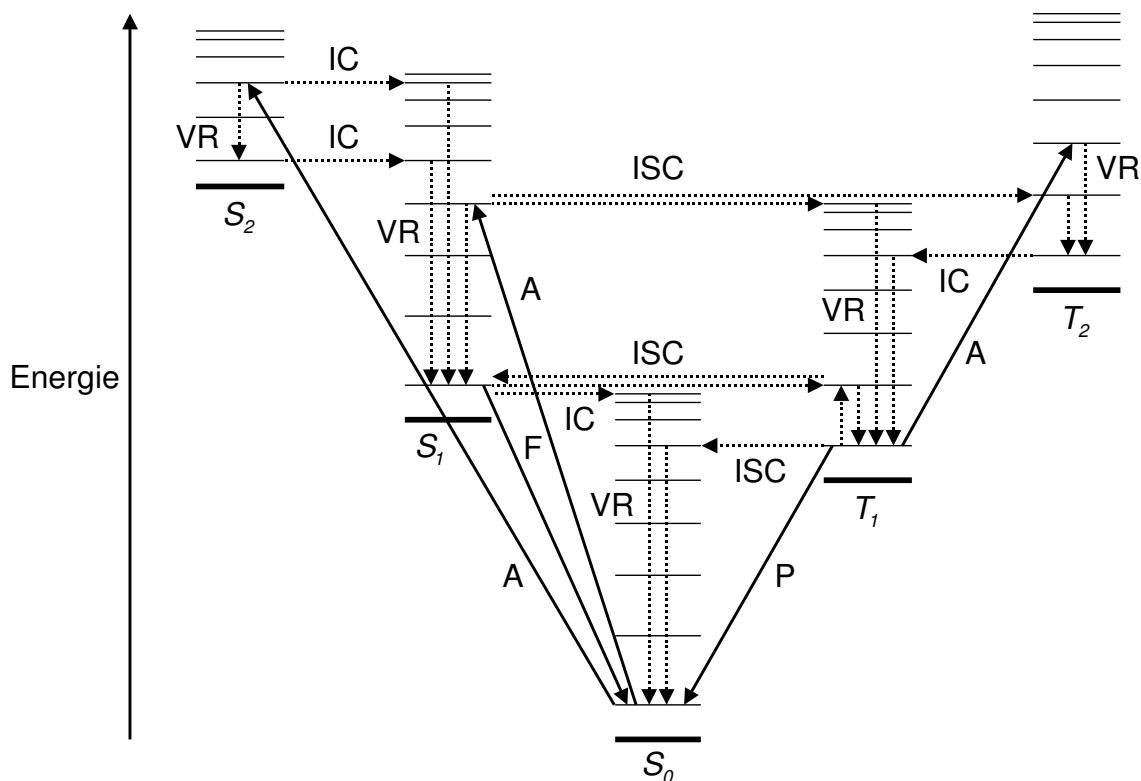


Abb. 2.2: Jabłoński-Diagramm (in Ablehnung an Ref. 4). Breite Linien für Potentialflächen und schmale Linien für Schwingungsenergieniveaus.

Schwingungsenergieniveaus*; strahlende Übergänge sind mit durchgezogenen und strahlungslose mit gestrichelten Pfeilen gekennzeichnet.

Die Absorption (A) von Licht ist streng nur zwischen Zuständen gleicher Multiplizität, also $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$, $T_1 \rightarrow T_2$ usw., erlaubt (siehe Kap. 2.2.2); sie erfolgt — wie beschrieben — in der Regel aus dem Schwingungsgrundzustand schnell innerhalb von 10^{-15} s. Nach dem Franck-Condon-Prinzip erreicht man dabei in den elektronisch angeregten Zuständen eine Reihe vibronischer Energieniveaus, die aber besonders in kondensierter Materie durch Schwingungsrelaxation[†] (*vibrational relaxation*, VR) über Wärmeaustausch mit der Umgebung in 10^{-14} s bis 10^{-12} s wieder in den entsprechenden vibronischen Grundzustand übergehen. In 10^{-14} s bis 10^{-8} s können durch interne Konversion (*internal conversion*, IC) isoenergetische Schwingungsenergieniveaus eines Zustands gleicher Multiplizität, also $S_2 \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow S_0$, $T_2 \rightarrow T_1$ usw., oder in 10^{-11} s bis 10^1 s[‡] durch *intersystem crossing* (ISC) isoenergetische Schwingungsenergieniveaus eines Zustands anderer Multiplizität, also $S_2 \rightarrow T_2$, $S_2 \rightarrow T_1$, $S_1 \rightarrow T_1$, $T_1 \rightarrow S_0$ usw., besetzt werden; diese werden

*Auf das Eintragen der Rotationsenergieniveaus wurde wie in Abb. 2.1 verzichtet.

[†]Es sind auch „heiße“ Reaktionen aus höheren Schwingungsenergieniveaus bekannt.

[‡]Die langsamere Zeitkonstante folgt aus dem eigentlich spinverbotenen Charakter dieses Übergangs und hängt von der Spin-Bahn-Kopplung ab.

wiederum vibronisch relaxieren. In einigen Fällen wird dadurch der Schwingungsgrundzustand von S_0 bereits nichtradiativ wieder erreicht. Diese Relaxationsprozesse erfolgen außer für Übergänge in den S_0 -Zustand — wegen seines großen Energieabstands — üblicherweise so schnell, daß nach der Regel von Kasha [61] radiative Vorgänge nur aus dem jeweils niedrigsten angeregten Zustand einer Multiplizität erfolgen. Spinverlaubte Lumineszenz, also z. B. $S_1 \rightarrow S_0$, wird als Fluoreszenz (F) bezeichnet und benötigt 10^{-6} s bis 10^{-9} s; spinverbotene Emission, also z. B. $T_1 \rightarrow S_0$, heißt Phosphoreszenz (P) und hat Zeitkonstanten von 10^{-6} s bis 10^2 s. Dadurch wird der T_1 -Zustand so langlebig, daß er z. T. thermisch aktiviert und durch inverses *intersystem crossing* in den S_1 -Zustand übergehen kann; aus diesem erfolgt dann sog. „verspätete Fluoreszenz“. Die einzelnen unimolekularen Prozesse folgen einer Kinetik erster Ordnung, so daß die Population der Zustände exponentiell abnimmt und ihre Lebensdauern umgekehrt proportional zu den Geschwindigkeitskonstanten sind. Der Quotient der produktiven zur Summe der abbauenden Ratenkonstanten bestimmt die Quantenausbeute eines Prozesses, also das Verhältnis der umgesetzten Moleküle zur Anzahl absorbierter Photonen.

Normalerweise ist also die Energie eines elektronisch angeregten Zustands, bevor Lumineszenz stattfinden kann, in kondensierten Medien soweit strahlungslos dissipiert, daß er sich im Schwingungsgrundzustand von S_1 oder T_1 befindet. Wie in Abb. 2.1 zu erkennen, ist deshalb die Emissions- in der Regel unabhängig von der Absorptionswellenlänge und rotverschoben. Die vibronische Struktur der Fluoreszenz — wie auch der Phosphoreszenz — kann man damit ebenso entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip analysieren; häufig ist sie ein Spiegelbild des Absorptionsspektrums, wenn Grund- und angeregter Zustand ähnliche Schwingungsfrequenzen besitzen. Die Energiedifferenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum bezeichnet man als „Stokes-Shift“. Erfolgen beide Vorgänge zwischen den gleichen Potentialminima, sollten sich die 0_0^0 -Übergänge zwischen den jeweiligen vibronischen Grundzuständen decken. Ist dies nicht der Fall, spricht man von einer „anomalen“ Stokes-Verschiebung; diese kann aus der Relaxation intermolekularer Wechselwirkungen (siehe Kap. 2.4.1) oder aus intermediären internen Konversionen resultieren. Die Quantenausbeute der Fluoreszenz wird im wesentlichen vom Übergangsdipolmoment zwischen den S_0 - und S_1 -Zuständen bestimmt.

2.3.2 Intermolekulare Prozesse

Die Desaktivierung kann auch über intermolekulare, in der Regel bimolekulare Vorgänge verlaufen, bei denen die Überschussenergie auf ein zweites, sich zunächst im Grundzustand befindendes Teilchen übertragen wird. Für das ursprünglich angeregte Molekül handelt es sich dabei um „Löschungs-“ oder „Quenchingprozesse“, die mit der normalen Lumineszenz konkurrieren; ihre Kinetik wird über die Stern-Volmer-Gleichung beschrieben. Aus Sicht des weiteren beteiligten Moleküls kommt es hingegen zu einer Sensibilisierung, nach der es nun selbst diverse photophysikalische oder photochemische Prozesse durchlaufen kann. Je nachdem, ob es sich bei dem Quencher um die gleiche oder um eine andere chemische Spezies handelt, spricht man von Selbst- bzw. Konzentrationsquenching oder von Verunreinigungsquenching. Die meisten dieser Desaktivierungsvorgänge laufen über Stöße

zwischen den Partikeln ab und folgen daher der Wigner-Witmer-Spinerhaltungsregel [67], nach der sich der Gesamtspin während der Reaktion nicht ändert. Ein Beispiel hierfür ist die Triplett-Triplett-Annihilierung zu zwei Singulettzuständen, die ebenfalls zu verzögerter Fluoreszenz (siehe Kap. 2.3.1) führen kann. Andererseits kann durch geeignete Partner auch das *intersystem crossing* erhöht werden.

Vielfach bilden sich im Verlauf der Reaktion Additionsverbindungen wie Excimere (*excited dimers*) oder — in der Regel 1:1 — Exciplexe (*excited complexes*). Da Excimere und Exciplexe oft nur im angeregten Zustand existieren, fallen sie häufig durch strukturlose, rotverschobene Emissionsbanden auf; manchmal stellen sie auch Vorstufen photochemischer Prozesse dar. Insbesondere in polarer Lösung vermag es im Exciplex oder bereits im Stoßkomplex zu einem Elektronentransfer zwischen den beiden Teilchen kommen, die daraufhin zu einem Radikationenpaar im Dublettzustand dissoziieren können. Dabei fungiert das ursprünglich angeregte Molekül je nach Partner entweder als Elektronendonator oder als Elektronenakzeptor, da elektronisch angeregte Zustände ein niedrigeres Ionisierungspotential und eine höhere Elektronenaffinität als der Grundzustand aufweisen. Die zugehörigen freien Energiedifferenzen lassen sich durch die Rehm-Weller-Gleichung [68] aus der Summe der Halbwellenpotentiale von Donor und Akzeptor, der Anregungsenergie und der Coulomb-Wechselwirkung der entstehenden Ionen abschätzen. Die Lösungsmittelleffekte auf Elektronentransferprozesse werden in Kap. 2.4.2 ausführlicher behandelt.

Schließlich vermag es zu verschiedenen Arten des elektronischen Energietransfers kommen, bei denen das ursprünglich angeregte Molekül in den Grundzustand zurückfällt und sein Partner in einen anderen elektronischen Zustand überführt wird. Beim radiativen Energietransfer geschieht dies ohne direkten Kontakt der beiden Teilchen, indem das erste Molekül ein Photon emittiert, das bei passender spektraler Überlappung vom zweiten wieder aufgenommen wird; so etwas kann auch zu Selbstquenching führen. Der nicht-radiative Energietransfer ist hingegen ein einstufiger Prozeß, der entweder durch Coulomb-Wechselwirkung ohne Veränderung des Spins (Förster-Energietransfer) oder durch Austauschwechselwirkung unter Gültigkeit der Wigner-Witmer-Regel (Dexter-Energietransfer) erfolgt. Elektronen- und Energietransfer sind z. T. auch über lange Distanzen und intramolekular möglich.

2.3.3 Konische Durchschneidungen

Die Born-Oppenheimer-Näherung in Kap. 5.2.1 definiert als Lösung der Schrödingergleichung für jeden Zustand eine „adiabatische“ Potentialhyperfläche $E_n^{\text{abs}}(\mathbf{R})$ in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten. Diese besitzt Minima, die Gleichgewichtsgeometrien entsprechen (siehe Kap. 5.5.2), Sattelpunkte erster Ordnung, denen Übergangsstrukturen zuzuordnen sind, Sattelpunkte höherer Ordnung und Maxima; die Bewegung auf ihr nennt man eine adiabatische Reaktion. In photoinduzierten Vorgängen treten jedoch — wie beschrieben — viele solcher Flächen für die Zustände $S_0, S_1, S_2, S_3, \dots$ und T_1, T_2, T_3, \dots auf. Sie können sich nahe kommen, was man als sog. „vermiedene Kreuzung“ (*avoided crossing*) bezeichnet, oder sich sogar berühren, was — bei gleicher Spinmultiplizität — in Form sog. „konischer Durchschneidungen“ (*conical intersection*) geschieht. Diese „Trichter“ (*funnels*)

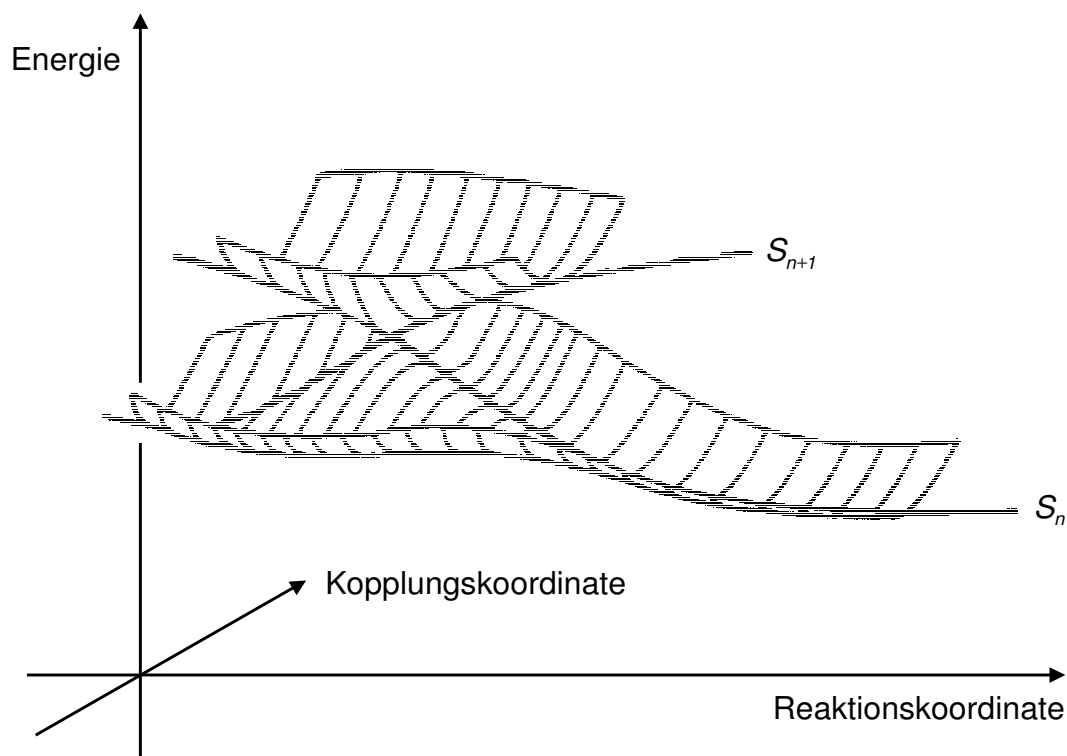


Abb. 2.3: Schematische Darstellung einer konischen Durchschneidung (unter Verwendung von Ref. 26).

spielen eine bedeutende Rolle für die Photophysik und Photochemie, da an ihnen entsprechend Fermis goldener Regel für erstere bzw. des Landau-Zener-Modells für letztere bevorzugt strahlungslose Übergänge zwischen den verschiedenen Potentialflächen möglich sind. Findet während eines Prozesses ein solcher Wechsel statt, spricht man von einer „nicht-adiabatischen“ Reaktion. An den Trichtern ändert sich der Charakter der adiabatischen Wellenfunktion oft rapide. Da die Dynamik dort manchmal schnell ist — ca. 10^{-6} s bis 10^{-9} s an vermiedenen Kreuzungen, aber 10^{-12} s bis 10^{-15} s an konischen Durchschneidungen —, kann es zu nicht-Born-Oppenheimer-Effekten, d. h. zur Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung, kommen. Deshalb empfiehlt sich häufig die Definition* sog. „diabatischer“ Wellenfunktionen [10, 69], die ihre physikalische Natur nicht wechseln, und deren zugehörige diabatische Potentialkurven sich an solchen Stellen kreuzen (für ein Beispiel siehe Abb. 2.5); koppelt man sie geeignet, enthält man wieder die adiabatischen Flächen.

In zweiatomigen Molekülen sind Berührungen oder Kreuzungen von Potentialkurven für Zustände gleicher Symmetrie streng verboten (*noncrossing rule*). Diese Regel gilt jedoch nicht für polyatomare Moleküle, und seit etwa zehn Jahren konnte die Beteiligung von konischen Durchschneidungen — zumeist zwischen elektronischem Grund- und angeregten Zustand — an immer mehr ultraschnellen Photoreaktionen quantenchemisch nachgewiesen

*Diese ist nicht eindeutig möglich.

werden (siehe Ref. 9 und darin zitierte Veröffentlichungen). Abb. 2.3 zeigt ihr schematisches Aussehen: Die Berührungsstelle ist ein Punkt innerhalb des von zwei unabhängigen Kernkoordinaten aufgespannten Unterraums (*branching space*), im vollständigen f -dimensionalen Geometrieraum jedoch eine $f - 2$ -dimensionale Hyperlinie (*intersection space*), mit deren Energieminimum sie in der Regel assoziiert wird. Ähnlich wie bei der Optimierung von Übergangsstrukturen stellt die Identifizierung der *branching space*-Koordinaten ein Hauptproblem beim Auffinden von konischen Durchschneidungen dar. Häufig sucht man zunächst entlang von Normalkoordinaten oder Reaktionswegen in Grund- bzw. angeregten Zuständen nach Anzeichen für eine Kreuzung der interessierenden Potentialkurven; dies definiert die sog. „Reaktionskoordinate“ (siehe Abb. 2.3). Die zweite Geometrieänderung sollte dann zu einer möglichst großen Aufspaltung der Energieprofile unter Ausbildung eines Doppelminimums führen, entspricht also einer „Kopplungskordinate“.

2.4 Lösungsmittelleffekte

2.4.1 Solvatochromismus

Der Übergang von der Gasphase in eine Lösung oder der Wechsel des Lösungsmittels vermag die Position, Intensität und Form von optischen Absorptions- und Emissionsspektren zu verändern (für einen Überblick siehe z. B. Ref. 16, 17). Insbesondere im Zusammenhang mit Absorptionsbanden spricht man von Solvatochromismus; eine bathochrome oder Rotverschiebung mit Erhöhung der Polarität des Solvens bezeichnet man als positiven, eine hypsochrome oder Blauverschiebung als negativen Solvatochromismus. Diese Effekte können zum einen von intermolekularen Prozessen mit den Lösungsmittelmolekülen herrühren, die bereits in Kap. 2.3.2 diskutiert wurden. Zum anderen werden durch die unterschiedlichen Eigenschaften von Grund- und angeregten Zuständen bei einer elektronischen Anregung verschiedene weniger spezifische Solute-Solvens-Wechselwirkungen beeinflusst; dazu gehören van der Waals-, elektrostatische und Polarisationskräfte, aber auch Wasserstoffbrücken.

Zur Erklärung der Auswirkungen wird das Franck-Condon-Bild aus Kap. 2.2.2 auf das Lösungsmittel erweitert, dessen Kernpositionen also wie die des gelösten Teilchens bei einem elektronischen Übergang als unverändert angenommen werden (siehe Abb. 2.4). Experimentell fand man heraus — wie inzwischen auch theoretisch nachvollzogen werden konnte (siehe Ref. 16, 17 und in Kap. 9.2 zitierte Literatur) —, daß der wichtigste Faktor für die Bandenlage die Veränderung des Dipolmoments mit der elektronischen Anregung ist: Je polarer ein Zustand ist, desto stärker wird er von einem polaren Solvens stabilisiert. Dabei spielt nicht nur das permanente, sondern auch das gegenseitig induzierte Dipolmoment eine Rolle. Ist der angeregte Zustand polarer als der Grundzustand, kommt es bei der Absorption zu positivem, im umgekehrten Fall zu negativem Solvatochromismus. Wichtige Beispiele für ersteres sind viele π , π^* -, für letzteres viele n , π^* -Übergänge; bei CT-Übergängen hängt die Richtung der Energieänderung von der Art des Ladungstransfers ab (siehe folgendes Kapitel). Derartige Effekte kann man einerseits für Polaritätsskalen

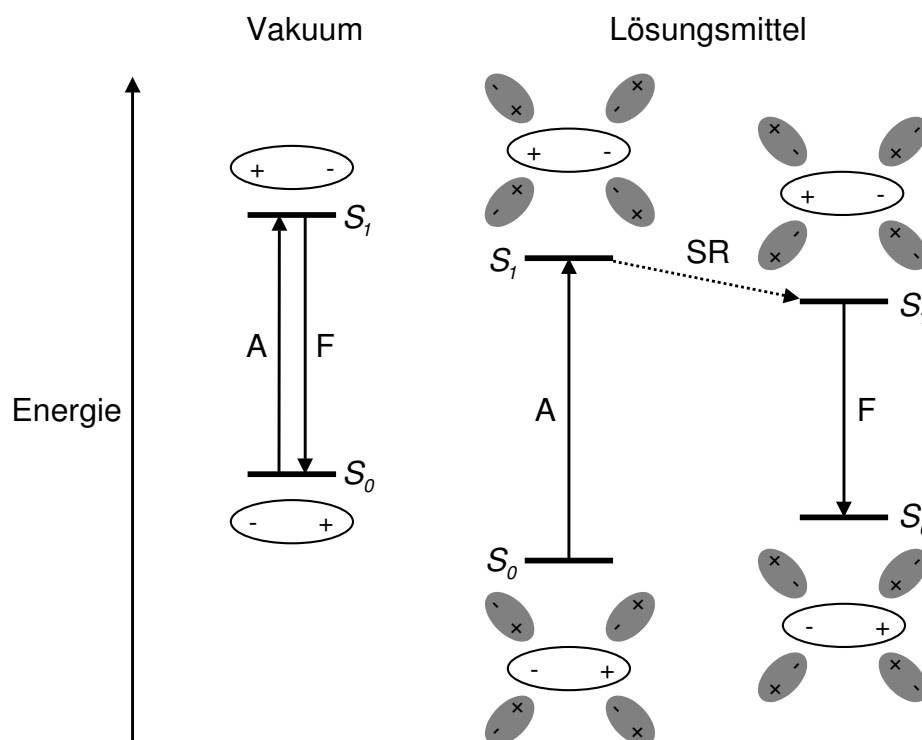


Abb. 2.4: Schematische Darstellung des Lösungsmittelinflusses auf Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines dipolaren Moleküls mit Umkehr des Dipolmoments im elektronisch angeregten Zustand ohne Berücksichtigung der Schwingungsenergieniveaus (in Ablehnung an Ref. 16, 17).

von Lösungsmitteln bzw. zur Charakterisierung der Mikroumgebung nutzen; andererseits vermag die Solvensabhängigkeit der Bandenlage auch zur Identifizierung des angeregten Zustands dienen. Demgegenüber wirken die generell in Lösung auftretenden Dispersionswechselwirkungen auf alle Zustände ähnlich; zumeist resultieren sie nur in kleinen bathochromen Verschiebungen der Absorption.

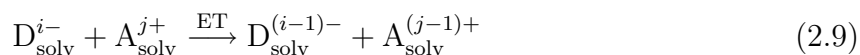
Auch die Oszillatorstärken und Bandenformen werden beeinflusst: So können aufgrund der Symmetriebrechung durch das umgebende Lösungsmittel eigentlich verbotene Übergänge erlaubt werden, was man auch „Ham-Effekt“ [70] nennt; ebenso vermögen die Richtungen der Übergangsdipolmomente von denjenigen in der isolierten Verbindung abzuweichen. Generell werden die Banden durch die vielfältigen, nicht energiegleichen Anordnungen der Solvensmoleküle um das Solute in Lösung im Vergleich zur Gasphase verbreitert. Durch eine Veränderung der Gleichgewichtsgeometrien — z. B. aufgrund von Wasserstoffbrücken — können sich zudem entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip aus Kap. 2.2.2 die einzelnen vibronischen Komponenten — und damit auch das Bandenmaximum — verschieben. Es ist deshalb experimentell oft nicht einfach, zwischen den verschiedenen Einflußfaktoren zu unterscheiden.

Neben diesen in Absorptions- wie Emissionsspektren gleichermaßen geltenden Prinzipien kommen bei der Lumineszenz noch Auswirkungen des Lösungsmittels auf die Quantenausbeute und die Lebensdauer des angeregten Zustands hinzu. In flüssigen Lösungen ist die

Solvensrelaxation (SR) mit einer Zeitskala von etwa 10^{-13} s bis 10^{-10} s ähnlich wie die intramolekulare (siehe Kap. 2.3.1) normalerweise schnell genug, um vor Fluoreszenz, Phosphoreszenz oder anderen weitergehenden photophysikalischen bzw. photochemischen Prozessen thermisches Gleichgewicht einzustellen. Vielfach läßt sie sich aber auch mit zeitabhängigen Fluoreszenzspektren direkt verfolgen; eine ausführliche Darstellung gibt Kap. 2.4.3. Dabei wird der elektronisch angeregte Zustand stabilisiert und der Grundzustand destabilisiert, so daß zu dem vibronischen ein Stokes-Rotshift durch das Lösungsmittel hinzukommt. In Abb. 2.4 ist dies am hypothetischen Beispiel einer Umkehrung des Dipolmoments zwischen den beiden Zuständen gezeigt. Finden im angeregten Zustand gleichzeitig weitere interne Umlagerungen, Geometrieänderungen mit großem Raumbedarf, bimolekulare Reaktionen o. ä. statt, kann die Viskosität des Lösungsmittels eine zusätzliche kinetische Barriere aufbauen; ein Beispiel dafür liefert das nächste Kapitel.

2.4.2 Elektronentransfer und Marcus-Theorie

In Kap. 2.3.2 und 2.4.1 wurde die Bedeutung des intra- und intermolekularen Elektronen- bzw. Ladungstransfers für photophysikalische Prozesse insbesondere in Lösung sichtbar. Die Übertragung von Elektronen ist jedoch ein fundamentaler chemischer Vorgang und findet nicht nur photoinduziert, sondern auch spontan radiativ oder nichtradiativ bzw. thermisch statt (siehe z. B. Ref. 18, 71). Beispiele reichen vom Selbstaustausch zwischen Metallionen unterschiedlicher Oxidationsstufen in wäßriger Lösung über verschiedene anorganische, organische und elektrochemische Reaktionsmechanismen bis zu Korrosion, Halbleitern, Molekularelektronik und biologischen Elektronentransferprozessen (für einen Überblick siehe z. B. Ref. 18–22 und darin zitierte Veröffentlichungen). In formaler Form läßt sich der Elektronentransfer (ET) zwischen einem solvatisierten Elektronendonator D und einem solvatisierten Elektronenakzeptor A durch



ausdrücken, wobei i und j die Ladungszahlen der Reaktanden sind. Gilt $i = j$, spricht man auch von Ladungstransfer; sind D und A durch einen flexiblen oder starren Spacer verbundene Donor- und Akzeptorgruppen eines Moleküls, ist die *through space*- oder *through bond*-Reaktion intra- statt intermolekular (siehe Kap. 1). Dabei hat man festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung exponentiell mit dem Abstand von D und A abnimmt, was typisch für einen Tunnelprozeß ist.

Rudolph A. Marcus entwickelte ab 1956 [72, 73] — ursprünglich für Redoxreaktionen von Metallionen — eine nach ihm benannte einheitliche Theorie für Elektronentransferprozesse in Lösung (siehe Ref. 22, 74, 75 und darin zitierte Veröffentlichungen), für die er 1992 mit dem Nobelpreis in Chemie ausgezeichnet wurde [8]. Die Edukte $D_{\text{solv}}^{i-} + A_{\text{solv}}^{j+}$ und Produkte $D_{\text{solv}}^{(i-1)-} + A_{\text{solv}}^{(j-1)+}$ stellen zwei Minima der durch die innere Konformation des Solutes und die äußere Anordnung des Solvens multidimensionalen Potentialfläche des Systems dar. Diese „*inner sphere*“- und „*outer sphere*“-Freiheitsgrade projiziert man auf eine*

*Es existiert auch ein analoges zweidimensionales Modell [76, 77].

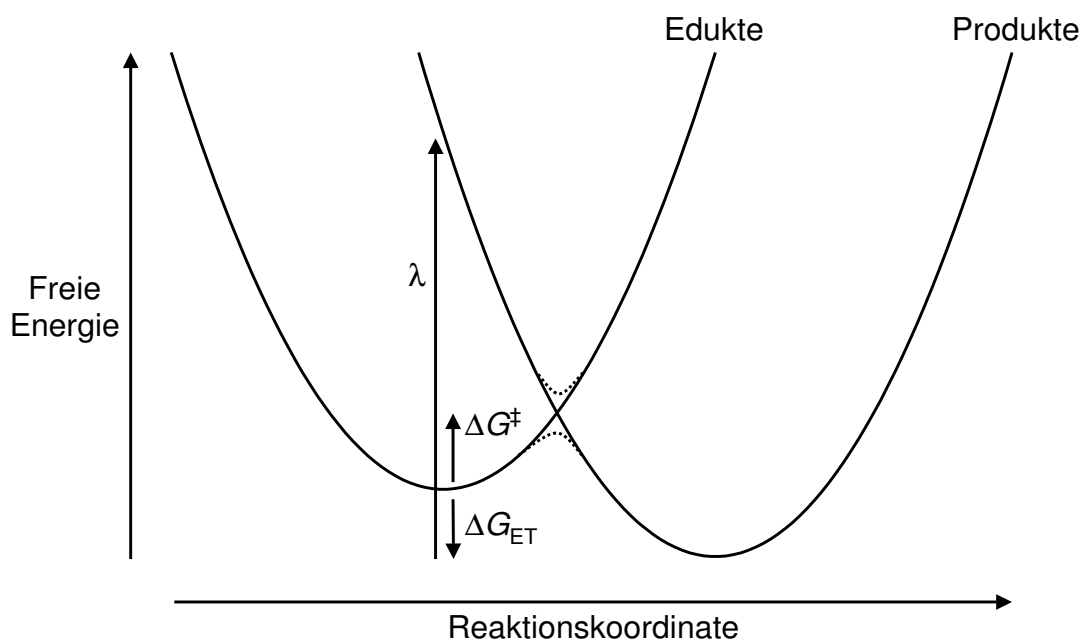


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Modells für den Elektronentransfer nach Marcus (in Anlehnung an Ref. 19–21). Durchgezogene Linien für diabatische und gepunktete Linien für adiabatische Potentialkurven.

effektive Reaktionskoordinate. Abweichungen des Systems von der Gleichgewichtslage der Edukte und Produkte werden durch diabatische, harmonische Funktionen der freien Energie* mit gleicher Kraftkonstante beschrieben; dies entspricht einem *linear response*-Ansatz. Damit erhält man das in Abb. 2.5 dargestellte Bild. Bei thermischer Induzierung findet der nichtadiabatische Elektronentransfer am Schnittpunkt der beiden Kurven statt; aus Sicht der Edukte muß also eine Aktivierungsenergie von ΔG^\ddagger aufgebracht werden. Insgesamt wird bei dem Vorgang eine Reaktionsenergie von ΔG_{ET} frei bzw. verbraucht; parallel dazu stabilisiert sich das System aus Sicht der Produkte um die Reorganisationsenergie λ . Diese setzt sich aus einem Schwingungs- und einem Lösungsmittelanteil (s. o.) zusammen; Marcus näherte sie durch die Summe der Normalmoden und einen dielektrischen Kontinuumsausdruck an. Beim photoinduzierten Elektronentransfer wird die Produktpotentialfläche Franck-Condon-artig vertikal vom Minimum der Edukte erreicht, wozu eine Energie von

$$h\nu = \Delta G_{\text{ET}} + \lambda \quad (2.10)$$

eingestrahlt werden muß.

*In dieser Arbeit wird der angelsächsischen Nomenklatur folgend unter der „freien Energie“ in der Regel die Gibbssche freie Enthalpie verstanden und das Symbol G verwendet. Natürlich hängt die real gemessene oder berechnete Größe vom vorliegenden thermodynamischen Ensemble ab. Zudem wird in der Marcus-Theorie die Entropie üblicherweise vernachlässigt.

Unter diesen Voraussetzungen kann man den Zusammenhang*

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{4\lambda} (\lambda + \Delta G_{\text{ET}})^2 \quad (2.11)$$

zwischen freier Aktivierungs- und Reaktionsenergie herleiten. Nach der Gleichung von Arrhenius erhält man daraus für die Geschwindigkeitskonstante von Elektronentransferprozessen

$$k_{\text{ET}} = A \exp \left\{ -\frac{(\lambda + \Delta G_{\text{ET}})^2}{4\lambda k_{\text{B}} T} \right\}; \quad (2.12)$$

der präexponentielle Faktor A ist ein Maß für die Häufigkeit, mit der die Barriere überschritten wird, k_{B} die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Der Verlauf des Logarithmus der Ratenkonstante mit der Differenz der freien Energien der Produkte und Edukte entspricht also einer nach unten offenen Parabel. Dies bedeutet, daß der Elektronentransfer vergleichbarer Systeme oder an Elektroden mit einem größeren freiwerdenden Energiebetrag als treibender Kraft zunächst schneller wird, sich nach Überschreitung des Scheitelpunktes bei $-\Delta G_{\text{ET}} = \lambda$ aber wieder verlangsamt; letzteres bezeichnet man als „*inverted region*“. Dadurch ist es etwa möglich, Lichtenergie mittels photoinduziertem Elektronentransfer zu speichern, indem eine Rekombination der Ladungen kinetisch gehemmt wird; dies ist Grundlage der Photosynthese. Die *inverted region* kann auch durch thermischen Übergang in einen elektronisch angeregten Zustand umgangen werden, aus dem dann Chemilumineszenz erfolgt.

Die wichtigsten Folgerungen aus der klassischen Marcus-Theorie wurden inzwischen experimentell bestätigt [18–22]. Abweichungen treten in den Messungen z. B. dann auf, wenn die Reaktionen diffusionskontrolliert[†] sind, über Exciplexe ablaufen oder quantenmechanische Prozesse wie Tunneleffekt, adiabatische Zustandskopplung und interne Konversion an Bedeutung gewinnen. Es gibt eine Reihe von Ansätzen, die die Marcus-Theorie in diese Richtungen erweitern [18–21]. Die harmonische Form der Potentialkurven im Lösungsmittel wurde inzwischen auch durch Simulationsrechnungen nachvollzogen (siehe z. B. Ref. 78).

2.4.3 Solvatationsdynamik

Die Marcus-Theorie liefert trotz Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit als kinetischer Größe ein statisches Bild von Elektronentransfer- und verwandten Prozessen. In Kap. 2.4.1 wurde jedoch deutlich, daß das Zeitverhalten von Fluoreszenzphänomenen in Lösung, wie sie in der vorliegenden Arbeit von Interesse sind, stark an die Solvatationsdynamik gekoppelt ist. Diese entspricht der Zeitskala, die ein Lösungsmittel braucht, um nach der instantanen Veränderung eines in ihm gelösten Teilchens wieder ein Gleichgewicht herzustellen. Man kann sie seit einigen Jahren experimentell mit Hilfe von ultraschnellen Laserpulsen

*Dabei sind die vorwiegend elektrostatischen Energieterme zur Annäherung der Edukte und Trennung der Produkte bei bimolekularen Reaktionen weggelassen.

[†]Rehm und Weller postulierten dafür eine empirische Beziehung [68].

sowie theoretisch mit Hilfe von analytischen Theorien oder Computersimulationen untersuchen (für einen Überblick siehe z. B. Ref. 53, 54 und darin zitierte Veröffentlichungen). Während Kap. 9.2 eine Übersicht über die dafür zur Verfügung stehenden theoretischen Methoden gibt, sollen hier vor allem die Ergebnisse der Messungen und Berechnungen dargestellt werden.

Als eines der direktesten Experimente zur Verfolgung der Solvatationsdynamik haben sich zeitabhängige Fluoreszenzstudien herausgestellt; für andere Ansätze sei etwa auf Ref. 79, 80 verwiesen. Dazu regt man mit einem möglichst kurzen — in der Regel einige zehn bis hundert Femtosekunden dauernden — Laserpuls ein sich zunächst im Gleichgewicht mit dem Lösungsmittel befindendes lumineszierendes Molekül aus dem Grundzustand üblicherweise in den ersten elektronisch angeregten Zustand an. Die Fluoreszenz der Probe sollte dabei idealerweise einen starken Solvatochromismus zeigen. Anschließend beobachtet man — entweder durch direkte Messung des Gesamtspektrums oder durch seine Rekonstruktion mittels Fit an den Verläufen für einzelne Wellenlängen (*spectral reconstruction*, SR) — die dynamische Frequenzverschiebung $\tilde{\nu}(t)$ des Mittelwertes oder Maximums des Emissionsspektrums*. Daraus läßt sich die normierte Stokes-Shift-Antwortfunktion

$$S(t) = \frac{\tilde{\nu}(t) - \tilde{\nu}(\infty)}{\tilde{\nu}(0) - \tilde{\nu}(\infty)} \quad (2.13)$$

bilden; alternativ beobachtet man das Abklingverhalten bei nur einer Wellenlänge (*single wavelength*, SW). $S(t)$ gibt die Lösungsmitteldynamik unter der Annahme wieder, daß die interne Schwingungsrelaxation der Testverbindung nur eine geringe Rolle spielt, die Eigenschaften seines angeregten Zustands wie Dipolmoment und Oszillatorstärke weitgehend konstant bleiben und es nicht zu inhomogener Kinetik kommt.

Um zwischen verschiedenen Solutes und Solvenzien sowie mit theoretischen Verfahren vergleichen zu können, extrahiert man aus der Stokes-Shift-Antwortfunktion häufig die $1/e$ -Solvatationszeit $\tau_{\frac{1}{e}}$ bei

$$S(\tau_{\frac{1}{e}}) = \frac{1}{e} \approx 36.8\% \quad (2.14)$$

und die mittlere oder integrale Solvatationszeit

$$\langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} S(t) dt. \quad (2.15)$$

Zwischen vergleichbaren fluoreszierenden Probemolekülen findet man nur leichte Unterschiede, was die Gültigkeit der Annahmen bestätigt. Die Differenzen zwischen verschiedenen Lösungsmitteln sind mit Solvatationszeiten zwischen wenigen zehntel bis mehreren hundert Picosekunden erheblich größer. Dies ist aufgrund der in ihnen wirkenden, ganz unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungen — Dispersion, Elektrostatik, Wasserstoffbrücken usw. —, die sich etwa auch in ihrer Viskosität ausdrückt, zu erwarten. Man kann spezielle Testverbindungen auswählen, um einzelne Beiträge zur Solvatationsdynamik

*Gleichzeitig verändern sich auch seine Intensität und Breite.

zu erforschen; meistens untersucht man jedoch vor allem Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Eine Zusammenstellung einiger Messungen für die beiden in dieser Arbeit interessierenden polaren Lösungsmittel Acetonitril (MeCN) und Methanol (MeOH) findet sich in Tab. 2.1. Zu berücksichtigen ist, daß gerade bei MeCN die Relaxationszeiten oft nahe an die Zeitaufösungen der Experimente heranreichen.

Die generellen Trends der Solvatationszeiten können bereits mit verschiedenen analytischen dielektrischen Kontinuums- und Integralgleichungsverfahren gut wiedergegeben werden. Eine der wichtigsten Eigenschaften der experimentellen Lösungsmittelantwort ist jedoch ihr zweiphasiger Verlauf mit einem schnellen, spätestens innerhalb einer Picosekunde abgeschlossenen und einem langsamen, sich über viele Picosekunden erstreckenden Anteil. Erst mit Hilfe von MD-Simulationen im Gleichgewicht und NEMD-Simulationen gelang es, dies direkt nachzuvollziehen und auf molekularer Ebene zu verstehen (siehe z. B. Ref. 53, 54, Kap. 9.2 und dort zitierte Literatur). Wie sich aus den Computersimulationen ebenso $S(t)$ -Funktionen gewinnen lassen, darüber informieren Kap. 10.3.10 und 10.3.11.

Die wichtigsten Vorgänge spielen sich in der innersten Solvathülle um das gelöste Teilchen ab. Der frühe Abschnitt des Solvensrelaxation ist auf eine sog. „inertiale“ Antwort zurückzuführen, also auf die von intermolekularen Kräften zunächst wenig gedämpfte, „freie“ Rotation einzelner Lösungsmittelmoleküle in der ersten Solvationssphäre um wenige zehn Grad (*free streaming*). Diese läßt sich gut mit einer zeitabhängigen Gauß-Funktion fitten, was jedoch im Experiment nicht immer aufgelöst oder von der elektronischen Polarisierung überdeckt wird. Daran schließt sich der Übergang zu einer kollektiven, „libratorischen“ Bewegung durch Wiederankopplung an die Nachbarpartikel über Kollisionen an. Dieser äußert sich in den $S(t)$ -Verläufen aus MD-Simulationen in vielen Solvenzien besonders bei kleinen Soluten in Form von Oszillationen, ist bei den Messungen üblicherweise aber nicht zu sehen. Der späte Abschnitt der Lösungsmittelantwort stammt schließlich von aktivierten „diffusiven“ Vorgängen, bei denen durch stark gedämpfte, dissipative Translationen der Solvensmoleküle die gesamte Solvathülle umstrukturiert wird. An diese kann man in der Regel eine oder mehrere exponentiell abfallende Kurven anpassen, so daß als gesamte Fitfunktion

$$f(t) = a_G \exp\left(-\frac{\omega^2 t^2}{2}\right) + \sum_{i=1}^{N_{\text{fit}}} a_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2.16)$$

resultiert. ω ist die inertielle Solvatationsfrequenz und die τ_i die Zeitkonstanten der einzelnen diffusiven Exponentialfunktionen; für die Vorfaktoren der Linearkombination gilt aufgrund der Normierung

$$a_i \geq 0 \quad \text{für alle } i \in \{G, 1, \dots, N_{\text{fit}}\} \quad \text{und} \quad \sum_{i=G}^{N_{\text{fit}}} a_i = 1. \quad (2.17)$$

Tab. 2.2 enthält einige Beispiele für aus MD-Simulationen bestimmte Lösungsmittelrelaxationskurven von MeCN und MeOH.

Tab. 2.1: Überblick über die Fits und Zeitkonstanten von zeitabhängigen Fluoreszenzspektren aus fluorescence up-conversion-Messungen mit Femtosekunden-Auflösung in MeCN und MeOH.

Solvens	Solute	Methode	Ref.	Fitparameter						Zeitkonstanten					
				$a_G/$ %	$\omega_G/$ ps ⁻¹	$a_1/$ %	$\tau_1/$ ps	$a_2/$ %	$\tau_2/$ ps	$a_3/$ %	$\tau_3/$ ps	$a_4/$ %	$\tau_4/$ ps	$\tau_{1/2}/$ ps	$\langle\tau\rangle/$ ps
MeCN	C152 ^a	SW	81, 82	100		0.56								0.56	
			82	73	0.27	27	1.05						0.38	0.48	
	C153 ^b	SR	83, 84	68.6	0.089	31.4	0.63							0.15	0.26
			84										0.11–0.17	0.3	
MeOH	DASPI ^c	SR	85	53	11.0	0.8									
			86	80	19.6	0.200									
	C102 ^e	SW	87	29	0.18	31	1.96	40	15.36						6.80
			81, 82	40	1.16	60	9.57								6.21
	C152 ^a	SR	81, 82	60	1.26	40	8.35								4.10
			83	10.1	0.030	34.0	0.28	29.8	3.20	26.1	15.3			2.3	5.0
C153 ^b	SR	84											2.33		
		84										1.34–5.51			
C343 ^f	SR	88	21	1.0	79	10.3								8.3	
		85	14	6.0	11	12.4						1.0			
	DASPI ^c	SR	89	75	0.5	25	4.3							1.5	
			90	36	0.175	64	3.2							2.1	

^a Coumarin-152

^b Coumarin-153

^c 2-(4'-Dimethylaminostyryl)pyridylmethyliodid

^d Styryl-7; 6,7-Benzo-3-ethyl-2-[1',3'-butadienyl-4'-(4"-dimethylaminophenyl)]benzothiazoliumperchlorat

^e Coumarin-102

^f Coumarin-343

^g 4-Dicyanomethylen-2-methyl-6-(4'-dimethylaminostyryl)-4H-pyran

Tab. 2.2: Überblick über die Fits und Zeitkonstanten von Stokes-Shift-Autokorrelations- und Antwortfunktionen aus MD-Simulationen im Gleichgewicht und aus NEMD-Simulationen in MeCN und MeOH.

Solvens	Solute	Methode	Ref.	Fitparameter				Zeitkonstanten		
				$a_G / \%$	$\omega_G / \text{ps}^{-1}$	$a_1 / \%$	τ_1 / ps	$a_2 / \%$	τ_2 / ps	$\tau_{\frac{1}{2}} / \text{ps}$
MeCN	atomar ^a	GG	91	≈ 80	13.1–19.6	20–30	0.5–1		0.1–0.5	z. B. 0.17
			92	38–90	6.9–16.0					0.6–3.1
	diatomar ^{a,b}	GG	92	22–79	4.6–10.2					0.9–1.8
	Benzol ^a	GG	92	52–82	7.0–12.6					0.78–1.7
			93		7.7–11.8					
	C153 ^c	GG	92	59–66	8.1–10.1				0.16–0.26	1.0–1.2
MeOH	atomar ^a	GG	92	39–69	23–39					1.8–4.8
	atomar	GG	94		22.3–28.5					
			95		18–25					
	diatomar ^{a,b}	GG	92	34–55	18.2–31.0		3.5–7.5			1.8–5.0
	diatomar	NEMD	96				≈ 0.1			
	Benzol ^a	GG	92	27–45	28–39			≈ 0.5		2.3–3.3
	AMBO ^d	NEMD	97				1.3			5.3
	C153 ^c	GG	92	31–44	24–28				0.35–1.18	1.8–3.1

^a unbeweglich^b polarisierbar^c Coumarin-153^d 7-Amino-3-methyl-1,4-benzoxazin-2-on

3 Intramolekularer Ladungstransfer

3.1 Vorbemerkungen

Die duale Fluoreszenz von DMABN und seinen Derivaten ist ein experimentell wie theoretisch ausführlich untersuchter photophysikalischer Prozeß. So ergibt beispielsweise allein eine Suche nach den Abkürzungen ABN or DMABN or DMABE or TICT or WICT or PICT or RICT in den Datenbanken SCIENCE CITATION INDEX von 1993 bis 2001 bzw. CURRENT CONTENTS von 1997 bis 2001 524 bzw. 267 Einträge. Demzufolge kann das Thema hier nicht in seiner ganzen Breite behandelt werden; es wurden nur die Aspekte ausgewählt, die für die vorliegende Arbeit von direkter Relevanz sind, also beispielsweise die drei betrachteten Substanzen ABN, DMABN und DMABE (siehe Abb. 1.1) betreffen. Für detailliertere Darstellungen sei auf die Übersichtsartikel von Grabowski *et al.* [23–25], Rettig *et al.* [26–29] und anderen [98, 99] verwiesen, die im folgenden nicht mehr explizit erwähnt werden; einen guten Überblick gibt auch Ref. 100. Leider beschränken sich diese teilweise einseitig auf das TICT-Modell, das als verbreitetste Erklärung für den photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer auch bereits in Lehrbüchern der Photochemie Erwähnung findet (siehe z. B. Ref. 1, 4, 18). Auf einzelne Punkte wird auch im Zusammenhang mit den eigenen Ergebnissen in Kap. 7 und 12 noch ausführlicher eingegangen. In diesem aktiven Forschungsgebiet wurden viele der in den folgenden Kapiteln zitierten Studien erst während der Erstellung dieser Arbeit publiziert. Da ebenso ein Teil der hier gewonnenen Resultate bereits vorveröffentlicht wurde (siehe Anhang B), gibt es zwischen den Untersuchungen dynamische Wechselbeziehungen, die nicht im einzelnen dargestellt werden können.

3.2 Experimentelle Studien

3.2.1 Duale Fluoreszenz

1961 berichteten Lippert *et al.* [30] erstmals über das Phänomen der dualen Fluoreszenz bei DMABN. In dieser und späteren Veröffentlichungen [101–103] konnten sie zeigen, daß die Verbindung in Abhängigkeit von der Polarität des Solvens Licht bei zwei verschiedenen Wellenlängen emittiert: In unpolaren Lösungsmitteln tritt nur Lumineszenz mit normalem Stokes-Shift (siehe Kap. 2.3.1) auf, die senkrecht zur Längsachse in der Ebene des Moleküls polarisiert ist. In polarer Umgebung hingegen überwiegt eine anomal stark rotverschobene Fluoreszenz, deren Polarisationsrichtung entlang der Längsachse verläuft. Mit Solvenzen abgestufter Polarität lassen sich die beiden Banden in verschiedenen Intensitätsverhältnissen erzeugen. Aufgrund ihres unterschiedlichen Solvatochromismus werden sie einem

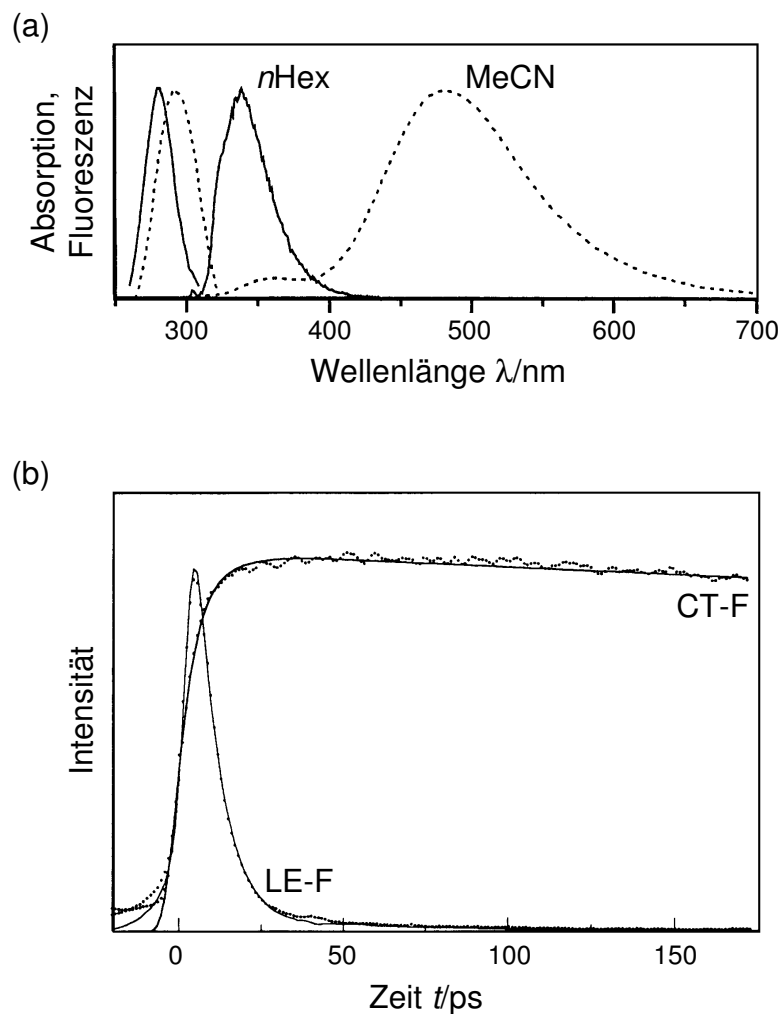


Abb. 3.1: Beispiele für normierte optische Spektren von DMABN in Lösung. (a) Stationäre Absorption und Fluoreszenz in *n*-Hexan (*n*Hex) mit durchgezogenen Linien und in MeCN mit gestrichelten Linien (unter Verwendung von Ref. 106); (b) Zeitabhängigkeit der LE-Fluoreszenz unterhalb von 400 nm und der CT-Fluoreszenz oberhalb von 450 nm in MeCN bei Anregung mit einem 500 fs Laserpuls bei 285 nm (unter Verwendung von Ref. 107). Ordinaten in willkürlichen linearen Einheiten.

LE- und einem CT-Zustand zugeschrieben und entsprechend bezeichnet (siehe Kap. 1). Gleichzeitig fanden Lippert *et al.*, daß auch das Absorptionsspektrum eine Überlagerung von zwei Banden darstellt, einer längerwelligen, senkrecht polarisierten in den L_b -Zustand, die nur als Schulter auftritt, und einer kürzerwelligen, längspolarisierten in den L_a -Zustand mit hoher Intensität. Abb. 3.1(a) zeigt beispielhafte stationäre Absorptions- und Lumineszenzspektren von DMABN. Tab. 3.1 gibt einige Übergangsenergien für die Absorption und Emission in hier interessierenden Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen, MeCN und MeOH an; zur Einschätzung ihrer Polarität sind ebenfalls Dielektrizitätskonstanten und Dipolmomente angegeben. Auflistungen für weitere Solvenzien finden sich z. B. in Ref. 101, 104, 105.

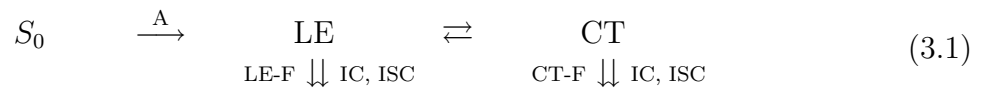
Tab. 3.1: Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von DMABN in ausgewählten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur und Normaldruck. Unsichere Werte in Klammern.

Solvens	Dielektrizitäts- Dipol-			Energiedifferenz $\Delta U/eV$			
	konstante ^a	moment ^b		Absorption		Fluoreszenz	
		ϵ	μ/D	Ref.	L_b	L_a	LE
<i>i</i> Pen ^c	1.845	0.13	101		4.41	3.60	
<i>n</i> Hex	1.8865	≈ 0	105, 108–112	3.92–4.05	4.40–4.42	3.63	(2.91)
CHex ^d	2.0243	≈ 0	32, 101, 104, 113–116	4.04	4.37–4.41	3.54–3.65	(3.22)
MeCN	36.64	3.924	23, 24, 104, 105, 113, 116–121	(3.72)	4.26	3.42–3.53	2.52–2.65
MeOH	33.0	1.70	101, 105, 113, 115, 116, 121		4.27	3.45–3.50	2.44–2.61

^a bei 20°C, aus Ref. 122^b in der Gasphase, aus Ref. 122^c *iso*-Pentan^d Cyclohexan

Die Polarisationsrichtungen der beiden Absorptionsbanden von DMABN konnten durch Lineardichroismusspektren bestätigt werden [123]. Auch die Anisotropie der Fluoreszenz-polarisation wurde ausführlich in verschiedenen Medien in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur untersucht [124–127]. Die Ergebnisse sind uneinheitlich, decken sich aber — außer in sehr polaren viskosen Medien — grob mit denen von Lippert *et al.* (s. o.). Bei der normalen Emissionsbande wird jedoch eine vibronische Kopplung von LE- und CT-Zustand und bei der anomalen eine leichte Abweichung der Parallelität des Übergangsdipolmoments von der L_a -Absorption vermutet. Die Größe von letzterem ist unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels [121].

Mit steigender Temperatur nimmt die Wellenzahl des Absorptionsmaximums von DMABN zu und seine Intensität ab; bei der Fluoreszenz bleibt die Wellenzahl der normalen Bande etwa gleich, aber ihre Intensität durchläuft ein Minimum, während die anomale Bande zu höheren Wellenzahlen verschoben wird und an Intensität gewinnt. Deshalb geht man bei der dualen Fluoreszenz üblicherweise von einem thermisch aktivierten Prozeß vom LE- zum CT-Zustand aus. Für diesen wurde das Reaktionsschema



vorgeschlagen, in dem entsprechend der Regel von Kasha (siehe Kap. 2.3.1) nach der Absorption zunächst der LE-Zustand populierte wird. Die Umwandlung in den CT-Zustand ist in unpolare Lösung endotherm, in polare Lösung aber vermutlich exotherm [128]. Rettig, Braun *et al.* [129, 130] konnten aus der Druck- und Temperaturabhängigkeit von kinetischen Daten in polaren viskosen Solvenzien ableiten, daß die Aktivierungsbarriere zwischen beiden nur auf Diffusionseffekte des Lösungsmittels zurückzuführen ist, während die entsprechenden intramolekularen Vorgänge barriereelos ablaufen.

Eine große Anzahl von Studien untersuchte die Pico- und Nanosekundendynamik der dualen Fluoreszenz von DMABM in verschiedenen Solvenzien — vielfach höheren Alkoholen. Genannt werden sollen hier etwa die Arbeiten von Struve und Rentzepis [131–133], Huppert *et al.* [134, 135], Eisenthal *et al.* [136–139], Heisel, Miehé *et a.* [115, 140–142], Su und Simon [143, 144] und anderen [107, 145–147]; zusätzliche zeitabhängige Lumineszenzspektren finden sich in weiteren in Kap. 3.2 und 3.3 zitierten Veröffentlichungen. Auch diese verdeutlichen die starke Abhängigkeit der Kinetik von der Relaxation des Lösungsmittels entsprechend Kap. 2.4.3; dabei wurde sowohl der Einfluß seiner Viskosität als auch seiner Polarität auf die Barrierenhöhe herausgestellt. Andererseits vermutete man auch eine Beteiligung intramolekularer Koordinaten, da die Umwandlung vom LE- in den CT-Zustand nicht mit der Antwortzeit der Solvenzien übereinstimmt. Ein typisches zeitabhängiges Fluoreszenzspektrum in MeCN zeigt Abb. 3.1(b).

Gemeinsam ist den bisherigen Messungen, daß die normale Emission innerhalb der jeweiligen Zeitaufösung instantan auftritt. Danach fällt ihre Intensität auf der gleichen lösungsmittelabhängigen Picosekunden-Zeitskala ab wie diejenige der anomalen Fluoreszenz ansteigt. Dies unterstreicht das „Vorgänger-Nachfolger“-Verhältnis zwischen LE- und CT-Zustand aus Gl. 3.1. Die entsprechenden Zeitkonstanten betragen — bei ausreichend zeitaufgelösten Experimenten — weniger als 10 ps [134] bzw. 6 ps [107] in MeCN und weniger als 10 ps [134], 20 ps [143] bzw. 8 ps bis 9 ps [107] in MeOH. Zusätzlich besitzen beide Lumineszenzbanden jedoch eine auf der gleichen Nanosekunden-Zeitskala abklingende Komponente; LE- und CT-Zustand werden also wahrscheinlich über denselben strahlungslosen Prozeß desaktiviert. Dies spricht ebenso wie der bei kurzen Zeiten gefundene isosbestische Punkt [148] dafür, daß sich noch während der Emission ein Gleichgewicht zwischen den zwei Zuständen einstellt.

Die transienten $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorptionsspektren [121, 148, 149] von DMABN sehen in unpolaren und polaren Solvenzien unterschiedlich aus, lassen sich bei mittlerer Polarität jedoch aus den Grenzfällen mischen. Auch innerhalb der ersten Picosekunden nach der Anregung finden sich in allen Lösungsmitteln Hinweise, daß LE- und CT-Zustand parallel vorliegen (s. o.). Das Spektrum in polaren Solvenzien ähnelt dem des Benzonitril-Radikalanions, was den CT-Charakter des dort vorliegenden Zustands unterstreicht. Nach mehreren Nanosekunden geht es in das transiente $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorptionsspektrum über. Unabhängig vom Lösungsmittel wird sowohl die LE- als auch die CT-Fluoreszenz von DMABN (s. o.) hauptsächlich durch *intersystem crossing* in den T_1 -Zustand und anschließenden nichtradiativen Übergang in den Grundzustand desaktiviert [120, 150–153]. Die elektronische und geometrische Struktur des Triplettzustands ähnelt dabei wahrscheinlich eher dem LE- als dem CT-Zustand.

Von besonderem Interesse für den Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen sind experimentelle Studien von einzelnen Molekülen oder Aggregaten ohne das umgebende Medium. Dazu wurden etwa in der Gasphase die Absorptions- [105, 109, 154], Emissions- [109] und *electron energy loss* (EEL)-Spektren [155] von ABN [154] und DMABN [105, 109, 155] bestimmt. Eine weitaus größere Anzahl von Arbeiten untersuchte ABN [116, 156–165] und seine Cluster mit Solvensmolekülen [116, 156, 160, 166] sowie DMABN [109, 116, 156, 160, 161, 163, 164, 167–177] und seine Cluster mit Solvensmolekülen [109, 116, 156, 160,

Tab. 3.2: 0_0^0 -Übergänge bzw. Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von freiem ABN und DMABN.

Molekül	Medium	Ref.	Energiedifferenz $\Delta E/eV$		
			Absorption ^a		Fluoreszenz
			L_b	L_a	LE
ABN	Molekularstrahl ^b	105, 116, 156–159, 161–163, 165	4.15		3.87–3.89
	Gasphase ^c	154	4.15		
DMABN	Molekularstrahl ^b	105, 109, 116, 161, 163, 167–175, 178	4.00–4.01		3.76
	Gasphase ^{c,d}	105, 109, 155	3.99–4.25	4.53–4.56	3.76

^a 0_0^0 -Übergang bzw. Maximum

^b LIF-, TOFMS-, R2PI- und *dispersed fluorescence*-Spektroskopie

^c Absorptionsspektroskopie

^d EEL-Spektroskopie

167, 168, 170–173, 176, 178] im Molekularstrahl. In der Regel wurden dazu vibrations-, z. T. auch rotationsaufgelöste *laser-induced fluorescence* (LIF)-Anregungs- und *dispersed fluorescence*-Emissionsspektren aufgenommen; seltener analysierte man die Aggregate über *time-of-flight mass spectroscopy* (TOFMS) [116, 163, 164, 171–173, 178] bzw. *ion dip*-Spektren [178] oder setzte *resonant two-photon ionization* (R2PI)-Spektroskopie [163–165] ein. Eine Auflistung der gemessenen Übergangsenergien enthält Tab. 3.2.

Weder ABN noch DMABN zeigen unter isolierten Bedingungen duale Fluoreszenz. Die ABN-Anregungs- und Emissionsspektren werden von der Aminoinversionsmode dominiert, sind nicht vollkommen spiegelbildlich zueinander und ähneln denen von Anilin. In DMABN führen die Rotationen der Methylgruppen zu einer komplexeren Linienstruktur; aber auch hier wurden Parallelitäten zu Dimethylanilin beobachtet, so daß die *para*-ständige Nitrilgruppe nur geringen Einfluß ausübt. Die auftretende kurzwellige, teilweise strukturierte Lumineszenz ordnet man dem LE-Zustand des Monomers, eine längerwellige, unstrukturierte Bande Dimer- bzw. Excimer-Zuständen und höheren Komplexen [109, 163, 169, 170] zu. Aufgrund der Analyse der Rotationskontur von LIF-Peaks und der fehlenden Spiegelbildsymmetrie von Anregung und Fluoreszenz wird jedoch auch eine Kopplung der angeregten Zustände und eine interne Konversion in einen stabileren, stark verdrillten Zustand vermutet [175].

Cluster von ABN mit verschiedenen und von DMABN mit unpolaren Lösungsmittelmolekülen und Wasser erniedrigen etwas die Energie des 0_0^0 -Übergangs, verändern die LIF-Spektren sonst aber kaum. Die 1:1-Aggregate von DMABN mit anderen polaren Solventen besitzen hingegen häufig unterschiedliche Geometrien, die in den Anregungsspektren entweder nur eine schwache Blauverschiebung oder eine deutliche Rotverschiebung unter Verlust der Struktur ergeben. Dabei wird wahrscheinlich in ersteren die Nitril- und in letzteren die Dimethylaminoseite komplexiert und der LE- oder der lösungsmittelstabilisierte CT-Zustand spektroskopiert. Die Fluoreszenz kleiner Cluster unterscheidet sich nicht wesentlich von der der freien Moleküle, ist aber energieärmer; protische Lösungsmittel

scheinen den strahlungslosen Zerfall zu erhöhen. Kompleziert man allerdings DMABN mit fünf oder mehr polaren Solvensmolekülen, tritt eine zweite, stark rotverschobene Bande im Spektrum auf, die man einem CT-Zustand zuordnen kann [116]. Die Femtosekundendynamik für die Bildung der LE- und CT-Zustände in polaren Lösungsmittelclustern wurde leider erst für ein Esterderivat von DMABN untersucht [179].

3.2.2 Moleküleigenschaften

Die mechanistische Untersuchung der dualen Fluoreszenz — sowohl bei den in Kap. 3.3 dargestellten Studien als auch in dieser Arbeit — erfordert Kenntnisse über die Eigenschaften des elektronischen Grundzustands und der beteiligten angeregten Zustände von DMABN und seinen Derivaten. Zu den wichtigsten Eigenschaften gehören die Molekülstrukturen. Diese können im Grundzustand für die Festkörper relativ einfach und umfassend bestimmt werden; so liegen für ABN und DMABN Daten aus Röntgenbeugung* (*x-ray diffraction*, XRD) [181, 182, 184, 185] in verschiedenen temperaturabhängigen Phasen und aus ^{14}N -Kernquadrupolresonanz (*nuclear quadrupole resonance*, NQR) [180] an Einkristallen vor. In Flüssigkeit oder Lösung wurde bisher noch keine Geometrie ermittelt.

*Diese wurden der CAMBRIDGE STRUCTURAL DATABASE 5.20 [183] entnommen.

Tab. 3.3: Mit unterschiedlichen Methoden ermittelte experimentelle Geometrien von ABN.

Zustand		S_0			L_b
Methode		NQR	XRD	LIF	LIF
Ref.		180	181, 182	161, 162 ^a	161, 162 ^a
Abstand	$R/\text{Å}$	$\text{C}_1\text{C}_2, \text{C}_1\text{C}_6$	1.382–1.409		
		$\text{C}_2\text{C}_3, \text{C}_5\text{C}_6$	1.366–1.377		
		$\text{C}_3\text{C}_4, \text{C}_4\text{C}_5$	1.396–1.416		
		C_1C_7	1.430–1.431		
		C_7N_2	1.142–1.148		
		C_4N_1	1.360–1.370		
		$\text{N}_1\text{H}', \text{N}_1\text{H}''$	1.0–1.1	0.809–0.915	
Winkel	$\tau_1/^\circ$		4.7–22.2		
	$\tau_2/^\circ$		–21.1– – 2.8		
	$\theta/^\circ$		0.5–1.0		
	$\delta/^\circ$		3.8–21.6		
	$\beta/^\circ$	12.5	10.5–36.0		34
	$\gamma/^\circ$		0.5–2.5		
Rotationskonstante	A/MHz		5533.9–5579.3		5262.7–5367.9
	B/MHz		968.9–990.3		968.9–1001.1
	C/MHz		825.9–841.4		825.9–841.5

^a siehe auch Ref. 159, 164

Tab. 3.4: Mit unterschiedlichen Methoden ermittelte experimentelle Geometrien von DMABN.

Zustand	S_0				L_b		
	Methode Ref.	XRD 182, 184, 185	MWS ^a 176	LIF ^a 161, 175 ^b	PES 110, 186	LIF ^a 161, 175, 176 ^b	TOFMS 172, 187, 188
Abstand $R/\text{\AA}$	C_1C_2, C_1C_6	1.371–1.397					
	C_2C_3, C_5C_6	1.355–1.380					
	C_3C_4, C_4C_5	1.388–1.413					
	C_1C_7	1.426–1.438	1.454		1.45	1.423–1.45	
	C_7N_2	1.141–1.152					
	C_4N_1	1.356–1.367	1.379		1.37	1.300–1.37	
	N_1C', N_1C''	1.427–1.459					
Winkel							
	$\tau_1/^\circ$	5.6–7.7					
	$\tau_2/^\circ$	–7.7– –3.3					
	$\theta/^\circ$	0.0–5.5	0	0	4	0–30	25–30
	$\delta/^\circ$	2.2–7.7					
	$\beta/^\circ$	8.6–12.1	15	15		0–15	
	$\gamma/^\circ$	0.8–3.0					
Methylgruppenkonformation		<i>anti-gauche</i>					
Rotationskonstante	A/MHz		3470.0	3465.6–3498.9		3393.9–3465.6	
	B/MHz		578.6	571.5–584.9		571.5–584.9	
	C/MHz		499.6	494.2–505.7		494.2–505.7	

^a nur gefittete Parameter angegeben

^b siehe auch Ref. 164

Bei isolierten Molekülen können sowohl der S_0 -Zustand als auch der niedrigste angeregte Singulettzustand L_b untersucht werden, es lassen sich jedoch nur die Rotationskonstanten oder wenige gefittete Strukturparameter angeben. Die Daten stammen aus rotationsaufgelöster Mikrowellen-Absorptionsspektroskopie (MWS) [176], Rotationskonturfits an LIF-Anregungsspektren [161, 162, 175, 176] und Franck-Condon-Analyse von TOFMS-Anregungsspektren [172, 187, 188] im Molekularstrahl sowie aus Photoelektronenspektroskopie (PES) [110, 186] in der Gasphase.

Die wichtigsten Werte, wie alle Bindungslängen zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen, ausgewählte Bindungs- und Diederwinkel sowie die Rotationskonstanten, sind in Tab. 3.3 für ABN und in Tab. 3.4 für DMABN aufgeführt; eine Definition der geometrischen Parameter erfolgt in Kap. 6.1.2. Bei beiden Verbindungen hat der Benzolring im Grundzustand chinoiden Charakter, und die Aminogruppen sind ungetwistet und leicht pyramidal; die Rotationskonstanten im L_b -Zustand deuten in erster Linie auf eine Expansion des Benzolrings nach außen hin. Eine ausführlichere Diskussion der Geometrien erfolgt zusammen mit den quantenchemischen Ergebnissen dieser Arbeit in Kap. 7. Anzumerken ist, daß ABN im Kristall Wasserstoffbrücken bildet und sich mit Röntgenbeugung die Wasserstoffpositionen ohnehin schlecht bestimmen lassen. Für DMABE wurde bisher noch keine experimentelle Strukturbestimmung durchgeführt.

Eine weitere interessante Eigenschaft sind die Dipolmomente, da sie Auskunft über den Charakter der elektronischen Zustände geben. Deshalb versuchte man in einer Reihe von Studien, die Polarität des Grundzustands und der an der dualen Fluoreszenz beteiligten angeregten Zustände von DMABN und seinen Derivaten zu bestimmen. Im Grundzustand ist dies üblicherweise durch einfache dielektrische Messung möglich [189]. Demgegenüber sind die Dipolmomente der elektronisch angeregten Zustände nur indirekt zugänglich. Dazu benutzte man die Abhängigkeit der Absorptions- oder Emissionsspektren von der Polarität des Lösungsmittels, d. h. Solvatochromismus [101, 105, 190–194], von einem äußeren elektrischen Feld, d. h. Elektrochromismus [23, 195–198], von der Temperatur, d. h. Thermochromismus [110, 199, 200], oder vom Druck [117, 201]. Ein spektrenunabhängiges Verfahren beruht auf der zeitaufgelösten Mikrowellenleitfähigkeit (*time-resolved microwave conductivity*, TRMC) [32, 202–204]. Die Auswertung dieser Meßmethoden geschieht in der Regel über verschiedene dielektrische Kontinuumgleichungen.

Die so erhaltenen Dipolmomente sind für ABN und DMABE in Tab. 3.5 und für DMABN in Tab. 3.6 aufgelistet. Bei ihrer Verwendung ist zu beachten, ob sie bei der Absorption oder bei der Fluoreszenz bestimmt wurden, d. h. die Zustände im Grundzustand oder im jeweils angeregten Zustand relaxiert waren. Auch das Lösungsmittel beeinflusst die Werte, da sie je nach seiner Polarität unterschiedlich hohe, auf die Polarisierung des elektronischen Zustands zurückgehende Anteile beinhalten. In einigen Untersuchungen konnte nicht zwischen den beiden angeregten Zuständen L_b und L_a bzw. LE und CT aufgelöst werden; dort sind die gemeinsamen Daten angegeben. Wie zu erwarten, liegen die Dipolmomente für den LE- nur wenig über denen des Grundzustands, während sie im CT-Zustand recht hoch sind. Die Polarität des S_0 -Zustands nimmt im Verhältnis zum Gleichgewichtswert bei Messung über die anomale Fluoreszenz — also vertikal unter dem CT-Zustand liegend — deutlich ab. Eine weitere Diskussion der Daten erfolgt zusammen mit den quantenchemischen Ergebnissen dieser Arbeit in Kap. 7.

Tab. 3.5: Mit unterschiedlichen Methoden ermittelte experimentelle Dipolmomente von ABN und DMABE in verschiedenen elektronischen Zuständen. Jeweils vorgegebene Werte in Klammern.

Molekül	Methode	Ref.	Solvens	Dipolmoment μ/D		
				S_0	S_1^a	LE
ABN	TRMC	32	CHex	(6.6)	8.0	8.0
			Benzol	(6.6)	8.5	8.5
			Dioxan ^b	6.6 ^c	8.3	8.3
DMABE	Solvatochromismus	105 ^d		(2.7)		7

^a wenn keine Zuordnung möglich oder Mischung von LE und CT

^b 1,4-Dioxan

^c dielektrisch gemessen

^d bei der Fluoreszenz

Zusätzliche Informationen über den Charakter der verschiedenen elektronischen Zustände erhält man aus deren Normalschwingungsfrequenzen. Diese können zum einen mit Hilfe von Infrarot (IR)- und Raman-Spektroskopie ermittelt werden. So sind die Vibrationsspektren des Grundzustands von ABN [205–208] und DMABN [208–210] z. T. schon seit längerem bekannt, auch wenn sich die Zuordnungen der Banden etwas veränderten. Dabei verhält sich ABN eher wie ein typisches *para*-substituiertes Benzolderivat, während bei DMABN durch die Methylgruppen eine stärkere Mischung zwischen den Dimethylamino- und Ringmoden auftritt.

Die Normalschwingungsfrequenzen der angeregten Zustände sind über zeitaufgelöste transiente IR- [44, 211–215] oder Resonanz-Raman-Spektroskopie [148, 216–218] zugänglich, ein in der letzten Zeit sehr aktives Forschungsgebiet. Eines ihrer wichtigsten Ergebnisse ist die Rotverschiebung der Nitrildreifachbindungs-Streckschwingung von DMABN vom S_0 - zum CT-Zustand in polaren Lösungsmitteln um 120 cm^{-1} [211], 103 cm^{-1} [44, 212, 213] bzw. 114 cm^{-1} [217], begleitet von einer Erhöhung ihrer Intensität. Für die Benzolring-Aminogruppenbindung wurde im CT-Zustand Einfachbindungscharakter vermutet; erst vor kurzem konnte gezeigt werden, daß sie tatsächlich um 96 cm^{-1} rotverschoben ist [218]. Für den Benzolring schlug man eine benzoide, chinoide oder gelockerte Struktur vor. Die Bildung des CT-Zustands in MeCN benötigt nach den Vibrationsspektren eine Zeit von 4 ps [44, 212, 213] bzw. 10 ps [214]. Bei Anregung in den LE-Zustand von DMABN und ABN ändern sich die Schwingungsfrequenzen nur wenig, allerdings nimmt bei ersterem die Intensität einiger Banden ab. Der Benzolring-Aminogruppenbindung wird Doppelbindungscharakter zugeordnet.

Eine andere Möglichkeit, Normalschwingungsfrequenzen zu erhalten, stellen schwingungsaufgelöste Absorptions- und Anregungs- bzw. Fluoreszenzspektren von ABN [154, 156–160, 164, 165] und DMABN [160, 164, 168, 172, 175] in Gasphase oder Molekularstrahl dar. Diese enthalten alle Informationen über die Vibrationsenergieniveaus im angeregten LE- bzw. im Grundzustand. Für die Zuordnung der Schwingungsbanden wurden

Tab. 3.6: Mit unterschiedlichen Methoden ermittelte experimentelle Dipolmomente von DMABN in verschiedenen elektronischen Zuständen. Jeweils vorgegebene Werte in Klammern.

Methode	Ref.	Solvens	Dipolmoment μ/D			
			S_0	S_1^a	LE	CT
Solvatochromismus	101 ^b		(6)	(6)		23
	190 ^{b,c,d}		(6.60)			8.0–17.8
	191 ^d					12.2
	192 ^d		(5)			18
	193 ^d		(6.6)		10–13	17–24
	194 ^b		(6.6)			12.3–13.0
Elektrochromismus	195 ^d	Dioxan	6.56 ^e	11.1–14.9		
	196 ^c	Dioxan	6.6 ^e	12.5		
	23	<i>n</i> Hep ^f			10.9 ^d	11.3 ^c
		Dioxan ^c	7.6 ^e		9.9	14.2
		Dioxan ^d	0.7		11.2	16.2
	197	Vakuum ^{c,g}	6.06–7.37			8.00–14.7
		Vakuum ^{d,g}	0.75			5.73–16
		<i>n</i> Hep ^{c,f}	8.00			13.7
		Dioxan ^c	8.84–9.0 ^e			17.6
		Dioxan ^d	0.9			20
	198	CHex	6.2 ^e			
		Dioxan			11.0	
Thermochromismus	199 ^d	THF ^h	(5.5)		10	19.5
		<i>n</i> BuOH ⁱ	(5.5)			22
	110 ^d	THF ^h	(0–5)			19.0–21.8
		<i>n</i> BuOH ⁱ	(0–5)			19.1–22.0
	200 ^d	EtAc ^j	(5.5–6.75)		5.5–6.75	15.7–16.2
Druckabhängigkeit	201 ^d	MeCN	(0–5)			20.7–25.7
TRMC	202	CHex	(6.54)	13		
		Dioxan	(6.54)			13.7
	203	CHex	(6.6)		9.1	
		Dioxan	(6.6)		9.1–10.3	13.7–15.0
	204	Benzol	(6.6)	13.0–14.2		
		Dioxan	(6.6)	13.0–15.4		
	32	CHex	(6.6)	9.9	9.7	(17)
		Benzol	(6.6)	12.2	(9.7)	15.1
	Dioxan	6.6 ^e	15.1	(9.7)	16.1	

^a wenn keine Zuordnung möglich oder Mischung von LE und CT^b aus Stokes-Shift^c bei der Absorption^d bei der Fluoreszenz^e dielektrisch gemessen^f *n*-Heptan^g extrapoliert^h Tetrahydrofuranⁱ *n*-Butanol^j Ethylacetat

unabhängig von der Meßmethode häufig quantenchemische Rechnungen hinzugezogen (siehe Kap. 3.4.1).

3.3 Erklärungsmodelle

3.3.1 Intermolekulare Mechanismen

Zur Erklärung der dualen Fluoreszenz von DMABN — d. h. zur Identifizierung der zu den LE- und CT-Zuständen führenden Prozesse und ihres geometrischen und elektronischen Charakters — wurde in der Literatur eine Reihe von Modellen vorgeschlagen. Diese lassen sich entsprechend Kap. 2.3.1 und 2.3.2 grob in intra- und intermolekulare Ansätze unterteilen. Da sich die vorliegende Arbeit im wesentlichen nur mit dem internen Ladungstransfer beschäftigt, soll hier zunächst die Relevanz intermolekularer Mechanismen diskutiert werden; die in Frage kommenden intramolekularen Mechanismen werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

Khalil *et al.* [219–221] ordneten die anomale Lumineszenz einem Excimer von DMABN zu, nachdem sie zusätzliche Absorptions- und Emissionsbanden mittlerer Wellenlängen gefunden hatten; diese erklärten sie durch Dimerabsorption und -fluoreszenz. Es wurde jedoch gezeigt, daß diese Beobachtungen auf eine Verunreinigung zurückzuführen und die Absorptions- und Emissionspektren nicht konzentrationsabhängig sind [113]. Deshalb kann die Bildung von Excimeren in Lösungen üblicher Konzentration ausgeschlossen werden. Allerdings sind sie wahrscheinlich für das Auftreten einer rotverschobenen Lumineszenz von DMABN im Molekularstrahl (siehe Kap. 3.2.1) verantwortlich [109, 163, 169, 170].

Kosower und Dodiuk [104] fanden einen erhöhten Anteil der anomalen Fluoreszenz von DMABN bei Deuterierung von Wasser und Alkoholen und schrieben sie deshalb einer protonierten Spezies zu. Cazeau-Dubroca *et al.* [222, 223] vermuteten hinter ihr wasserstoffbrückenverbundene Komplexe, die durch Verunreinigung mit Wasser auch in nicht-protischen Solvenzien entstehen sollen. Die Notwendigkeit einer Beteiligung von Protonen bzw. Wasser konnte jedoch u. a. durch das Auftreten dualer Lumineszenz in speziell getrocknetem MeCN widerlegt werden [224]. Dennoch werden derartige Effekte in protischen Lösungsmitteln eine Rolle spielen; so beobachtet man dort häufig eine starke Löschung der Gesamtfluoreszenz.

Varma *et al.* [114, 193, 202, 203, 225–228] gingen von einem früheren Vorschlag von Chandross *et al.* [229] aus und versuchten zu zeigen, daß die anomale Emission aus 1:1-Exciplexen von DMABN mit dem Lösungsmittel resultiert. So fanden sie einen Anstieg der Intensität der CT- relativ zur LE-Bande mit der Konzentration eines polaren Solvens in unterschiedlichen Lösungsmittelmischungen sowie den bekannten Isotopeneffekt (s. o.) und führten verschiedene Messungen der Lumineszenzkinetik und der Dipolmomente sowie quantenchemische Rechnungen durch, die sie im Rahmen ihres Exciplexmodells interpretieren konnten. Die meisten dieser Ergebnisse erlauben es jedoch nur schwer, zwischen den vermuteten spezifischen und allgemeinen Solvatationseffekten zu trennen, wie sie auch in den anderen vorgeschlagenen Mechanismen von Bedeutung sind. Ref. 26, 28 listen eine

Reihe von Gründen auf, warum Exciplexe nicht als einziger Grund für die duale Fluoreszenz in Frage kommen (siehe auch das folgende Kapitel).

3.3.2 Intramolekulare Mechanismen

Alle für die duale Fluoreszenz von DMABN in polaren Lösungsmitteln vorgeschlagenen intramolekularen Erklärungsmodelle gehen von ähnlichen Prämissen aus: Sie nehmen an, daß der nach der elektronischen Anregung als tiefliegendster Singulettzustand zunächst erreichte LE-Zustand durch einen intramolekularen Ladungstransfer in Form einer adiabatischen Photoreaktion in einen CT-Zustand überführt wird. In den meisten Fällen sind dabei LE- und CT-Zustand mit den bei der Absorption gefundenen L_b - und L_a -Zuständen verbunden. Mit zunehmender Polarität des Solvens wird der hochpolare CT- stärker als der moderat polare LE stabilisiert, so daß die normale Fluoreszenz abgeschwächt wird und zunehmend anomale Fluoreszenz auftritt. Abb. 3.2 skizziert das diesen Vorstellungen zugrundeliegende Potentialbild. Allerdings wird in den Modellen hinter dem Prozeß eine jeweils andere intramolekulare Reaktionskoordinate vermutet, die sowohl als treibende Kraft dient als auch — neben der Lösungsmittelrelaxation — den moderat polaren Grundzustand ausreichend destabilisiert, um stark rotverschobene Emission zu erreichen.

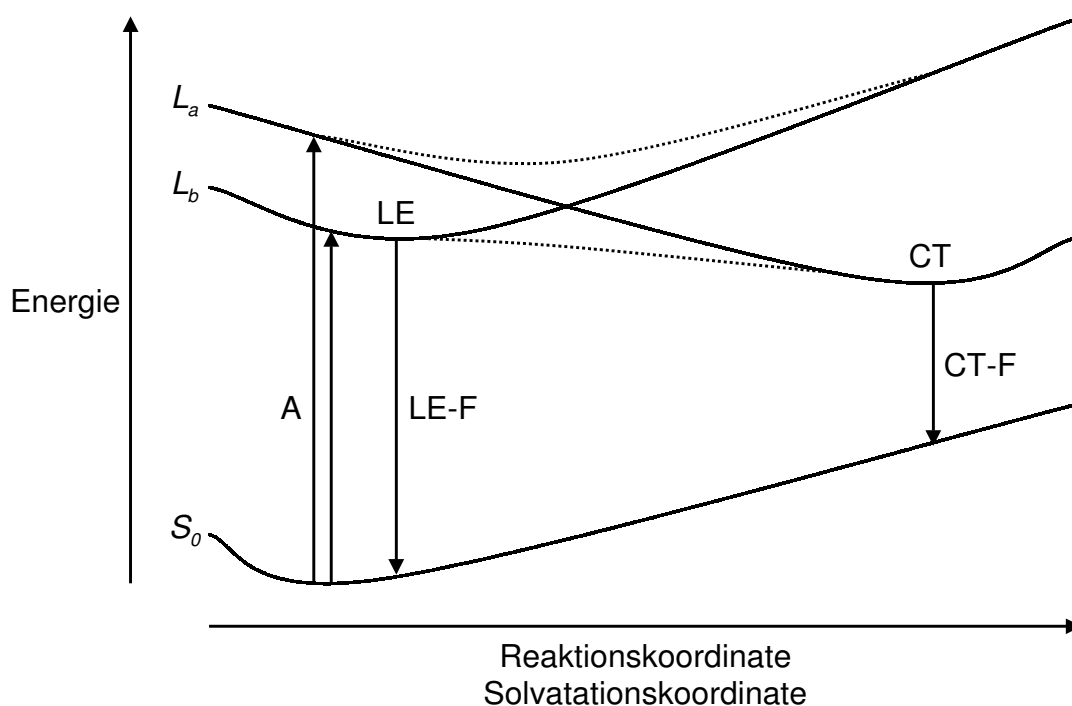


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des den Mechanismen für den photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer von DMABN in polarer Lösung zugrundeliegenden Potentialbildes. Die gepunkteten Linien deuten die Möglichkeit eines intern barrierelosen Elektronentransfers durch vibronische Kopplung der beiden elektronisch angeregten Singulettzustände an (siehe Abb. 2.3).

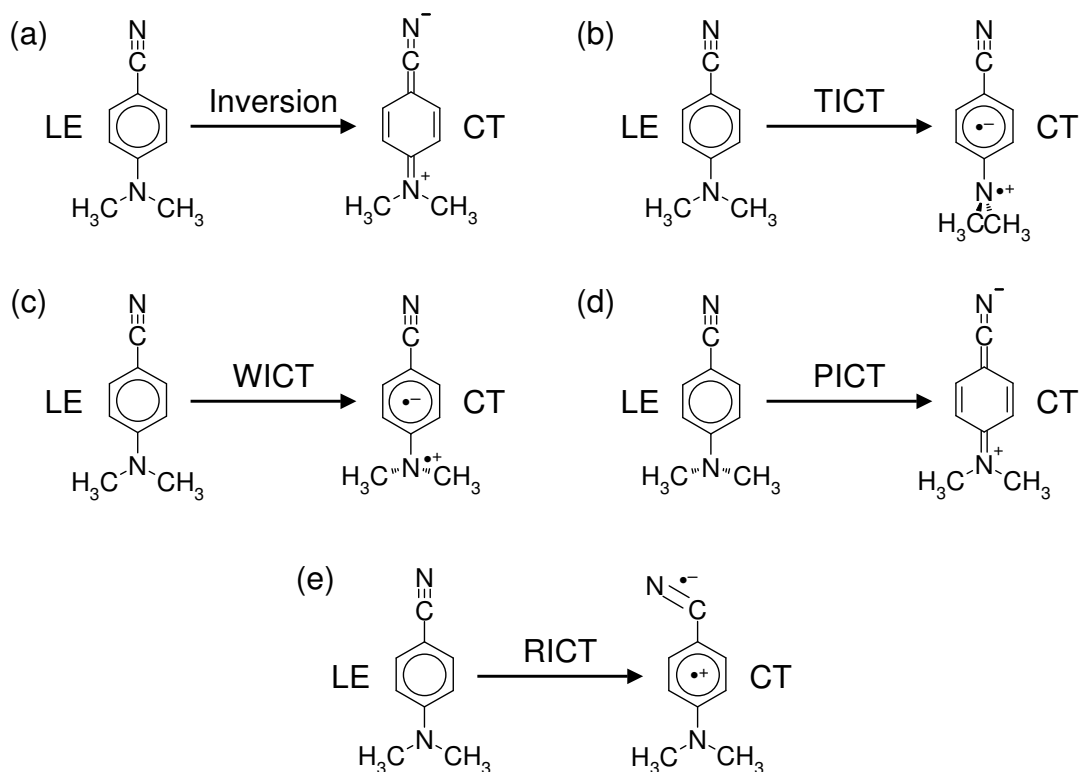


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Zustandsinversions- (a), TICT- (b), WICT- (c), PICT- (d) und RICT- (e) Mechanismen für die duale Fluoreszenz von DMABN in polarer Lösung. Gezeigt sind jeweils die vermuteten Strukturen der LE- und CT-Zustände.

Deshalb unterscheiden sich die für die LE- und CT-Zustände vorgeschlagenen geometrischen und elektronischen Strukturen. Eine Zusammenstellung aller bisher veröffentlichten intramolekularen Ladungstransfermechanismen gibt Abb. 3.3.

Bereits bei der Entdeckung der dualen Lumineszenz von DMABN 1961 (siehe Kap. 3.2.1) entwarfen Lippert *et al.* [30, 101] ein erstes Erklärungsmodell. Danach resultiert das Phänomen aus der solvensinduzierten Zustandsumkehr der bei der Absorption gefundenen L_b - und L_a -Zustände, die somit den LE- und CT-Zuständen gleichzusetzen sind. Der Ladungstransfer im L_a -Zustand folgt allein aus seiner chinoiden Struktur (siehe Abb. 3.3(a)). Dieser Vorschlag benötigt also keine zusätzliche interne Reaktionskoordinate.

Die TICT-Hypothese wurde erstmals 1973 von Rotkiewicz, Grabowski *et al.* geäußert [31] und in späteren Studien weiter ausgebaut (siehe z. B. Ref. 23, 230–233 und ihre in Kap. 3.1 zitierten Übersichtsartikel). Die Bezeichnung „TICT“ tauchte zum ersten Mal in Ref. 234 auf. In den letzten Jahrzehnten wurde das Modell vor allem durch die Untersuchungen von Rettig *et al.* gestützt (siehe z. B. Ref. 106, 108, 111, 235–239 und ihre übrigen in Kap. 3 zitierten Veröffentlichungen). Beim TICT-Mechanismus wird der Reaktionskoordinate ein „Twist“ der Dimethylaminogruppe von einer Lage in zu einer Stellung senkrecht zur Molekülebene zugeordnet (siehe Abb. 3.3(b)). Damit geht ein Elektronentransfer vom freien n-Elektronenpaar des Aminstickstoffs zu den konjugierten π^* -Orbitalen der

Benzonitrileinheit* einher. Durch die im entstehenden TICT-Zustand zueinander orthogonale Position der beteiligten Orbitale kann man von einer vollständigen Entkopplung der beiden Moleküleinheiten ausgehen, die also einer „Regel minimaler Überlappung“ folgen. Deshalb sollte die TICT-Fluoreszenz auch eigentlich verboten sein.

Der wichtigste Nachweis für das TICT-Modell ist das Verhalten einiger Modellsubstanzen für DMABN: So zeigen Verbindungen mit durch *ortho*-Substituenten am Benzolring sterisch gehinderten oder durch Alkylbrücken senkrecht zur Molekülebene fixierten Aminogruppen vorzugsweise oder ausschließlich — z. T. sogar bereits in der Gasphase — anomale Fluoreszenz, während Moleküle mit durch Alkylbrücken in der Molekülebene festgehaltenen Aminogruppen nur normal emittieren. Die Beteiligung einer intermolekularen Torsion wird zudem dadurch nahegelegt, daß die relative Intensität der beiden Lumineszenzbanden bzw. die Kinetik der Reaktion nicht nur von der Polarität und Viskosität des Lösungsmittels sowie der Temperatur, sondern auch von der molekularen Flexibilität des Soluten, der Symmetrie der rotierenden Hälften, dem Volumen der verdrängten Solvensmoleküle sowie einem möglichen Pretwist im Grundzustand abhängen. Ein Hinweis auf die Entkopplung im TICT-Zustand ist, daß man ihn als Radikationenpaar bei konstantem Abstand annähern und sich die Fluoreszenzenergien durch eine Rehm-Weller-artige Gleichung aus der Differenz der Redoxpotentiale bzw. aus Ionisierungspotential und Elektronenaffinität von Elektronendonator und -akzeptor, einem Coulomb-Term für ihre Wechselwirkung und einem Reaktionsfeldterm für die relative Solvatisierung abschätzen lassen (aber s. u.). Auch entsprechen in einigen Fällen die transienten Absorptionsspektren der Summe der Spektren für die Radikationen von Donor- und Akzeptorgruppe (siehe auch Kap. 3.2.1). Darüberhinaus lassen sich viele von den in anderen Kapiteln erwähnten experimentellen und theoretischen Aspekten des photoinduzierten intramolekularen Ladungstrfers von DMABN in Einklang mit dem TICT-Modell bringen; ausführlicher als hier wird dies in den in Kap. 3.1 zitierten Übersichtsartikeln diskutiert. TICT-Zustände vermutet man inzwischen bei einer Reihe von Verbindungsarten; dazu gehören neben aromatischen Dialkylaminen wie in dieser Arbeit — auch mit anderen elektronenziehenden *para*-Substituenten — Arylaniline, Stickstoff-Heteroaromaten, Biaryle, Stilbenoide, Spirane, verschiedene Farbstoffsysteme und sogar Organobor-, Organosilicium- und Organometallverbindungen sowie die an Photosynthese und Sehprozeß beteiligten Moleküle. Auf den Zusammenhang mit den bei getwisteten Doppelbindungen entstehenden Biradikaloiden bzw. Zwitterionen wurde bereits in Kap. 1 hingewiesen.

Den WICT-Reaktionsweg erwähnten erstmals 1992 Schuddeboom *et al.* [32]; seinen Namen erhielt er später von Gorse und Pesquer [240]. Er entspricht einem „Wagging“ der Dimethylaminogruppe von einer planaren zu einer pyramidalen Struktur (siehe Abb. 3.3(c)). Die Ladungstrennung erfolgt ähnlich wie im TICT-Modell durch einen Elektronentransfer vom freien n-Elektronenpaar des Aminstickstoffs zu den π_{\perp}^* -Orbitalen der Benzonitrileinheit. Durch die Rehybridisierung der Dimethylaminogruppe von sp^2 zu sp^3 kommt es ebenfalls zu einer Entkopplung der beiden Molekülteile, die jedoch nicht so vollständig

Ursprünglich wurde eine Überführung in das in der Molekülebene liegende π_{\parallel}^ -Orbital der Nitrilgruppe [31] oder ein Rydberg-Zustand [231] postuliert.

stattfinden kann wie im TICT-Zustand. Bisher fehlen Beweise für den WICT-Mechanismus, auch wenn sich viele Effekte nur schwer von denen für die TICT- und PICT-Reaktionswege trennen lassen werden. Bereits die quantenchemischen Studien von Gorse und Pesquer sahen den WICT-Zustand als zwar polar, aber hochenergetisch und den Prozeß daher als wenig wahrscheinlich an, was durch nachfolgende Elektronenstrukturechnungen bestätigt wurde (siehe Kap. 3.4).

Der PICT-Ansatz wurde ab 1993 in zwei Schritten von Zachariasse *et al.* entwickelt. Zunächst nahmen sie an, daß die duale Fluoreszenz durch eine solvensinduzierte vibronische pseudo-Jahn-Teller-Kopplung zwischen den L_b - und L_a -Zuständen entsteht [33, 118, 241]; wichtigste Bedingung ist eine ausreichend kleine Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen. Als Reaktionskoordinate wurde die Inversionsmode der Dimethylaminogruppe vermutet. Später wandelte sich dies in das PICT-Modell, für das die gleiche Bedingung gilt [112, 241–245]. Hier sind S_0 - und LE-Zustand zu Beginn pyramidal, und die Ladungstrennung geschieht durch „Planarisierung“ der Dimethylaminogruppe von sp^3 - zu sp^2 -Hybridisierung, wobei eine chinoide Struktur entwickelt wird (siehe Abb. 3.3(d)). Die Moleküluntereinheiten sind im PICT-Zustand also stärker als zuvor gekoppelt; außerdem wird eine intramolekulare Aktivierungsbarriere postuliert. Deswegen stützt sich die PICT-Hypothese vor allem auf Beweise gegen das konträre TICT-Modell: So fand man, daß die Redoxpotentiale der Donor- und Akzeptoreinheiten bzw. ihre Differenz — ohne weitere Terme — nicht linear mit der CT-Emissionsenergie korrelieren, wie dies bei einer vollständigen Entkopplung zu erwarten wäre (aber s. o.). Zudem zeigen stationäre und zeitabhängige Fluoreszenzstudien von Verbindungen mit weniger Aminomethylgruppen als DMABN und von *meta*-substituierten Derivaten selbst in polarer Lösung nur normale und keine anomale Lumineszenz; ein Beispiel hierfür ist ABN [32, 33, 105, 106, 147, 238, 239]. Schließlich steigt die Effizienz der CT-Emission mit höheren Alkylgruppen an der Aminogruppe und ihrem Einbau in größere Alkyllingsysteme an, was mit einer Erniedrigung der Inversionsbarriere einhergeht. Die beiden letzten Begründungen ließen sich allerdings auch mit dem TICT-Mechanismus in Einklang bringen.

Das RICT-Modell wurde 1996 von Sobolewski und Domcke [34, 47, 48] aufgrund quantenchemischer Untersuchungen (siehe Kap. 3.4.1) vorgeschlagen. Es beinhaltet eine Ladungstrennung zwischen Dimethylaminogruppe und Benzolring als Elektronendonator und der Nitrilgruppe als Elektronenakzeptor, wobei ein Elektron von den π_{\perp} - in ein π_{\parallel}^* -Orbital transferiert wird (siehe Abb. 3.3(e)). Dadurch kommt es zu einer „Rehybridisierung“ des Nitril-Kohlenstoffatoms von sp zu sp^2 , was mit einer Abwinklung der Gruppe und einer Verlängerung der Bindung zum Stickstoffatom einhergeht. Bereits früher gab es ähnliche Vermutungen [31, 246]. Die Hypothese wurde durch die Beobachtung dualer Fluoreszenz mit einer breiten, rotverschobenen Emission bei Benzonitril und 4-Tolunitril im Molekularstrahl scheinbar bestätigt [247], in denen nur ein RICT-, aber kein TICT-Prozeß möglich ist. Die Elektronenstrukturechnungen sagten in diesen sowie in ABN, DMABN, DMABE und weiteren Molekülen den RICT-Zustand als Minimum auf der Potentialfläche des S_1 -Zustands in Vakuum voraus, das aber nur in DMABE und anderen Benzethinderivaten zum globalen Minimum der angeregten Singulettzustände wird. Entgegen dieser

Voraussage stellte man bei DMABE weder in unpolarer noch in polarer Lösung anomale, sondern nur normale Lumineszenz fest [105]; die LE-Fluoreszenz erreicht die Nanosekunden-Zeitskala. Allerdings nehmen Abklingzeit und Quantenausbeute in polaren Solvenzien und bei höherer Temperatur stark ab, so daß vermutlich ein strahlungsloser Desaktivierungskanal geöffnet wird. Inzwischen wurde auch gezeigt, daß die bei Benzotrinitril und 4-Tolunitril beobachtete breite Emissionsbande bei höherer Auflösung aus einer Überlappung vieler scharfer Peaks besteht [248]. Gegen den RICT-Mechanismus als allgemeine Erklärung für die duale Fluoreszenz spricht auch, daß viele Verbindungen ohne *para*-ständige Dreifachbindung dieses Phänomen zeigen (s. o.).

Die letzten vier Modelle beziehen sowohl eine Solvatations- als auch eine Reaktionskoordinate in das Geschehen ein. In polarer Lösung sind also den LE- und CT-Zuständen von DMABN zwei verschiedene Minima auf der niedrigsten angeregten Singulettpotentialfläche zuzuordnen, wie dies in Abb. 3.2 angedeutet ist. Auch Kombinationen mehrerer der genannten Reaktionswege sind möglich. Gleichzeitig vermutet man eine Kreuzung der L_b - und L_a -Flächen. Symmetrierniedrigung durch eine Schwingungsmode oder das Lösungsmittel sollte so zu einer konischen Durchschneidung führen, wie dies in Kap. 2.3.3 erläutert wurde. Ein Potentialflächenschema der am photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer beteiligten angeregten Zustände hätte man sich also analog Abb. 2.3 vorzustellen. Unklar ist bisher, was die erforderliche Kopplungskordinate darstellen könnte.

3.4 Theoretische Studien

3.4.1 Rechnungen im Vakuum

Wie bereits im vorherigen Kapitel deutlich wurde, stellt die Aufklärung des Mechanismus der dualen Fluoreszenz von DMABN und seinen Derivaten auch für theoretische Methoden eine interessante Herausforderung dar. Zunächst untersuchten die meisten Studien — wie diese Arbeit — das Verhalten der isolierten Donor-Akzeptor-Moleküle mit Hilfe quantenchemischer Verfahren. Nur wenige beschäftigen sich ausschließlich mit der elektronischen und geometrischen Struktur [156, 249, 250], Potentialkurven [239, 251] bzw. -flächen [252] für die Torsion und Pyramidalisierung der Aminogruppe, Schwingungsspektren [208, 210, 249] und intermolekulare Wechselwirkungen [253] von ABN [156, 208, 239, 250, 252] und DMABN [208, 210, 239, 249–253] im elektronischen Grundzustand, wozu semiempirische [156, 208, 239, 249, 252, 253], *ab initio*- [210, 249–253] und Dichtefunktionalansätze [210, 249] verwendet wurden. Es zeigte sich wie im Experiment (siehe Kap. 3.2.2) eine ungetwistete und pyramidale Struktur sowie eine deutliche Rotationsbarriere der Verbindungen im S_0 -Zustand.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag erwartungsgemäß auf der Berechnung der elektronisch angeregten Zustände. Dabei kamen semiempirische Methoden wie Hückel und *extended Hückel theory* (EHT) [198, 254], Pariser-Parr-Pople (PPP) [23, 255, 256], *molecules in molecules* (MIM) [257], *complete neglect of differential overlap* (CNDO) [35, 103, 225, 257–262], *intermediate neglect of differential overlap* (INDO) [123, 151, 246, 263–267], *modified neglect of diatomic overlap* (MNDO) [260, 261], *Austin model one* (AM1)

Tab. 3.7: Mit der CASSCF-Methode optimierte Geometrien für die Grundzustände von ABN und DMABN. Es ist jeweils $\theta = 0^\circ$.

Molekül		ABN		DMABN	
aktiver Raum		(4,4)	(10,9)	(4,4)	(10,9)
Basissatz		6-31G(d)	DZP	6-31G(d)	DZP
Ref.		44, 212	42	44, 212	42
Symmetrie		C_s	C_{2v}	C_s	C_s
Zustand		1A'	1A ₁	1A'	1A'
Dipolmoment	μ/D	6.0	6.89 ^a	6.6	6.40 ^a
Abstand	$R/\text{Å}$				
	C_1C_2, C_1C_6	1.396	1.399	1.394	1.399
	C_2C_3, C_5C_6	1.386	1.391	1.385	1.391
	C_3C_4, C_4C_5	1.393	1.399	1.401	1.406
	C_1C_7	1.444	1.446	1.444	1.446
	C_7N_2	1.136	1.158	1.137	1.157
	C_4N_1	1.391	1.367	1.386	1.388
	$N_1H', N_1H''; N_1C', N_1C''$	0.997	0.989	1.447	1.460
Winkel	$\tau_1 = -\tau_2 = \delta/^\circ$	25.6	0	13.6	21.2
	$\beta/^\circ$	41.6	0	22.2	
	$\gamma/^\circ$	0.0	0	0.0	0.0
Methylgruppenkonformation				<i>anti-gauche</i>	<i>anti-gauche</i>

^a mit ANO-S[3s2p1d/2s]-Basissatz

[36, 119, 151, 240, 262, 268, 269] und *parametric method three* (PM3) [159] — zumeist in Kombination mit verschiedenen *configuration interaction* (CI)-Verfahren —, *ab initio*-Methoden wie CI(3 × 3) [258], CIS [34, 37, 39, 47, 48, 164, 165, 215, 216, 270], *configuration interaction with single, double and triple excitations* (CISDT) [45], *configuration interaction by perturbation with multiconfigurational zeroth-order wavefunctions selected by an iterative process* (CIPSI) [39], CASSCF [34, 42, 44, 47, 48, 212, 213, 271], CASPT2 [34, 42, 47, 48, 271], *multireference Møller-Plesset perturbation theory of n-th order* (MR-MPn) [272] und *similarity transformed equation-of-motion coupled cluster with single and double excitations* (STEOM-CCSD) [43] sowie dichtefunktionaltheoretische (DFT) Methoden wie TDDFT [270] und Kombinationen mit *single excitations configuration interaction* (DFT/SCI) [38, 155] bzw. *multireference configuration interaction* (DFT/MRCI) [273–275] zum Einsatz. Über die Güte der einzelnen Ansätze informiert Kap. 4.

In der Regel wurden signifikante Einzelgeometrien [34, 35, 37, 43, 44, 47, 48, 103, 123, 151, 155, 159, 164, 165, 198, 212, 213, 215, 216, 225, 246, 256, 261–263, 271–273, 275] oder vollständige Reaktionswege [23, 38, 42, 119, 240, 254, 255, 257–260, 264–270, 274] entlang der den TICT- [23, 35–38, 42–44, 47, 119, 151, 198, 212, 213, 215, 216, 225, 240, 246, 254, 255, 257–261, 263–270, 274, 275], WICT- bzw. PICT- [38, 42, 240, 268, 275] und RICT- [34, 38, 44, 47, 48, 212, 213, 246] Modellen entsprechenden Reaktionskoordinaten betrachtet; erst wenigen Studien gelang die Untersuchung ganzer Potentialflächen entlang von Twist und Wagging der Dimethylaminogruppe [36, 39, 45]. Dabei

Tab. 3.8: Mit der CIS-Methode optimierte Geometrien für die angeregten Singulettzustände von DMABN.

Zuordnung	original hier	LE L_a		PICT L_a		TICT L_a		RICT S_3
Basissatz		6-31G(d,p)	D95	6-31G(d)	3-21G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	3-21G
Ref.		37, 216	164	215	47	215, 270	37, 216	34, 47
Symmetrie		C_1	C_1	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_s	C_s''
Zustand		2A	2A	2A ₁	1A ₂	1A ₂	1A''	1A''
relative Energie	E^{rel}/eV	5.54 ^a	5.56 ^a		6.30		6.14 ^a	5.44
Übergangsenergie	$\Delta E/\text{eV}$	5.20					4.77	
Dipolmoment	μ/D	8.62	9.57	9.1		13.71	12.4	
Oszillatorstärke	f	0.52				0.000	0.006	
Abstand $R/\text{Å}$	C_1C_2, C_1C_6		1.451	1.443	1.413	1.415		1.405 ^b
	C_2C_3, C_5C_6		1.369	1.357	1.350	1.353		1.365 ^b
	C_3C_4, C_4C_5		1.449	1.443	1.468	1.465		1.416 ^b
	C_1C_7		1.403	1.402	1.407	1.421		1.424
	C_7N_2		1.170	1.153	1.147	1.143		1.298
	C_4N_1		1.377	1.366	1.344	1.342		1.355
	N_1C', N_1C''		1.464	1.446	1.476	1.455		1.466 ^b
Winkel	$\tau_1/^\circ$	44	22	0	90	90		0
	$\tau_2/^\circ$	6	≈ 22	0	90	90		0
	$\theta/^\circ$	25	≈ 22	0	90	90		0
	$\delta/^\circ$	19	≈ 0	0	0	0		0
	$\beta/^\circ$		≈ 0	0	0	0	0	0
	$\gamma/^\circ$			0	0	0		53.6
Methylgruppenkonformation		<i>anti-gauche</i>			<i>anti</i>		<i>syn + anti</i>	<i>anti</i>

^a relativ zum entsprechenden mit HF optimierten pyramidalen Grundzustand^b Mittelwert

wurden zumeist Energien E_n^{abs} , Übergangsenergien $\Delta E_{n_i \rightarrow n_f}$, Dipolmomente μ_n und Oszillatorstärken $f_{n_i \rightarrow n_f}$ berechnet; Ref. 261 beschäftigt sich mit den Hyperpolarisierbarkeiten der verschiedenen elektronischen Zustände. In der Regel benutzte man dazu idealisierte [23, 35, 123, 151, 225, 246, 257–259, 263, 264] oder im Grundzustand optimierte Molekülstrukturen [155, 261, 262, 271, 272] mit starren [38, 42, 45, 254, 267] oder relaxierten [36, 43, 119, 151, 260, 268, 269, 274, 275] Koordinaten entlang der Reaktionswege. Die bisher aufwendigsten Geometrieoptimierungen im S_0 -Zustand wurden auf CASSCF-Niveau durchgeführt; einen Überblick über deren Ergebnisse gibt Tab. 3.7. Nicht so häufig optimierte man die Molekülstrukturen in den angeregten Zuständen [34, 36, 37, 39, 44, 47, 48, 159, 164, 165, 212, 213, 215, 216, 240, 265, 266, 270]. Auf *ab initio*-Niveau war dies bisher nur mit den CIS- und CASSCF-Methoden möglich, deren Resultate für DMABN in Tab. 3.8 und 3.9 dargestellt sind. Bei den CASSCF-Optimierungen erhält man für jeden der in Kap. 3.3.2 vorgeschlagenen intramolekularen Ladungstransfermechanismen ein zugehöriges Minimum. In der CIS-Näherung hingegen ist

Tab. 3.9: Mit der CASSCF/6-31G(d)-Methode optimierte Geometrien für die angeregten Singulettzustände von DMABN aus Ref. 44, 212.

Zuordnung	original hier	LE L_b	PICT L_a	TICT L_a	RICT S_3	
aktiver Raum		(4,4)	(4,4)	(4,4)	(6,5)	(4,4)
Symmetrie		C_{2v}	C_s	C_{2v}	C_{2v}	C_s''
Zustand		$1B_2$	$1A''$	$2A_1$	$1A_2$	$1A''$
relative Energie	$E^{\text{rel}}/\text{eV}^a$	5.73	5.79	6.24	5.39	5.39
Übergangsenergie	$\Delta E/\text{eV}^b$	4.5		5.7	4.2	4.7
Dipolmoment	μ/D	9.6	6.0	13.1	15.6	13.8
Abstand	$R/\text{Å}$					
	C_1C_2, C_1C_6	1.384	1.465	1.448	1.429	1.426 ^c
	C_2C_3, C_5C_6	1.448	1.446	1.385	1.361	1.356 ^c
	C_3C_4, C_4C_5	1.432	1.395	1.438	1.423	1.431 ^c
	C_1C_7	1.450	1.415	1.402	1.417	1.430
	C_7N_2	1.137	1.141	1.151	1.145	1.249
	C_4N_1	1.369	1.393	1.351	1.433	1.340
	N_1C', N_1C''	1.456	1.448	1.453	1.457	1.458 ^c
Winkel	$\tau_1/^\circ$	0	15.4	0	90	0
	$\tau_2/^\circ$	0	-15.4	0	90	0
	$\theta/^\circ$	0	0.0	0	90	0
	$\delta/^\circ$	0	15.4	0	0	0
	$\beta/^\circ$	0	25.0	0	0	0
	$\gamma/^\circ$	0	0.0	0	0	54.6
Methylgruppenkonformation		<i>anti</i>	<i>anti-gauche</i>	<i>anti</i>	<i>anti</i>	<i>anti</i>

^a relativ zum entsprechenden mit CASSCF(4,4)/6-31G(d) optimierten pyramidalen Grundzustand (siehe Tab. 3.7)

^b CASSCF(12,11)/6-31G(d)-Energiedifferenz

^c Mittelwert

eine leicht getwistete und pyramidalisierte Geometrie, die meist dem LE-Zustand zugeordnet wurde, das globale Minimum der angeregten Singulettzustände, und die TICT-Struktur stellt einen Übergangszustand dar. Auch Normalkoordinatenanalysen wurden mit diesen [37, 44, 164, 165, 212, 213, 215, 216] und einem semiempirischen Verfahren [159] durchgeführt.

Das meistuntersuchte Molekül ist erwartungsgemäß DMABN [23, 34–39, 42–45, 47, 103, 119, 123, 151, 155, 164, 198, 212, 213, 215, 216, 225, 240, 246, 254–275] als Prototyp dual fluoreszierender Substanzen; seine in dieser Arbeit ebenfalls betrachteten Abkömmlinge ABN [34, 35, 42–44, 159, 164, 165, 212, 213, 225, 256, 258, 261, 269, 275] und DMABE [47, 48] wurden seltener berücksichtigt. Es gibt auch eine Reihe von Studien zu anderen Derivaten derartiger Donor-Akzeptor-Verbindungen, auf die hier jedoch nicht weiter eingegangen werden kann; ein Beispiel für eine Untersuchung auf ähnlichem quantenchemischen Niveau wie die vorliegende Arbeit ist Ref. 276. Die meisten der bisherigen Veröffentlichungen unterstützen das TICT-Modell für DMABN

[23, 36–39, 42–45, 119, 151, 198, 212, 213, 216, 240, 246, 254, 255, 257–260, 263–267, 269, 270, 274, 275]. Einen Überblick über die Ergebnisse ausgewählter semiempirischer, *ab initio*- und Dichtefunktionalrechnungen an Anfang und Ende des TICT-Reaktionspfades für ABN und DMABE sowie DMABN geben Tab. 3.10, 3.11, 3.12 und 3.13 (für Definitionen der verwendeten Kenngrößen siehe Kap. 6.3). In dieser und den folgenden Tabellen sind die Studien grob nach Art, Aufwand und Genauigkeit der Methodik sowie dem Erscheinungsdatum sortiert.

Dabei findet man für DMABN einen Energieanstieg der S_0 - und häufig eine Kreuzung der L_b - und L_a -Potentialkurven. Während die Dipolmomente von S_0 und L_b moderat sind und mit der Torsion der Dimethylaminogruppe abnehmen, liegt die Polarität des L_a -Zustands in der Regel höher und steigt an. Die Oszillatorstärke des L_b -Zustands ist insgesamt gering, diejenige des L_a -Zustands bei planarer Geometrie groß und bei vollständig getwisteter Geometrie null. Allerdings sind die Ergebnisse verschiedener Methoden sehr uneinheitlich und hängen wohl auch von der Herkunft der Geometrien ab; einige Studien weichen sogar vollkommen von diesem Bild ab [35, 225, 260]. Die Qualität der einzelnen Rechnungen läßt sich jedoch ohne hochwertige Vergleichsdaten — wie sie diese Arbeit zu liefern versucht — nur schwer einschätzen; bei ABN zeigen sich selbst zwischen anerkannt guten quantenchemischen Methoden qualitative Unterschiede in den Energieprofilen. Für DMABE liegen insgesamt noch zu wenige Werte vor. Dazu kommt, daß sich die Identifikation der Zustände und die Interpretation der Ergebnisse oft stark zwischen den verschiedenen Veröffentlichungen unterscheiden und z. T. aus Symmetrie- und Analogiegründen zweifelhaft* sind. Auf eine detailliertere Darstellung wird deshalb an dieser Stelle verzichtet und auf die Originalveröffentlichungen verwiesen. Eine Diskussion ausgewählter Literaturdaten erfolgt im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit gewonnenen Resultaten in Kap. 7.

Im Gegensatz zum TICT- sind die Ergebnisse verschiedener Elektronenstrukturmethoden entlang der WICT- bzw. PICT- und RICT-Reaktionswege von DMABN im Vakuum erheblich einheitlicher. Üblicherweise findet man entlang der Pyramidalisierung der Dimethylaminogruppe nur geringe Änderungen der Eigenschaften von S_0 -, L_b - und L_a -Zustand — insbesondere keine Zustandskreuzung —, bis deren Energien bei starker Verzerrung der Geometrie deutlich ansteigen. Es tritt auch kein weiterer angeregter Singulettzustand auf, dessen Energie soweit absinkt oder Dipolmoment soweit ansteigt, daß er für die duale Fluoreszenz in polarer Lösung eine Rolle spielen könnte. Dies stellt die WICT- und PICT-Modelle für den intramolekularen Ladungstransfer in Frage [36, 38, 39, 42, 45, 240, 275]. Neben den das RICT-Modell vorschlagenden Originalveröffentlichungen [34, 47, 48] lokalisierten inzwischen auch weitere Arbeiten [38, 44, 212, 213, 246] das entsprechende lokale Energieminimum der angeregten Singulettzustände mit abgewinkelter, gestreckter Nitrilgruppe, hohem Dipolmoment und niedriger Oszillatorstärke. Einen Überblick über die bisherigen Ergebnisse für DMABN und DMABE gibt Tab. 3.14. Da das TICT-Minimum in DMABN jedoch als stabiler berechnet wurde, gab man üblicherweise diesem Mechanismus den Vorzug.

*Zur Auflistung der Literaturdaten in den Tabellen mußte teilweise bereits eine neue Einordnung auf Grundlage der Erkenntnisse aus der vorliegenden Arbeit vorgenommen werden.

Tab. 3.10: Vergleich unterschiedlicher quantenchemischer Methoden zur Berechnung des TICT-Prozesses von ABN und DMABE. Es ist jeweils $\delta = \beta = \gamma = 0^\circ$.

Molekül	Ref.	Methode	S_0			L_b			L_a					
			$\theta/^\circ$	E^\ddagger/eV	μ/D	$\Delta E/\text{eV}$	E^\ddagger/eV	μ/D	f	$\Delta E/\text{eV}$	E^\ddagger/eV	μ/D	f	E^*/eV
ABN	256	PPP ^a	0	5.72	4.38	8.0	0.02	4.66	14.4	0.77				
	35	CNDO/S-CIS// idealisierte Geometrie	0		4.28		0.014	4.97		0.285				
	225	CNDO/S-CIS// idealisierte Geometrie	0	5.84	4.51	5.96	0.02	4.83	8.64	0.45				
	42	CASPT2(10,9)/ANO-S[3s2p1d/2s]// CASCF(10,9)/ANO-S[3s2p1d/2s] ^{b,c,d}	0	6.89	4.01	6.70	0.004	4.44	12.42	0.361				
	34	CASCF(12,11)/DZP ^e // HF/3-21G ^b	0	6.19	4.84	6.06	0.014	6.34	12.25	0.381				
		CASPT2(12,11)/DZP// HF/3-21G ^b	0		4.26			4.98						
	43	STEOM-CCSD/cc-pVDZ// DFT-B3LYP/cc-pVDZ ^b	0	6.81	4.27	7.61	0.019	5.13	11.61	0.551				
	43	DFT/SCF: ^s // DFT-B3LYP/cc-pVDZ ^b	0	7.2	4.3	8.4	0.03	5.0	12.8	0.53				
	275	DFT/MRCI-BHLYP/VTZP// DFT-B3LYP/VTZP ^b	0	7.11	4.45	7.52	0.028	4.92	11.37	0.564				
DMABE	47, 48	CASCF(12,11)/DZP ^e // HF/3-21G ^b ; CIS/3-21G ^f	0	2.65	4.81	2.90	0.020	6.14	9.50	0.517				
		CASPT2(12,11)/DZP// HF/3-21G ^b ; CIS/3-21G ^f	90 ^h	1.59	4.66	1.45	1.46	4.32	-0.23	10.58	0.0	1.10		
			0		4.07			4.56						
			90 ^h	0.88	4.34	1.15		3.58	-0.09	0.39				

^a keine Angaben zur Geometrie

^b für den Grundzustand

^c unrelaxierte Torston

^d auch für Dipolmomente und Übergangsdipolmomente

^e für die Energiedifferenzen in den Oszillatorstärken CASPT2(12,11)/DZP

^f für die angeregten Zustände

^g keine Angaben zu Austausch-Korrelationsfunktional und Basissatz

^h im L_a -Zustand optimiert

Tab. 3.11: Vergleich unterschiedlicher semiempirischer Methoden zur Berechnung des TICT-Prozesses von DMABN. Falls nicht anders anmerkt, ist jeweils $\delta = \beta = \gamma = 0^\circ$.

Methode	S_0			L_b			L_a						
	$\theta /$ $^\circ$	$E^\ddagger /$ eV	$\mu /$ D	$E^\ddagger /$ eV	$\mu /$ D	f	$\Delta E /$ eV	$E^\ddagger /$ eV	$\mu /$ D	f	$E^* /$ eV		
256	PPP ^a	0	6.15	4.13	10.5	0.04	4.35		16.5	0.79			
35	CNDO/S-CIS//	0	4.21	4.28		0.019	4.82 ^b						
	idealisierte Geometrie	0					4.87 ^c			0.292 ^c			
225	CNDO/S-CIS//	90	3.52	4.48		0.001	4.71						
	idealisierte Geometrie	0	6.36	4.50	6.93	0.017	4.83		10.25	0.55			
246	INDO ^d , INDO/S-CIS ^e //	90	0.55	5.63	4.66	0.71	4.95	0.67	13.4	0	1.00		
	idealisierte Geometrie	0	5.95	4.08		8.7			16.4				
263	INDO ^d , INDO-CIS(10,10) ^e //	90	0.60	4.74			4.03						
	idealisierte Geometrie	0	6.06	4.40	8.99	0.060	4.63		8.35	0.335			
264	CS-INDO-CIPSI//	90	4.56	4.85	5.41	0.001	4.20		14.00	0			
	idealisierte Geometrie	0	5.70	4.09	9.54		4.42		8.54		0.30		
267	CS-INDO-CIPSI//	90	0.48	4.71	4.78	1.17	3.91	-0.03	14.19				
	idealisierte Geometrie	0	5.5	4.05	8.2	0.039	4.56		10.0	0.523			
119	CASSCF(10,9)/ANO-S[3s2p1d/2s] ^{d,f}	90	0.40	4.5	4.58	0.92	4.2	0.004	4.09	-0.08	14.5	0	0.43
	AM1-CIS(16,16) ^e //	0 ^g	5.70	3.66		7.69			14.10		-0.09		
36, 269	AM1-CISD(10,10) ^e //	90 ^h	0.29	3.94			3.28						
	AM1 ^d	90 ^h	5.22	3.56	6.57	0.012	3.99	0.60	9.68	0.336			
	AM1 ^d	90 ^h	3.48	4.12	3.51	0.001	4.48		13.91	0.000		1.03	

^a keine Angaben zur Geometrie^b 1A₂-Zustand^c 2A₁-Zustand^d für den Grundzustand^e für die angeregten Zustände^f unrelaxierte Torsion^g keine Angaben zur Pyramidalisierung^h pyramidale Dimethylamino-Gruppe

Tab. 3.12: Vergleich unterschiedlicher einfacher *ab initio*- und Dichtefunktionalmethoden zur Berechnung des TICT-Prozesses von DMABN. Falls nicht anders angemerkt, ist jeweils $\delta = \beta = \gamma = 0^\circ$.

Ref.	Methode	S_0			L_b			L_a			$E^*/$ eV	
		$\theta/$ °	$E^\ddagger/$ eV	$\mu/$ D	$\Delta E/$ eV	$E^\ddagger/$ eV	$\mu/$ D	f	$\Delta E/$ eV	$E^\ddagger/$ eV		$\mu/$ D
37, 216	HF/6-31G(d,p) ^a , CIS/6-31G(d,p) ^b	0 ^c 90 ^{d,e}	7.3 1.37	7.3 6.21	5.88 5.77	1.26 1.26	0.034 0.023	5.82 4.77 ^f 5.42 ^g	0.31 ^f 0.96 ^g	12.38 ^f 5.78 ^g	0.006 ^f 0.368 ^g	0.26 ^f 0.91 ^g
	HF/6-311++G(2d,p) ^a , CIS/6-311++G(2d,p) ^b	0 ^c 90 ^{d,e}	8.76 1.40	8.76 1.40	5.58 5.58	1.40 1.40	0.043 0.018	5.59 4.65 ^f 5.24 ^g	0.46 ^f 1.05 ^g	12.49 ^f 0.358 ^g	0.363 0.007 ^f 0.358 ^g	0.46 ^f 1.06 ^g 1.06 ^g
45	CISDT/MIN14// HF/STO-3G ^{a,h}	0 90	5.4 4.2	6.4 4.2	5.44 5.60	0.42 0.42	6.4 4.2	5.99 6.57 ^g 6.79 ^f	0.84 ^g 1.06 ^f	5.0 ^g 15.5 ^f	1.39 ^g 1.61 ^f	
39	CIPSI/6-31G(d)// DFT-B3LYP/6-31G(d) ^a , CIS/6-31G(d) ^b	0 0 ⁱ 90 ^d	7.73	7.73	4.29 4.24		9.79 0.082	4.78		13.61	0.786	
38	DFT/SCI-B3LYP/VDZP ^b // DFT-B3LYP/VDZP ^{a,h}	0 90	7.9 5.5	11.49 18.5 ^j	4.05 4.39 ^j	0.97 ^j	0.027 0.000 ^j	4.56 3.44	15.98 -0.49	0.658 19.3	0.000 0.000	0.02
275	DFT/MRCI-BHLYP/VTZP// DFT-B3LYP/VTZP ^a	0 90	7.71 5.05	9.08 5.16	4.36 4.78	0.84 0.84	0.039 0.006	4.66 4.03	-0.20	13.19 17.30	0.685 0.000	0.09

^a für den Grundzustand

^b für die angeregten Zustände

^c pyramidale Dimethylaminogruppe

^d im L_a -Zustand optimiert

^e abgewinkelte Dimethylaminogruppe

^f 1A₂- oder analoger Zustand

^g 2A₁- oder analoger Zustand

^h unrelaxierte Torsion

ⁱ im L_b -Zustand optimiert

^j 1B₁- oder analoger Zustand

^k 1B₂- oder analoger Zustand

Tab. 3.13: Vergleich unterschiedlicher aufwendiger *ab initio*-Methoden zur Berechnung des TICT-Prozesses von DMABN. Es ist jeweils $\delta = \beta = \gamma = 0^\circ$.

Methode	Eigenschaften// Geometrie	$\theta/^\circ$	S_0			L_b			L_a				
			$E^\ddagger/$ eV	$\mu/$ D	$\Delta E/$ eV	$E^\ddagger/$ eV	$\mu/$ D	f	$\Delta E/$ eV	$E^\ddagger/$ eV	$\mu/$ D	f	$E^*/$ eV
42	CASPT2(10,9)/ANO-S[3s2p1d/2s]//	0	7.36	4.05	4.41	7.58	0.010	4.41	13.79	0.416			
	CASSCF(10,9)/ANO-S[3s2p1d/2s] ^{a,b,c}	90	0.45	5.75	3.94	0.95	5.70	0.003	3.94	-0.02	15.61	0.000	0.34
34, 47	CASSCF(12,11)/DZP ^d //	0	6.62	4.85	6.01	6.88	0.017	6.01	13.68	0.349			
	HF/3-21G ^a , CIS/3-21G ^e	90 ^f	1.83	5.63	4.70	1.68	5.32	0.002	4.09	-0.09	14.67	0.0	1.07
	CASPT2(12,11)/DZP//	0		4.13	4.51								
	HF/3-21G ^a , CIS/3-21G ^e	90 ^f	0.85	4.39	3.37	1.10			3.37	-0.30			0.09
272	MIR-MP2/cc-pVDZ//	0		4.01	4.49				4.49				
	MP2/cc-pVDZ ^a												
	MIR-MP3/cc-pVDZ//	0		4.89	5.30				5.30				
	MP2/cc-pVDZ ^a												
43	MIR-MP4(SD)/cc-pVDZ//	0		4.49	4.67				4.67				
	MP2/cc-pVDZ ^a												
	STEOM-CCSD/cc-pVDZ//	0		7.50	4.73				4.73				
DFT-B3LYP/cc-pVDZ ^a	90	0.44	5.19	3.99	0.84	5.41	0.003	3.99	-0.28	16.28	0.000	0.29	

^a für den Grundzustand^b unrelaxierte Torsion^c auch für Dipolmomente und Übergangsdipolmomente^d für die Energiedifferenzen in den Oszillatorstärken CASPT2(12,11)/DZP^e für die angeregten Zustände^f im L_a -Zustand optimiert

Tab. 3.14: Vergleich unterschiedlicher quantenchemischer Methoden zur Berechnung des RICT-Zustands von DMABN. Es ist jeweils $\theta = \delta = \beta = 0^\circ$.

Molekül	Ref.	Methode Eigenschaften// Geometrie	$d/$ Å	$\gamma/$ °	S_3			
					$E^{\text{rel}}/$ eV	$\Delta E/$ eV	$\mu/$ D	f
DMABN	246	INDO ^a , INDO/S-CIS ^b // idealisierte Geometrie	1.28 ^c	57 ^c	4.60	2.75	9.2	
	44	CASSCF(12,11)/6-31G(d)// CASSCF(4,4)/6-31G(d)	1.249	54.6	5.39	4.7	16	
	34, 47	CASSCF(12,11)/DZP ^d // CIS/3-21G	1.298	53.6	6.01	4.49	16.42	0.001
		CASPT2(12,11)/DZP// CIS/3-21G	1.298	53.6	4.50	3.33		
38	DFT/SCI-B3LYP/VDZP ^b // DFT-B3LYP/VDZP ^a	1.283 ^c	50 ^c	4.67	3.24	≈ 17		
DMABE	47, 48	CASSCF(12,11)/DZP ^d // CIS/3-21G	1.354	50.3	5.04	3.76	8.68	0.004
		CASPT2(12,11)/DZP// CIS/3-21G	1.354	50.3	3.67	2.61		

^a für den Grundzustand^b für den angeregten Zustand^c abgeschätzt^d für die Energiedifferenzen in den Oszillatorstärken CASPT2(12,11)/DZP

3.4.2 Rechnungen im Lösungsmittel

Da die duale Fluoreszenz von DMABN erst in polarer Lösung auftritt, versuchten viele theoretische Studien auch die Solvenseffekte auf den photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer zu berücksichtigen. Eine Übersicht über die verschiedenen dafür zur Verfügung stehenden Methoden findet sich in Kap. 9.2. Die meisten Untersuchungen verwendeten eine Kombination von quantenchemischen Rechnungen mit einer Beschreibung des Lösungsmittels als dielektrisches Kontinuum. In der Mehrzahl wurden dazu die nicht selbstkonsistenten Reaktionsfeldgleichungen von Onsager für den Grund- und Amos und Burrows für die angeregten Zustände [119, 260, 263, 264, 274] oder virtuelle Punktladungs- bzw. „Solvaton“-Modelle [240, 264] auf semiempirische [119, 240, 260, 263, 264] oder Dichtefunktionalrechnungen [274] angewendet. Erst in den letzten Jahren entwickelte man auch *self-consistent reaction field* (SCRF)-Methoden zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände. Diese wurden mit semiempirischen [36, 265, 266, 269] und einfachen *ab initio*- [37, 216] Methoden kombiniert; inzwischen wurden aber auch Implementierungen für CASSCF und CASPT2 [271] und — im Rahmen des *polarizable continuum model* (PCM) — für TDDFT und CIPSI [39, 270] publiziert. Bei letzteren war sogar eine Geometrieoptimierung der angeregten Zustände mit der CIS-Näherung im Medium möglich.

Von Ausnahmen abgesehen, in denen auch der WICT-Reaktionspfad betrachtet wurde [36, 39, 240], untersuchte man mit den dielektrischen Kontinuumsmodellen bisher nur den TICT-Mechanismus in Lösung. Tab. 3.15 und 3.16 stellen die Einzelheiten und Ergebnisse der semiempirischen und *ab initio*- bzw. Dichtefunktionalstudien für DMABN in hier interessierenden Solvenzien wie Kohlenwasserstoffen, MeCN und MeOH zusammen. Die unpolaren Lösungsmittel üben einen geringen, aber nicht verschwindenden Effekt auf die Potentialkurven und Übergangsenergien aus, der aber erheblich kleiner als bei den beiden polaren Lösungsmitteln ist. In der Regel können die qualitativ aus den Dipolmomenten im Vakuum zu erwartende starke Stabilisierung des L_a - und weniger starke des L_b -Zustands nachvollzogen werden, die — dort, wo dies unterschieden wird — bei der Franck-Condonartigen Absorption schwächer als bei der Fluoreszenz aus dem Gleichgewicht ausfällt. In der Regel wird beim Übergang von unpolaren auf polare Medien das globale Minimum des niedrigsten elektronisch angeregten Singulettzustands vom L_b -Zustand nahe der planaren Geometrie zum L_a -Zustand bei vollständig gewisteter Geometrie verschoben. Damit wird das TICT-Modell weiter unterstützt [36, 37, 39, 119, 216, 240, 260, 263–266, 269, 270, 274]. Die quantitativen Werte für Stabilisierung und Energiedifferenzen hängen aber nicht mehr nur von der Elektronenstruktur-, sondern in nicht zu vernachlässigender Weise auch von der Reaktionsfeldmethode ab. Für weitere Einzelheiten wird auf die Diskussion im Zusammenhang mit den eigenen Daten in Kap. 12 und die Originalveröffentlichungen verwiesen.

Die bisher genannten Studien betrachteten nur die statische Korrektur der quantenchemischen Energieprofile und Übergangsenergien von DMABN durch die Lösungsmittelleffekte. Andere kombinierten den dielektrischen Kontinuumsansatz für das Solvens mit dynamischen Modellen. Dazu wurden zweidimensionale Potentialflächen für den ersten angeregten Singulettzustand über der Torsions- und einer kollektiven Solvatationskoordinate entworfen. Nordio, Polimeno *et al.* [40, 277–282] sowie Schenter und Duke [283] führten auf diesen stochastische Diffusionsrechnungen aus. Die intramolekularen Potentialfunktionen der verschiedenen elektronischen Zustände wurden dazu aus Elektronenstrukturrechnungen, die Dipolmomente des Solute sowie die dielektrischen Eigenschaften, Viskositäten usw. der Lösungsmittel dem Experiment entnommen. Sie konnten damit den zeitabhängigen Stokes-Shift und die beobachtete Vorgänger-Nachfolger-Kinetik der LE- und CT-Zustände sowie das Entstehen der dualen Fluoreszenz in den statischen Spektren für unterschiedliche Solvenzien nachvollziehen und lieferten so weitere Argumente für das TICT-Modell. Kim, Hynes *et al.* [41, 284, 285] berechneten hingegen die zweidimensionalen Potentialflächen mit Hilfe eines Zweizustands-*valence bond*-Ansatzes für DMABN unter Einfluß verschiedener Kontinuumslösungsmittel; ihre Ausgangsdaten gewannen sie auf ähnliche Weise wie oben. Für jedes Solvens wurden auf diesen Reaktionswege und über verschiedene theoretische Modelle Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Man stellte eine deutliche Kopplung von Torsions- und Solvatationskoordinate fest, wobei in MeCN der Twist entscheidend ist, während in MeOH die Lösungsmittelrelaxation an Bedeutung gewinnt. Die Aktivierungsenergien zeigen eine starke Abhängigkeit von der Solvenspolarität; die erhaltenen Reaktionszeiten decken sich wiederum gut mit den Messungen.

Supermolekulare Rechnungen von DMABN und verwandten Substanzen mit wenigen expliziten Lösungsmittelmolekülen gibt es bislang nur wenige. Auch verwendeten sie nur

Tab. 3.15: Vergleich unterschiedlicher semiempirischer Methoden mit dielektrischen Kontinuumsmodellen zur Berechnung der dualen Fluoreszenz von DMABN. a ist der Radius des kugelförmigen Hohlraums und R_{eff} der effektive Radius um die einzelnen Atome. Es ist jeweils $\delta = \beta = \gamma = 0^\circ$.

Ref.	Methoden		Energiedifferenz $\Delta U/\text{eV}$					
	Energie// Geometrie	Reaktionsfeld Hohlraum	Solvens	L_b 0^a	L_a 0^a	L_b 0^a	L_a 90^a	
263	INDO ^b , INDO-CIS(10,10) ^c // idealisierte Geometrie	Onsager ^b , Amos/Burrows ^c $a = 3.80 \text{ \AA}$	CHex MeCN	4.3 4.0	4.6 4.3	4.3 4.0	3.7 3.1	
260	CNDO/S-CIS(16,16) ^c // MNDO ^b	Onsager ^b , Amos/Burrows ^c $a = 4.64 \text{ \AA}$						
264	CS-INDO-CIPSI// idealisierte Geometrie	Onsager ^b , Amos/Burrows ^c $a = 3.80 \text{ \AA}$	CHex MeCN	3.92 3.93		3.92 3.93	2.75	
265, 266	INDO/S-CIS// INDO/1 ^b , INDO/1-ROHF ^c	virtuelle Ladungen $R_{\text{eff}} = 1.06\text{-}2.12 \text{ \AA}$ SCRF $a = 3.87 \text{ \AA}$	CHex MeCN CHex MeCN	4.10-4.18 4.10-4.25	4.09-4.27 3.91-4.18	4.10-4.18 4.10-4.25 3.79-3.92 3.52-3.73	2.48-3.24 2.84-3.20 1.22-2.41	
240	AMI ^b , AMI-CASSCF(6,5) ^c	virtuelle Ladungen $R_{\text{eff}} = 1.85 \text{ \AA}$	CHex MeCN			3.62 3.52	3.15 2.57	
119	AMI-CIS(16,16) ^c // AMI ^b	Onsager ^b , Amos/Burrows ^c $a = 4.35 \text{ \AA}$	MeCN	3.53			1.94 ^d	
36, 269	AMI-CISD(10,10) ^c // AMI ^b	SCRF Polyeder	<i>n</i> Hex MeCN MeOH	3.58 3.60	3.64 3.43	3.57 3.30 3.28	3.37 2.56 2.56	

^a Twistwinkel $\theta/^\circ$

^b für den Grundzustand

^c für die angeregten Zustände

^d Energiedifferenz zwischen adiabatischen Zuständen

Tab. 3.16: Vergleich unterschiedlicher *ab initio*- und Dichtefunktionalmethoden mit dielektrischen Kontinuummodellen zur Berechnung der dualen Fluoreszenz von DMABN. *a* ist der Radius des kugelförmigen Hohlraums. Falls nicht anders angemerkt, ist jeweils $\delta = \beta = \gamma = 0^\circ$.

Ref.	Energie// Geometrie	Methoden	Reaktionfeld Hohlraum	Solvens	Energiedifferenz $\Delta U/eV$			
					Absorption		Fluoreszenz	
					L_b 0^a	L_a 0^a	L_b 0^a	L_a 90^a
251	MP2/6-31G(d) ^b // HF/6-31G(d) ^b	SCRF						
37, 216	HF/6-31G(d,p) ^b , CIS/6-31G(d,p) ^c	SCRF		CHex MeCN			5.52 ^{d,e} 5.48 ^{d,e}	5.99 ^{d,f} 5.67 ^{d,f}
39	CIPSI/6-31G(d)// DFT-B3LYP/6-31G(d) ^{b,s} , CIS/6-31G(d) ^{c,s}	PCM-IEF Radien um C und N		CHex MeCN	4.00 4.00	4.32 4.10	4.00 3.87	3.44 2.50
271	CASPT2(10,9)/ANO-S[3s2p1d/2s]// CASSCF(10,9)/ANO-S[3s2p1d/2s] ^b	SCRF $a = 3.57^h$ -3.76 ⁱ Å		CHex MeCN		4.38 4.31		
270	TDDFT-B3LYP/6-31G(d) ^c // DFT-B3LYP/6-31G(d) ^{b,s} , CIS/6-31G(d) ^{c,s}	PCM-IEF Radien um C und N						
274	DFT/MRCL-BHLYP/VTZP// DFT-B3LYP/VTZP ^b	Onsager ^b , Amos/Burrows ^c $a = 4.33$ Å						

^a Twistwinkel $\theta/^\circ$

^b für den Grundzustand

^c für die angeregten Zustände

^d Energiedifferenz zwischen adiabatischen Zuständen

^e $\theta = 25^\circ$, $\delta = 19^\circ$

^f verzerrte Geometrie

^g im Lösungsmittel optimiert

^h für MeCN

ⁱ für CHex

einfache molekularmechanische [171, 223, 268, 286] bzw. semiempirische [156, 223, 225, 268] Verfahren oder ein an *ab initio*-CISDT-Ergebnisse gefittetes Kraftfeld [45, 287]. Zweck war es vielfach, Geometrien und Solvensshifts entsprechender Cluster in Molekularstrahlexperimenten (siehe Kap. 3.2.1) abzuschätzen; es ist daher nicht zu erwarten, daß die langreichweitigen Einflüsse des Volumens einer Lösung wiedergegeben werden. Die Studien zeigen aber, daß je nach Art, Anzahl und Anordnung der Lösungsmittelteilchen die Übergangsenergien zwischen S_0 - und LE-Zustand sowohl nach Rot als auch nach Blau verschoben sein können und daß bei DMABN ein einzelnes polares Solvensmolekül den TICT-Zustand noch nicht ausreichend stabilisiert.

Die bisher einzigen Computersimulationen von DMABN in Lösung gehen auf Kato *et al.* [45, 46] zurück. Sie führten zunächst *ab initio*-CISDT-Rechnungen entlang der Twist- und Waggingkoordinaten der Dimethylaminogruppe im Vakuum durch (siehe Kap. 3.4.1). An deren Ergebnisse paßten sie ein Kraftfeld für die verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN an, wobei der L_a -Zustand als Superposition von drei diabatischen Zuständen beschrieben wurde (siehe auch Kap. 9.2.3). Mit diesem wurden schließlich Monte-Carlo (MC)-Simulationen in Wasser [45], die vor allem statische, und MD- und stochastische Simulationen in MeOH [46], die vor allem dynamische Informationen lieferten, unternommen. Dabei wurde ebenfalls eine kollektive Solvationskoordinate definiert (s. o.). Mit Ausnahme der jeweils auftretenden Stabilisierung des L_a -Zustands bei vollständig verdrillter Geometrie sind die Ergebnisse der beiden Studien uneinheitlich; dies betrifft etwa, inwieweit die Lösungsmittelrelaxation parabelförmig ist, wie stark Torsions- und Solvationskoordinate gekoppelt sind und welche der Koordinaten die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Auf einzelne der Resultate wird in Kap. 12 näher Bezug genommen. Insgesamt wird jedoch das TICT-Modell gestützt.

Teil III

Quantenchemische Berechnungen

4 Motivation

4.1 Fragestellung

Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, den Grundzustand und insbesondere die elektronischen angeregten Zustände von DMABN und seinen Derivaten im Vakuum mit Hilfe quantenchemischer Methoden möglichst genau zu erfassen. Darauf aufbauend sollen die Veränderungen ihrer Eigenschaften entlang der verschiedenen in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionswege (siehe Kap. 3.3.2) verfolgt werden. Die duale Fluoreszenz von DMABN tritt zwar erst in polarer Lösung auf, es ist jedoch zu hoffen, daß man bereits aufgrund der Ergebnisse für die isolierten Moleküle erste Rückschlüsse auf mehr und weniger wahrscheinliche Mechanismen für den photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer ziehen kann. Hierzu sind vor allem die Lagen und Formen der Energieprofile der einzelnen Zustände interessant. Lösungsmittelleffekte lassen sich zunächst grob über die Dipolmomente abschätzen; eine eingehendere Behandlung erfolgt in Teil IV.

Als erstes muß eine geeignete Methodik für die Berechnungen ausgewählt werden. Unter quantenchemischen Verfahren versteht man üblicherweise die verschiedenen Lösungsansätze für die elektronische Schrödinger-Gleichung, die entsprechend Kap. 5.2.1 aus der Trennung von Kern- und Elektronenbewegung durch die Born-Oppenheimer-Näherung folgt. Da sie nur für Eielektronensysteme exakt gelöst werden kann, ist man bei polyatomaren Molekülen auf Approximationen angewiesen. Diese beruhen in der Regel auf Entwicklungen der Wellenfunktion zunächst in Molekülorbitale (MOs), d. h. Elektronenkonfigurationen (siehe Kap. 5.2.2), die als einzelne oder spinadaptiert linearkombinierte Determinanten dargestellt werden, sowie weiter in Atomorbitale (AOs), d. h. Basissätze (siehe Kap. 5.2.3).

Inzwischen stehen zahlreiche derartige „Elektronenstrukturmethoden“ zur Verfügung; da eine umfassende Darstellung hier nicht möglich ist, sei für Details z. B. auf Ref. 11–15, 288–293 verwiesen. Eine grobe Charakterisierung kann man anhand der einfließenden Näherungen vornehmen: *Ab initio*-Verfahren lösen die elektronische Schrödinger-Gleichung ausschließlich mit Hilfe mathematischer Werkzeuge — lassen sich also systematisch verbessern — und bauen zumeist auf dem HF-Formalismus aus Kap. 5.3.1 auf; einzig der Basissatz könnte dann noch empirisch für die Atome gefittete Größen enthalten. Die Qualität von *ab initio*-Ergebnissen hängt oft stark von der für ein bestimmtes Problem eingesetzten Methode und dem Basissatz ab; sie vermögen aber im Prinzip sehr gute Genauigkeiten zu erreichen. Allerdings sind derartige Rechnungen bei hochwertigen Verfahren und großen Molekülen oft extrem rechenzeitintensiv, da sie mit teilweise hohen Potenzen der

Basissatzgröße skalieren*. Semiempirische Methoden beschränken sich daher auf die chemisch wichtigen Valenzelektronen und führen zudem in den Integralen über die AOs Näherungen ein; diese werden durch empirische, in der Regel atomare oder bindungsbezogene Parameter wieder ausgeglichen. Bei geeigneter Parametrisierung liefern sie gelegentlich Resultate, die sogar *ab initio*-Rechnungen übertreffen, können jedoch in anderen Fällen vollkommen versagen. Die Dichtefunktionaltheorie beruht im Gegensatz zu den beiden vorherigen Ansätzen im wesentlichen auf Ausdrücken für die Elektronendichte statt für die Wellenfunktion. Ihr Aufwand liegt zwischen dem der *ab initio*- und der semiempirischen Verfahren. Durch die eingehenden Austausch-Korrelationsfunktionale ist auch hier eine Parametrisierung erforderlich, die aber allgemeiner Natur ist. In der Regel bestimmen diese und der Basissatz die Güte der Ergebnisse; diejenige aufwendiger *ab initio*-Rechnungen wird jedoch meist nicht erreicht.

Eine weitere, vor allem bei *ab initio*-Verfahren[†] verwendete Unterteilung bezieht sich auf die Art der mathematischen Ableitung: Variationelle Ansätze beruhen auf dem Ritzschen Variationsprinzip und verändern die Wellenfunktion unter Minimierung der Energie, so daß sie immer obere Schranken der wahren Energien liefern. Störungstheoretische Strategien folgen der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie und betrachten „kleine“ Störungen zu bekannten Problemen, wobei sie die exakten Energien sowohl unter- als auch überschätzen können. Es gibt auch noch andere Vorgehensweisen; hierzu ist etwa der exponentielle Ansatz für die Wellenfunktion in der Coupled Cluster-Theorie zu zählen. Ein weiteres Kriterium zur Beurteilung von *ab initio*-Verfahren ist ihre Größenkonsistenz bzw. -extensivität, also die Additivität ihrer Energieresultate; dies spielt aber bei den hier betrachteten Einzelmolekülen nur eine untergeordnete Rolle.

Das in der vorliegenden Arbeit wichtigste Merkmal quantenchemischer Methoden ist der von ihnen berücksichtigte Anteil der Elektronenkorrelation (siehe z. B. Ref. 294–296 und darin zitierte Veröffentlichungen). Im weiteren Sinn versteht man darunter den Unterschied zwischen einem wechselwirkenden und einem nichtwechselwirkenden Mehrelektronensystem: Aufgrund des Pauli-Prinzips (siehe Kap. 5.2.2) meiden sich Elektronen gleichen Spins, was zum sog. „Fermi-Loch“[‡] bzw. zur „Fermi-Korrelation“ führt. Aber auch unabhängig vom Spin stoßen sich die Elektronen durch ihre gleichnamig negative Ladung ab, so daß ein sog. „Coulomb-Loch“[§] bzw. „Coulomb-Korrelation“ entsteht. Die HF-Theorie in Kap. 5.3.1 erfaßt nur die Fermi-Korrelation, da sie einzig auf der antisymmetrischen Determinante für den Grundzustand beruht. Sie ist jedoch Ausgangspunkt der meisten weiterführenden Ansätze — die auch als „Post-HF-Verfahren“ bezeichnet werden — so daß man im engeren Sinn die Korrelationsenergie als Differenz

$$E^{\text{corr}} = E^{\text{exact}} - E^{\text{HF}} \quad (4.1)$$

*Es gibt jedoch inzwischen eine Reihe von sog. „*linear scaling*“-Ansätzen (siehe z. B. Ref. 12, 14, 15, 292).

[†]Semiempirische und Dichtefunktionalmethoden resultieren üblicherweise aus dem Variationsprinzip.

[‡]Die gemeinsame Aufenthaltswahrscheinlichkeit an einem Punkt ist hierbei exakt null.

[§]Am gleichen Ort erreicht die gemeinsame Elektronendichte ihren Minimalwert, der aber nicht notwendigerweise null ist.

zwischen der wahren Energie E^{exact} und der HF-Energie im Basissatzlimit E^{HF} definiert [297].

Die in der HF-Methode vernachlässigte Coulomb-Korrelation äußert sich vor allem in zwei Effekten: Zum einen kann die *restricted Hartree-Fock* (RHF)-Näherung*, die für Moleküle mit geschlossenen Schalen die MOs jeweils doppelt oder nicht besetzt (siehe Kap. 5.3.1), die Dissoziation einer kovalenten Bindung nicht richtig wiedergeben; sie erfaßt die heterolytische und die bei großen Atomdistanzen bestimmende homolytische Elektronenkonfiguration immer zu gleichen Anteilen. Solche und andere auf der Entartung oder beinahe-Entartung (*near degeneracy*) mehrerer Determinanten beruhende Elektronenkorrelation bezeichnet man als „statisch“ oder „nichtdynamisch“. Sie ist vor allem für nicht durch eine Valenzstruktur zu beschreibende Moleküle und elektronisch angeregte Zustände sowie entlang von Reaktionswegen von Bedeutung.

Zum anderen wechselwirkt im HF-Ansatz ein Elektron nur mit dem mittleren Feld (*mean field*) aller anderen Elektronen, wodurch ihre direkte Abstoßung bei kurzen Abständen vernachlässigt und die Elektronenverteilung zu kompakt wird. Dies führt z. B. zur Unterschätzung von Bindungslängen und zur Überschätzung von Schwingungsfrequenzen und Dipolmomenten an der Gleichgewichtsgeometrie. Da dieser Effekt aus der untereinander gekoppelten Bewegung der Elektronen resultiert, spricht man von „dynamischer“ Elektronenkorrelation. Auch die Abweichung der räumlichen Anordnung der Elektronen vom HF-Mittel ist damit in Verbindung zu bringen: Daß wenn ein Elektron näher, das andere weiter vom Kern entfernt ist, bezeichnet man als Abstands-, daß wenn sich ein Elektron auf der einen Seite, das andere Elektron bevorzugt auf der anderen Seite aufhält, als Winkelkorrelation.

Die Unterteilung der Korrelationseffekte läßt sich nicht scharf treffen, auch wenn es Versuche gibt, etwa die nichtdynamischen und dynamischen Anteile[†] zu definieren [294]. Entsprechend den verschiedenen Sichtweisen auf die Elektronenkorrelation gibt es eine Reihe unterschiedlicher Ansätze für Post-HF-Methoden. Um in dieser Arbeit eine geeignete Vorgehensweise auszuwählen, sind davon vor allem solche interessant, mit denen die Eigenschaften elektronisch angeregter Moleküle berechnet werden können. Deshalb gibt das nachfolgende Kapitel einen Überblick mit dem Fokus auf Verfahren für angeregte Zustände; für eingehendere Betrachtungen kann man die oben genannte Literatur konsultieren.

4.2 Methodenübersicht

Ein Großteil der Post-HF-Methoden beruht auf der expliziten Entwicklung des betrachteten elektronischen Zustands in eine Reihe von Elektronenkonfigurationen. Dies erfaßt je nach ihrer Art, Zusammenstellung und Gewichtung sowohl statische als auch

*Die *unrestricted Hartree-Fock* (UHF)-Variante, die Elektronen mit unterschiedlichem Spin getrennt behandelt, dissoziiert zwar zur richtigen Energie, die erzeugte Wellenfunktion ist aber mit Termen höherer Multiplizität kontaminiert.

[†]Der nichtdynamischen Elektronenkorrelation wird dort die Differenz zwischen CASSCF- und HF-Energien und der dynamischen der Rest der Korrelationsenergie zugeordnet.

dynamische* Korrelationseffekte. Dazu sind etwa die Konfigurationswechselwirkung (*configuration interaction*, CI)-, Multikonfigurations (*multiconfigurational self-consistent field*, MCSCF)-, Multireferenz-, MPn-störungstheoretischen (siehe Kap. 5.3.2) und Coupled Cluster-Verfahren zu rechnen. Andere Vorgehensweisen behandeln die Elektronenkorrelation eher implizit; zu ihnen gehören z. B. die Dichtefunktionaltheorie (siehe Kap. 5.3.3) und die semiempirischen Methoden. Da sie in der Regel von einer Elektronenkonfiguration — zumeist der des Grundzustands — ausgehen und diese durch eine Störung, das Austausch-Korrelationsfunktional oder die Parametrisierung korrigieren, berücksichtigen sie zunächst nur dynamische Korrelationseffekte. Zur Einbeziehung von statischer Korrelation können sie aber teilweise mit den oben genannten Entwicklungsverfahren kombiniert werden und umgekehrt.

Ist ein elektronisch angeregter Zustand der niedrigste Zustand seiner — sich vom Grundzustand unterscheidenden — Symmetrieklasse, kann man ihn im Prinzip analog zum Grundzustand z. B. mit dem HF-Ansatz behandeln. Dies ist jedoch meistens nicht der Fall. Außerdem werden angeregte Zustände häufig von offenschaligen Konfigurationen dominiert und lassen sich nur selten angemessen durch eine einzelne Determinante beschreiben (siehe vorheriges Kapitel). Schließlich liegen sie normalerweise energetisch eng beieinander, so daß sie stark miteinander wechselwirken, während der Grundzustand weiter entfernt ist. Deshalb ist ihre Berechnung nicht mit allen Verfahren sinnvoll, die im Grundzustand angewendet werden, und es müssen z. T. neue methodische Strategien entworfen werden. Von den vielfältigen für angeregte polyatomare Moleküle entwickelten Ansätzen werden hier diejenigen dargestellt, für die bereits Erfahrungen mit der Berechnung des photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfers von DMABN oder vergleichbarer Prozesse und Verbindungen bestehen. Von diesen ist zu erwarten, daß sie von der Durchführbarkeit, dem Aufwand und der Genauigkeit her für den Einsatz in der vorliegenden Arbeit in Frage kommen. Eine Übersicht über die verschiedenen Methoden gibt Abb. 4.1.

Ihr wichtigster Unterschied betrifft die Art, wie eine elektronische Anregung erreicht wird. Eine Möglichkeit ist die Propagation aus dem Grundzustand (siehe z. B. Ref. 292 und darin zitierte Veröffentlichungen), d. h. es wird nicht der angeregte Zustand als solcher, sondern der Prozeß der elektronischen Anregung betrachtet. Die Eigenschaften des angeregten Moleküls erhält man durch Vergleich mit dem Grundzustand, indem man etwa die entsprechende Übergangsenergie bestimmt und zur Grundzustandsenergie addiert. Diese Vorgehensweise eignet sich vor allem für quantenchemische Ansätze, mit denen normalerweise nur der Grundzustand zugänglich ist, also z. B. die HF-Methode, Dichtefunktionaltheorie und Coupled Cluster-Verfahren. Die einfachste Näherung ist die *random phase approximation* (RPA) im Rahmen der HF-Theorie, die äquivalent zu *time-dependent Hartree-Fock* (TDHF) ist. Diese Methode läßt sich wie das analoge TDDFT [299–305] über einen *linear response* auf ein zeitabhängiges elektrisches Feld herleiten (siehe Kap. 5.4.4). Ausgehend von den Coupled Cluster-Entwicklungen erhält man die wegen ihrer formalen Ähnlichkeit zu Bewegungsgleichungen als „*equation of motion*“ (EOM)-Coupled Cluster bezeichneten

*Die Elektronen haben durch eine große Anzahl von Determinanten mit jeweils relativ kleinem Gewicht sozusagen mehr „Bewegungsfreiheit“.

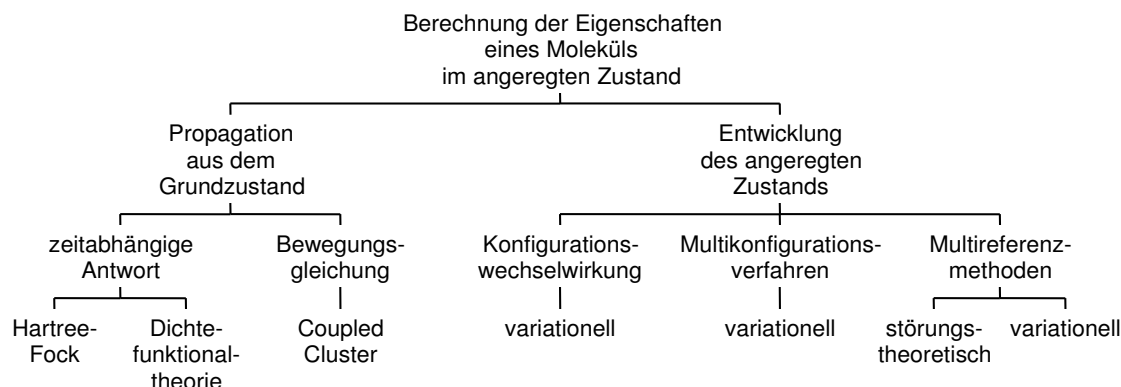


Abb. 4.1: Überblick über die Verfahren zur Berechnung der Eigenschaften eines Moleküls im angeregten Zustand (unter Verwendung von Ref. 298).

Verfahren, um die Wellenfunktion des Grundzustands in die eines angeregten Zustands zu verwandeln (siehe z. B. Ref. 9, 43, 100 und darin zitierte Veröffentlichungen); sie sind recht aufwendig. Effektiv erfassen die genannten Ansätze in erster Linie den Raum der einfach angeregten Determinanten, weshalb der untersuchte Zustand so darstellbar sein sollte, und ergänzen ihn um die methodeninherente dynamische Elektronenkorrelation. Ein weiterer Nachteil der Propagationsverfahren ist, daß sie eigentlich nur einen vertikalen Absorptionsprozeß beschreiben; die Berechnung von Fluoreszenzeigenschaften — wie hier erforderlich — bleibt daher fragwürdig. Dennoch gibt es für TDDFT erste Gradientenalgorithmien [306, 307], die die Geometrieoptimierung angeregter Zustände ermöglichen, zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit jedoch noch nicht allgemein verfügbar waren.

Die andere Möglichkeit umfaßt vor allem Methoden, in denen ein elektronisch angeregter Zustand in gleicher Weise wie der Grundzustand ausgedrückt werden kann. Dies geschieht üblicherweise durch Entwicklung in eine Reihe von Elektronenkonfigurationen; die angeregten Zustände sind dann als höhere Eigenwerte der resultierenden Matrixgleichungen zugänglich. Man differenziert grob zwischen CI-, MCSCF- und Multireferenzansätzen (siehe Abb. 4.1). Ihre Unterschiede seien am Beispiel der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten CIS-, CASSCF- und CASPT2-Verfahren erläutert, die gerade die drei verschiedenen Vorgehensweisen repräsentieren und in Abb. 4.2 visualisiert sind. CI gehört — wie etwa auch MPn und Coupled Cluster (s. o.) — zu den sog. „*single reference*“-Methoden: Die HF-Determinante des betrachteten Zustands wird mit allen Elektronenkonfigurationen linearkombiniert, die sich durch Einfach-, Zweifach-, Dreifachanregung usw. aus ihr erzeugen lassen (siehe Kap. 5.2.2); die elektronische Schrödinger-Gleichung löst man unter Festhalten der MO- und Variation der CI-Koeffizienten. So setzt CIS [55] die Wellenfunktion als Summe aller aus dem Grundzustand einfach angeregten Konfigurationen[†] an (siehe Kap. 5.4.1); es werden also nur angeregte Zustände betrachtet. Die CIS-Näherung ist

*Als Gegensatz zu den bereits erwähnten Multireferenzansätzen.

[†]Die Einbeziehung des Grundzustands selbst würde aufgrund des Brillouin-Theorems nur die HF-Lösung reproduzieren.

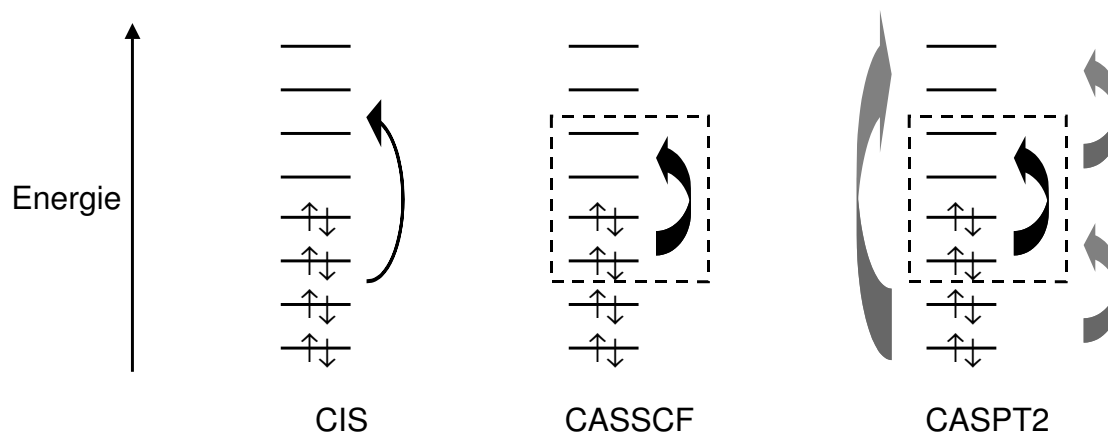


Abb. 4.2: Vergleich der CIS-, CASSCF- und CASPT2-Methoden zur Berechnung der Eigenschaften von angeregten Zuständen. Aktiver Raum innerhalb des gestrichelten Kastens.

konzeptionell einfach und aufgrund der überschaubaren Zahl von Determinanten leicht zu berechnen. Allerdings werden nur Zustände sinnvoll beschrieben, die im wesentlichen durch eine Einfachanregung charakterisiert sind. Außerdem erfaßt der relativ kleine Konfigurationsraum nur wenig Elektronenkorrelation, so daß man CIS als HF für angeregte Zustände ansehen kann. Für den CIS-Ansatz stehen analytische erste und zweite Ableitungen zur Verfügung [55, 308], so daß Geometrieoptimierungen und Frequenzanalysen möglich sind.

Die MCSCF-Verfahren selektieren die berücksichtigten Elektronenkonfigurationen nicht durch ihre Beziehung zum Grundzustand, sondern aufgrund ihrer chemischen Relevanz; die Gesamtwellenfunktion erhält man durch variationelle Optimierung der CI- und der MO-Koeffizienten. In der besonders häufig eingesetzten CASSCF-Methode (siehe Ref. 56, 57, 308, 309 und darin zitierte Veröffentlichungen) werden alle Determinanten verwendet, die sich entsprechend Abb. 4.2 mit den Orbitalen und Elektronen im sog. „aktiven Raum“ erzeugen lassen (siehe Kap. 5.4.2). Je nach Größe des aktiven Raums erfaßt man dadurch in erste Linie die statische Elektronenkorrelation. Auch mit CASSCF lassen sich analytische Geometrieoptimierungen und Frequenzanalysen durchführen [308, 310].

Die CI- und MCSCF-Ansätze sind nicht nur im *ab initio*-Bereich von Interesse. Da sie vor allem die in elektronisch angeregten Zuständen wichtigen *near degeneracy*-Effekte berücksichtigen, eignen sie sich auch als Grundlage für semiempirische Berechnungen, die dynamische Elektronenkorrelation beinhalten (s. o.). Dabei werden — neben den einfachen Hückel-, EHT- und PPP-Methoden — vor allem die spektroskopisch parametrisierten CNDO/S-, INDO/S- u. ä. Verfahren, aber auch moderne semiempirische Verfahren wie MNDO, AM1 und PM3, die eigentlich für den Grundzustand entwickelt wurden, eingesetzt (siehe z. B. Ref. 9, 100, 292, 293 und darin zitierte Veröffentlichungen). Eine interessante Variante der CIS-Methode stellt die DFT/SCI-Näherung von Grimme [311] dar. Diese ersetzt in den CI-Matrixelementen die HF- durch Kohn-Sham-Terme (siehe Kap. 5.3.3) und benötigt drei gefittete Skalierungsfaktoren zur Korrektur. Durch die Einbeziehung dynamischer Korrelationseffekte auf Dichtefunktionalbasis sind die Ergebnisse häufig deutlich

besser als bei CIS. Dieser empirische Ansatz führt überraschenderweise zu ähnlichen numerischen Ausdrücken wie beim TDDFT-Verfahren in Kap. 5.4.4.

Eine andere Möglichkeit, zusätzlich die dynamische Elektronenkorrelation zu erfassen, sind die Multireferenzmethoden, die vor allem auf *ab initio*-Niveau Bedeutung haben. Diese beziehen ausgehend von CI- oder MCSCF-Wellenfunktionen die wichtigsten dort nicht berücksichtigten Elektronenkonfigurationen entweder störungstheoretisch oder variationell in die Rechnung ein. Beispiele sind CIPSI (siehe z. B. Ref. 39, 267 und darin zitierte Veröffentlichungen) als Störungstheorie auf einer iterativ selektierten Referenz, CASPT2 [58, 59, 312–315] als störungstheoretische Korrektur zu CASSCF (siehe Abb. 4.2 und Kap. 5.4.3) und MRCI als variationelle Erweiterung* zu MCSCF-Wellenfunktionen. Besonders die beiden letzten Verfahren sind durch die Erfassung von statischen wie dynamischen Korrelationseffekten in der Regel recht genau, aufgrund der großen Anzahl berücksichtigter Determinanten jedoch zumeist sehr aufwendig. Einen Versuch, dies zu vereinfachen, stellt der kürzlich von Grimme und Waletzke entwickelte DFT/MRCI-Ansatz [273] dar. Ähnlich wie bei DFT/SCI (s. o.) werden in der MRCI-Matrix HF-Ausdrücke durch ihre Kohn-Sham-Entsprechungen ersetzt und — um die Doppelzählung von dynamischer Korrelation zu vermeiden — Coulomb- bzw. Austauschintegrale sowie Außerdiagonalelemente entsprechend empirisch skaliert. Die Ergebnisse reichen nach ersten Tests an die Qualität der *ab initio*-Ansätze heran.

4.3 Vorgehensweise

Ziel im Quantenchemieteil der vorliegenden Arbeit ist es, die zu untersuchenden Prozesse möglichst mit *ab initio*-Methoden zu beschreiben. Damit macht man sich unabhängig von Parametrisierungen, die in den bisher unerforschten Bereichen der Potentialflächen versagen könnten, und sollte so aussagekräftige und allgemeingültige Ergebnisse erlangen. Wie hier nur angedeutet werden konnte, steht für den elektronischen Grundzustand eine große Vielfalt derartiger Verfahren zur Verfügung, die sich in Aufwand und Genauigkeit stark unterscheiden. Bei den in dieser Arbeit betrachteten einfachen Konformationsänderungen der Verbindungen entlang von Minimumsenergiewegen (s. u.) ist nicht damit zu rechnen, daß *near degeneracy*-Effekte eine wichtige Rolle spielen. Einfache *ab initio*-Ansätze, evtl. unter Berücksichtigung der dynamischen Elektronenkorrelation, sollten also zur Beschreibung ausreichen. Deshalb wurden die Geometrien, Energien und übrigen Eigenschaften der Grundzustände von ABN, DMABN und DMABE mit den HF- und MP2-Methoden bestimmt. Zur Berechnung von Übergangsenergien waren allerdings auch Single-Point-Berechnungen mit den für die angeregten Zustände benutzten Verfahren bzw. ihren Grundzustandsentsprechungen[†] erforderlich.

Im Gegensatz dazu ist beim Studium der elektronisch angeregten Zustände — wie hier deutlich wurde — insbesondere die statische, aber auch die dynamische

*Es werden etwa alle Einfach- und Doppelanregungen aus dem Referenzraum berücksichtigt oder die Konfigurationen individuell ausgewählt.

[†]Dies sind etwa HF bei CIS und DFT bei TDDFT.

Elektronenkorrelation von Bedeutung. Leider stehen für Moleküle der untersuchten Größenordnung bisher keine *ab initio*-Methoden zur Verfügung, die beides beinhalten, und für die analytische Gradienten vorliegen. Da in dieser Arbeit jedoch vor allem Fluoreszenzphänomene von Interesse sind, die in der Regel aus dem internen Gleichgewicht erfolgen (siehe Kap. 2.3.1), war eine Geometrieoptimierung der angeregten Zustände erforderlich. Deshalb mußten ihre Potentialkurven und Eigenschaften in zwei Schritten berechnet werden: Zunächst wurden für die Verbindungen auf einfacherem *ab initio*-Niveau entlang der verschiedenen vorgeschlagenen Reaktionspfade (siehe Kap. 3.3.2) Minimumsenergiewege mit vollständig oder teilweise optimierten Konformationen erstellt. Hierfür sind in erster Linie die CIS- und CASSCF-Verfahren geeignet. In der vorliegenden Arbeit wurde auf die Erfahrungen aus den vorherigen Untersuchungen von Sobolewski und Domcke [34, 47, 48, 316] zum photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer in DMABN und seinen Derivaten zurückgegriffen, denen inzwischen weitere Studien folgten [37, 39, 164, 215, 216, 270], und die CIS-Näherung für die Geometrieoptimierungen benutzt (siehe auch Tab. 3.8); Dreyer *et al.* [44, 212, 213] verwendeten hingegen die CASSCF-Methode (siehe auch Tab. 3.9). An den erzeugten Geometrien wurden dann — ähnlich Ref. 34, 42, 47, 48, 271 — weiterführende Single-Point-Rechnungen mit den CASSCF- und CASPT2-Methoden durchgeführt, um stufenweise die statischen und dynamischen Korrelationseffekte zu erfassen. Interessant ist es auch, mit einem der genannten Propagationsverfahren zu vergleichen; deshalb ermittelte man an einigen Stellen zusätzlich die entsprechenden TDDFT-Werte. Eine ausführliche Diskussion findet sich in Kap. 6 und 7.

5 Theorie

5.1 Vorbemerkungen

In den anschließenden Kapiteln werden die in der vorliegenden Arbeit benutzten quantenchemischen Methoden näher erläutert. Die Darstellung lehnt sich insbesondere an die Lehrbücher Ref. 289–293 und die Vorlesungsskripten Ref. 13, 65, 317, 318 an, die im folgenden nicht mehr explizit erwähnt werden; weiterführende Monographien und Artikel sind beim jeweiligen Thema angegeben. Auf Grundlagen der Quantenmechanik und der zweiten Quantisierung wird nicht eingegangen. Soweit möglich werden die Ausdrücke durch die Diracsche „*bracket*“-Nomenklatur verkürzt; für die Notation der atomaren und molekularen Integrale sei z. B. auf Ref. 291, 319 verwiesen. Wie allgemein üblich, entsprechen Buchstaben im Fettdruck Vektoren bzw. Matrizen, selbige im Normaldruck mit Indices den zugehörigen Elementen. Trotz Bemühen um eine einheitliche Bezeichnungsweise ließ es sich nicht vermeiden, daß bestimmte Symbole mehrfach zum Einsatz kommen; diese werden dann in jedem Kapitel einzeln definiert. In der Regel wird nur der hier auftretende Fall gerader Elektronenzahlen bzw. abgeschlossener Schalen im elektronischen Grundzustand betrachtet; besetzte bzw. inaktive Orbitale sind durch die Indices i, j, k, l, \dots , aktive Orbitale durch t, u, v, w, \dots , virtuelle bzw. externe Orbitale durch a, b, c, d, \dots und allgemeine Orbitale durch p, q, r, s, \dots gekennzeichnet. Falls nicht anders vermerkt, gelten für alle Gleichungen atomare Einheiten $m_e = e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$ mit $\hbar = h/2\pi$.

5.2 Allgemeines

5.2.1 Schrödinger-Gleichung und Born-Oppenheimer-Näherung

Im Formalismus der Quantenmechanik wird der Zustand eines molekularen Systems aus N Elektronen und \mathcal{N} Atomkernen durch die Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ beschrieben; sie hängt von den Koordinaten $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ und $\mathbf{R} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{\mathcal{N}}$ aller Elektronen und Kerne ab. Stationäre Eigenzustände n erhält man durch Lösen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung [320–323]

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathcal{E}_n\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (5.1)$$

Die \mathcal{E}_n sind die Energieeigenwerte des Systems; $\hat{\mathcal{H}}$ ist der nichtrelativistische Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}. \quad (5.2)$$

Dieser setzt sich aus Operatoren für die kinetischen Energien der Elektronen und Atomkerne

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^{\mathcal{N}} \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 \quad (5.3)$$

sowie für die potentiellen Energien

$$\hat{V} = \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^{\mathcal{N}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{\mathcal{N}} \sum_{B>A}^{\mathcal{N}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5.4)$$

aller Coulomb-Wechselwirkungen zwischen ihnen zusammen; m_A und Z_A bezeichnen Masse und Ladungszahl des Kerns A usw.

Die Schrödinger-Gleichung Gl. 5.1 ist für chemisch interessante Systeme nicht exakt lösbar. Da jedoch die Massen der Atomkerne erheblich größer sind als die der Elektronen, lassen sich Elektronen- und Kernbewegung näherungsweise separieren. Das elektronische Problem bei momentan fixierten Kernen wird durch die Differentialgleichung

$$\left\{ \hat{T}_e + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\} \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n^{\text{abs}}(\mathbf{R}) \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (5.5)$$

beschrieben; Ψ_n ist die elektronische Wellenfunktion und E_n^{abs} die elektronische Gesamtenergie. Vernachlässigt man die Kopplung verschiedener elektronischer Zustände, ergibt sich für die Kernbewegung

$$\left\{ \hat{T}_n + E_n^{\text{abs}}(\mathbf{R}) \right\} \chi_{nv}(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_{nv} \chi_{nv}(\mathbf{R}) \quad (5.6)$$

mit χ_{nv} als Kernwellenfunktion und v als symbolischer Schwingungs- und Rotationsquantenzahl. Die Gesamtwellenfunktion läßt sich dann als Produkt

$$\Psi_{nv}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_{nv}(\mathbf{R}) \quad (5.7)$$

ansetzen. Diese Gleichungen definieren die adiabatische oder Born-Oppenheimer-Näherung [324]. Sie gilt nur dann, wenn die elektronischen Zustände energetisch gut getrennt sind oder ihre Kopplung aus Symmetriegründen verschwindet.

Die Born-Oppenheimer-Näherung erlaubt es, im folgenden nur noch die Bewegung der Elektronen im Feld eines festen Kerngerüsts, d. h. bei verschwindendem \hat{T}_n und konstantem \hat{V}_{nn} zu betrachten. Dies wird durch die elektronische Schrödingergleichung

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (5.8)$$

mit dem elektronischen Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.9)$$

und der elektronischen Energie E_n ausgedrückt;

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (5.10)$$

stellt einen Einelektronen-, $1/r_{ij}$ einen Zweielektronenoperator dar. Die elektronische Gesamtenergie, die parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt, erhält man durch

$$E_n^{\text{abs}}(\mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}; \quad (5.11)$$

sie definiert Potentialflächen für die Bewegung der Atomkerne nach Gl. 5.6.

5.2.2 Molekülorbitale und Slater-Determinanten

Auch die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung Gl. 5.8 verlangt für polyatomare Moleküle mit zwei und mehr Elektronen weitere Näherungen. Wünschenswert ist eine Separation der Vielelektronenwellenfunktion $\Psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ in Einelektronenwellenfunktionen, die MOs. Die räumliche Verteilung eines Elektrons wird durch ein Raumorbital $\psi(\mathbf{r})$ beschrieben. Zusätzlich zu \mathbf{r} ist sein — aus der relativistischen Quantenmechanik folgender — Spinfreiheitsgrad s zu berücksichtigen, der die Anzahl der Elektronenvariablen auf vier, bezeichnet durch \mathbf{x} , erhöht. Den Zustand eines Elektrons erhält man durch Multiplikation des Raumorbitals mit einer Spinfunktion als Spinorbital $\phi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r})\sigma(s)$ mit $\sigma = \alpha$ für Spin $1/2$ und $\sigma = \beta$ für Spin $-1/2$. Raumorbitale, Spinorbitale und Spinfunktionen stellen jeweils orthonormale Sätze dar.

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Elektronen als Fermionen ist die nach dem Pauli-Prinzip [325] geforderte Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion bei Permutation der Elektronen. Eine antisymmetrische N -Elektronenwellenfunktion für eine Elektronenkonfiguration $pq \cdots r$ erhält man mit Hilfe der Slater-Determinante

$$\Phi_{pq \cdots r}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_p(\mathbf{x}_1) & \phi_q(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_r(\mathbf{x}_1) \\ \phi_p(\mathbf{x}_2) & \phi_q(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_r(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_p(\mathbf{x}_N) & \phi_q(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_r(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (5.12)$$

abgekürzt geschrieben als $|\phi_p \phi_q \cdots \phi_r\rangle$. Dieser Ansatz berücksichtigt zwar die Austauschkorrelation von Elektronen mit parallelem Spin, beschreibt aber ansonsten ein System nichtwechselwirkender Elektronen. Slater-Determinanten sind orthonormiert; ihre Matrixelemente mit Ein- und Zweielektronenoperatoren lassen sich mit Hilfe der Slater-Condon-Regeln [326–328] berechnen.

Die exakte Wellenfunktion für einen Zustand des N -Elektronensystems kann als Linearkombination

$$\Psi_n = C_0 \Phi_0 + \sum_{i,a} C_{ia} \Phi_{ia} + \sum_{i<j, a<b} C_{ijab} \Phi_{ijab} + \cdots \quad (5.13)$$

aller möglichen N -Elektronen-Slater-Determinanten entwickelt werden; man bezeichnet dies als CI-Entwicklung. Dabei stellt Φ_0 den durch eine einzige Slater-Determinante beschriebenen Grundzustand, die Φ_{ia} alle einfach angeregten Determinanten, die Φ_{ijab} alle doppelt angeregten Determinanten usw. dar; $C_0, C_{ia}, C_{ijab}, \dots$ sind die entsprechenden CI-Koeffizienten. Eine vollständige (*full*) FCI-Entwicklung ist nur bei kleinen Molekülen und beschränkten Basissätzen (siehe folgendes Kapitel) technisch durchführbar. Die meisten quantenchemischen Näherungsverfahren beruhen daher auf einer bestimmten Auswahl für die berücksichtigten Slater-Determinanten.

5.2.3 Basissätze

Da die aus der elektronischen Schrödinger-Gleichung Gl. 5.8 abgeleiteten Elektronenstrukturmethoden bei polyatomaren Molekülen zu komplex für eine numerische Behandlung sind, entwickelt man die Raumorbitale üblicherweise nach

$$\psi_p = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu p} \chi_{\mu} \quad (5.14)$$

in Basisfunktionen χ_{μ} . Dabei handelt es sich in der Praxis um näherungsweise AOs, die üblicherweise kernzentriert sind und von den Quantenzahlen n , l , und m abhängen; man spricht deshalb auch vom *linear combination of atomic orbitals* (LCAO)-Verfahren. Da die Zahl der Basisfunktionen auf K beschränkt ist, ist diese Entwicklung nicht exakt.

Am weitesten AOs entsprechen die Slater-Funktionen (*Slater-type orbitals*, STOs) [329]

$$\chi_{nlm}^{\text{STO}} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (5.15)$$

in Kugelkoordinaten r, ϑ, φ mit dem Normierungsfaktor N , dem Exponenten ζ und den Kugelfunktionen Y_{lm} . Zur Erzeugung von radialen Knoten müssen sie linear kombiniert werden, konvergieren aber schnell. Da die Ermittlung von Drei- und Vierzentrenintegralen über STOs jedoch sehr aufwendig ist, werden in quantenchemischen Rechnungen polyatomarer Moleküle üblicherweise Gauß-Funktionen (*Gaussian-type orbitals*, GTOs) [330]

$$\chi_{nlm}^{\text{GTO}} = N r^{2n-2-l} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (5.16)$$

oder in kartesischer Form

$$\chi_{nlm}^{\text{GTO}} = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2} \quad (5.17)$$

mit $l_x + l_y + l_z = l$ und dem Exponenten α eingesetzt. Sie haben den Vorteil, daß Produkte von GTOs wiederum selbst solche sind und sich Mehrzentrenintegrale deshalb leicht analytisch berechnen lassen. Allerdings können sie die „Spitze“ (*cusp*) der AOs am Atomkern nicht richtig wiedergeben und fallen bei großer Entfernung zu steil ab.

Man versucht dies zu verbessern, indem man mehrere GTOs zu einem STO überlagert. Dabei werden diese sog. „primitiven“ PGTOs üblicherweise durch feststehende Linearkombinationen

$$\chi_{\mu}^{\text{CGTO}} = \sum_{k=1}^{L_{\mu}} d_{k\mu} \chi_k^{\text{PGTO}} \quad (5.18)$$

mit konstanten Koeffizienten $d_{k\mu}$ zu „kontrahierten“ (*contracted*) CGTOs zusammengefaßt. Man unterscheidet zwischen „segmentierten“ und „generellen“ Kontraktionsschemata, in denen ein PGTO nur in ein CGTO oder in alle CGTOs eingeht. Die Anzahl K und Länge L_{μ} der Kontraktionen bestimmen im wesentlichen die Flexibilität und Güte eines Basissatzes. Benutzt man ein, zwei, drei usw. CGTOs zur Beschreibung der besetzten AOs, spricht man von *single*, *double*, *triple* usw. *zeta*-Basissätzen; bei *split valence*-Basissätzen ist dies nur auf die chemisch wichtigen Valenzorbitale beschränkt. Zusätzlich können sog. „Polarisationsfunktionen“ ergänzt werden: Dies sind Basisfunktionen mit höherer Drehimpulsquantenzahl l als die der besetzten Orbitale des Atoms. Durch sie werden asymmetrische Deformationen der Orbitale in den Molekülen erfaßt; insbesondere sind sie zu Beschreibung der Winkelkorrelation in korrelierten Elektronenstrukturmethoden erforderlich. Um die weit von den Kernen entfernte Elektronendichte noch richtig wiederzugeben (s. o.), ist ggf. die Addition von „diffusen Funktionen“ erforderlich: Dabei handelt es sich um Basisfunktionen mit kleinen Exponenten α ; sie sind häufig für die Beschreibung von freien Elektronenpaaren, elektronisch angeregten Zuständen — insbesondere von Rydberg-Zuständen — Anionen und schwachen Bindungen notwendig.

Es gibt eine Reihe unterschiedlicher Optimierungsansätze und Notationen für Basissätze; an dieser Stelle soll nur auf einige der hier verwendeten eingegangen werden: Die Pople-Basis 6-31G(d) ist ein segmentiert kontrahierter *split valence-double zeta*-Basissatz [331] mit je einer Polarisationsfunktion* auf allen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen [332], dem eine C bzw. N/H-Kontraktion von (10s4p1d/4s) auf [3s2p1d/2s] zugrunde liegt. Ihre Parameter wurden durch die Minimierung von HF-Energien für die Atome bestimmt. Die *large atomic natural orbital*[†] (ANO-L)-Basissätze von Widmark *et al.* [333] wurden durch Mittelung der Dichtematrizen über verschiedene atomare Zustände, positive und negative Ionen und Atome im externen elektrischen Feld erzeugt, wozu üblicherweise korrelierte *configuration interaction with single and double excitations* (CISD)-Wellenfunktionen eingesetzt wurden, und dann generell kontrahiert; Zielgrößen waren möglichst genaue Ionisierungspotentiale, Elektronenaffinitäten und Polarisierbarkeiten. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Kontraktion von (14s9p4d/8s) auf [3s2p1d/2s] verwendet, die also *double zeta* mit Polarisationsfunktionen ähnlich oben entspricht.

*Es werden sechs kartesische d-Funktionen benutzt.

[†]Natürliche Orbitale sind die Eigenvektoren der diagonalisierten Dichtematrix erster Ordnung (siehe Gl. 5.58), die Besetzungszahlen ihre Eigenwerte. Natürliche Orbitale sind die optimale Basis für eine CI-Entwicklung.

5.3 Methoden für den Grundzustand

5.3.1 Hartree-Fock-Theorie

Die HF-Näherung [334–336] beruht auf dem Ansatz der Wellenfunktion $\Psi_0^{\text{HF}} = \Phi_0 = |\phi_1\phi_2 \cdots \phi_N\rangle$ als Slater-Determinante des Grundzustands. Nach den Slater-Condon-Regeln erhält man als Energieerwartungswert des elektronischen Hamilton-Operators

$$E_0^{\text{HF}} = \langle \Psi_0^{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_0^{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \{ [ii|jj] - [ij|ji] \}. \quad (5.19)$$

mit den Eielektronenintegralen $h_{pq} = [\phi_p | \hat{h} | \phi_q] = \langle \phi_p | \hat{h} | \phi_q \rangle$ und den Zweielektronenintegralen $[pq|rs] = [\phi_p\phi_q | \phi_r\phi_s] = \langle \phi_p\phi_q | 1/r_{12} | \phi_r\phi_s \rangle$. Nach den dadurch erfaßten Wechselwirkungen bezeichnet man auch $J_{pq} = [pp|qq]$ als Coulomb- und $K_{pq} = [pq|qp]$ als Austauschintegrale.

Entsprechend dem Ritzschen Variationsprinzip $E_0^{\text{HF}}[\tilde{\Psi}] \geq E_0^{\text{HF}}[\Psi_0^{\text{HF}}]$ wird die Energie in einem Lagrange-Formalismus unter der Nebenbedingung, daß die Spinorbitale orthonormiert $\langle \phi_p | \phi_q \rangle = \delta_{pq}$ sein sollen, minimiert. Nach unitärer Transformation der Spinorbitale erhält man die kanonischen HF-Gleichungen

$$\hat{F}\phi_p = \epsilon_p\phi_p \quad (5.20)$$

in Diagonalform. Es handelt sich um Integrodifferentialgleichungen: Der Fockoperator \hat{F} ist definiert als

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j + \hat{K}_j]; \quad (5.21)$$

der Coulomb-Operator \hat{J}_q hat die Wirkung

$$\hat{J}_q\phi_p = \left\langle \phi_q \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q \right\rangle \phi_p \quad (5.22)$$

und der Austauschoperator \hat{K}_q die Wirkung

$$\hat{K}_q\phi_p = \left\langle \phi_q \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_p \right\rangle \phi_q. \quad (5.23)$$

Für die Orbitalenergien ϵ_p ergibt sich

$$\epsilon_p = h_{pp} + \sum_{j=1}^N \{ [pp|jj] - [pj|jp] \}. \quad (5.24)$$

Durch Vergleich von Gl. 5.24 mit Gl. 5.19 erkennt man, daß der HF-Energieerwartungswert nicht gleich der Summe der Energien der besetzten Spinorbitale ist, da sonst Wechselwirkungen doppelt gezählt würden. Laut Koopmans Theorem [337] entsprechen die Energien

der besetzten Orbitale den negativen Ionisierungspotentialen und die der unbesetzten den negativen Elektronenaffinitäten.

Durch Spinsummation $\langle \sigma | \tau \rangle = \delta_{\sigma\tau}$ erhält man die RHF-Gleichungen

$$\hat{F}\psi_p = \epsilon_p \psi_p \quad (5.25)$$

für den in dieser Arbeit wichtigen Fall geschlossener Schalen mit

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N/2} [2\hat{J}_j + \hat{K}_j]; \quad (5.26)$$

die Coulomb- und Austauschoperatoren sind analog zu Gl. 5.22 und 5.23 für Raumorbitale definiert. Für die Grundzustandsenergie und die Raumorbitalenergien ergibt sich entsprechend

$$E_0^{\text{RHF}} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j}^{N/2} [2(ii|jj) - (ij|ji)] \quad (5.27)$$

$$\epsilon_p = h_{pp} + \sum_{j=1}^{N/2} [2(pp|jj) - (pj|jp)].$$

Setzt man die LCAO-Entwicklung Gl. 5.14 für die Raumorbitale in die RHF-Gleichungen Gl. 5.25 ein, gelangt man zu den Roothaan-Hall-Gleichungen [338, 339]

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\epsilon \quad (5.28)$$

in Matrixschreibweise. Die Matrixelemente der beteiligten hermiteschen $K \times K$ -Matrizen sind für die Fock-Matrix $F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{F} | \chi_\nu \rangle$ und für die Überlappungsmatrix der nicht orthogonalen Atomorbitale $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$; \mathbf{c} ist die Matrix der MO-Koeffizienten, ϵ die Diagonalmatrix der Orbitalenergien. Mit der Definition der Dichtematrix für den Fall geschlossener Schalen

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^N c_{\mu i} c_{\nu i}^* = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\mu i} c_{\nu i}^* \quad (5.29)$$

und der Hamilton-Matrix des Einelektronenteils $H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle$ erhält man den expliziten Ausdruck

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\mu,\nu}^K P_{\mu\nu} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \quad (5.30)$$

für die Fock-Matrixelemente, die vollständig durch AO-Integrale und MO-Koeffizienten bestimmt sind.

Die Roothaan-Hall-Gleichungen Gl. 5.28 stellen ein sog. „verallgemeinertes“ Eigenwertproblem dar, das zur Lösung zunächst durch Transformation auf eine orthogonale AO-Basis in ein „gewöhnliches“ Eigenwertproblem überführt wird. Für die Aufstellung der Fock-Matrix über Gl. 5.30 muß zuvor die Dichtematrix aus Gl. 5.29 bekannt sein. Deshalb können die Roothaan-Hall-Gleichungen nur iterativ bis zur Selbstkonsistenz gelöst werden; man spricht daher auch von einem „*self-consistent field*“ (SCF)-Verfahren. Im Gegensatz zu den HF-Gleichungen Gl. 5.20 braucht jedoch nicht die gesamte Wellenfunktion Ψ_0^{HF} variiert zu werden; es reicht, einmal die AO-Integrale und in jedem Schritt nur noch die MO-Koeffizienten zu berechnen. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden; häufig bieten sich vergleichbare Verfahren wie bei der Geometrieoptimierung (siehe Kap. 5.5.2) an.

5.3.2 Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung

MPn [340] ist Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie auf Grundlage der HF-Methode aus dem vorherigen Kapitel, was man auch als *many-body perturbation theory* (MBPT) bezeichnet. Es wird hier nur der Fall nichtentarteter Zustände betrachtet. Man zerlegt den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} \quad (5.31)$$

in einen Teil $\hat{H}^{(0)}$, von dem man die Eigenfunktionen $\Psi_n^{(0)}$ und Eigenwerte $E_n^{(0)}$ kennt, und eine „kleine“ Störung $\hat{H}^{(1)}$, deren Einfluß über den später gleich eins gesetzten Parameter λ bestimmt wird. Wellenfunktion und Energie werden in Potenzreihen

$$\begin{aligned} \Psi_n &= \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (5.32)$$

von λ entwickelt, wobei $\Psi_n^{(n)}$ bzw. $E_n^{(n)}$ die Beiträge n-ter Ordnung sind; bei MP2 erfolgt die Störungsentwicklung also bis $n = 2$. Nach Einsetzen von Gl. 5.31 und 5.32 in die elektronische Schrödinger-Gleichung Gl. 5.8, Ordnen nach Potenzen von λ und intermediärer Normierung der Wellenfunktion $\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle = 1$ erhält man $\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(n)} \rangle = \delta_{0n}$ und daraus für die Energiekorrekturen in den verschiedenen Ordnungen

$$\begin{aligned} E_n^{(0)} &= \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle \\ E_n^{(1)} &= \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \rangle \\ E_n^{(2)} &= \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (5.33)$$

usw. Durch Wiedereinsetzen gelangt man zur Wellenfunktion erster Ordnung

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\Psi_m^{(0)}\rangle, \quad (5.34)$$

daraus zum Energiebeitrag zweiter Ordnung

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (5.35)$$

zur Wellenfunktion zweiter Ordnung usw.

In der MPn-Variante der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie setzt man den ungestörten Operator $\hat{H}^{(0)}$ als Summe

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_p \hat{f}_p \quad (5.36)$$

von Einteilchen-Fock-Operatoren \hat{f}_p an, so daß die HF-Wellenfunktion $\Psi_0^{(0)}$ seine exakte Eigenfunktion ist; $\hat{H}^{(1)}$ beinhaltet die Elektron-Elektron-Restwechselwirkung. Damit erhält man für die Energien in den einzelnen Ordnungen

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} &= \sum_i \epsilon_i \\ E_0^{(1)} &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij || ij \rangle \\ E_0^{(2)} &= \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} \frac{|\langle ij || ab \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \end{aligned} \quad (5.37)$$

mit $\langle pq || rs \rangle = \langle pq | rs \rangle - \langle pq | sr \rangle$; die Summe von $E_0^{(0)}$ und $E_0^{(1)}$ entspricht gerade der HF-Energie E_0^{HF} in Gl. 5.19. Da aufgrund der Slater-Condon-Regeln und des Brillouin-Theorems (siehe Kap. 5.4.1) nur doppelt angeregte Konfigurationen zur Wellenfunktion erster Ordnung beitragen können, ergibt sich für diese

$$|\Psi_0^{(1)}\rangle = \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} \frac{\langle ij || ab \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} |\Phi_{ijab}\rangle. \quad (5.38)$$

Solche einfachen Ausdrücke können effizient programmiert und leicht berechnet werden.

Eine wichtige Eigenschaft der MPn-Störungstheorie ist ihre Größenkonsistenz; ihre Energien bilden jedoch im Gegensatz zu variationellen Verfahren keine oberen Schranken der wahren Werte (siehe Kap. 4.1). Die Konvergenz der Störungsentwicklung mit der Ordnung ist vielfach langsam und oszillatorisch [341].

5.3.3 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie ist eine Elektronenstrukturmethode, die statt auf der Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{x})$ auf der Elektronendichte

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x})|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (5.39)$$

beruht (siehe z. B. Ref. 342–344 und darin zitierte Veröffentlichungen). Nach dem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem [345] ist das externe Potential $v(\mathbf{r})$ — das hier dem Coulomb-Potential der Atomkerne \hat{V}_{ne} aus Gl. 5.4 entspricht — und damit der Hamilton-Operator ein bis auf eine Konstante eindeutiges Funktional von $\rho(\mathbf{r})$. Man kann die elektronische Energie deshalb als Funktional

$$E^{\text{DFT}}[\rho] = T_{\text{e}}[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (5.40)$$

der Dichte mit

$$V_{\text{ne}}[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (5.41)$$

ausdrücken.

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem [345] erlaubt die Verwendung des Variationsprinzips für den Grundzustand in der Form $E^{\text{DFT}}[\hat{\rho}] \geq E_0^{\text{DFT}}[\rho_0]$. Kohn und Sham nahmen eine Slater-Determinante mit N nichtwechselwirkenden Elektronen in den Kohn-Sham-Orbitalen $\psi_i(\mathbf{r})$ als Referenz. Dafür ist die kinetische Energie

$$T_{\text{s}}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (5.42)$$

und die Dichte

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (5.43)$$

Somit erhält man für die Energie des wechselwirkenden Systems

$$E_0^{\text{DFT}}[\rho] = T_{\text{s}}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho]; \quad (5.44)$$

der dritte Term ist die klassische Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Diese Gleichung definiert das alle nichtklassischen Effekte enthaltende Austausch-Korrelationsenergiefunktional $E_{\text{xc}}[\rho]$, dessen Funktionalableitung das Austausch-Korrelationspotential

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (5.45)$$

ist. Das Variationsproblem kann ähnlich wie in der HF-Theorie (siehe Kap. 5.3.1) gelöst werden, und man gelangt zu den Kohn-Sham-Gleichungen [346]

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \psi_p(\mathbf{r}) = \epsilon_p \psi_p(\mathbf{r}). \quad (5.46)$$

Analog zu den Roothaan-Hall-Gleichungen Gl. 5.28 lassen sich auch die Kohn-Sham-Orbitale in einen Basissatz entwickeln. Die lokalen Einteilchengleichungen müssen ebenfalls bis zur Selbstkonsistenz in ρ und ϵ_i iteriert werden, wobei in jedem Schritt v_{xc} über Gl. 5.45 neu aus $E_{xc}[\rho]$ berechnet wird.

Kennt man das exakte Austausch-Korrelationsenergiefunktional, ist die Dichtefunktionaltheorie — bei vollständigem Basissatz — im Prinzip exakt. Dies ist jedoch nicht der Fall, so daß eine ganze Reihe verschiedener, in der Regel „semiempirischer“ Ansätze dafür verwendet werden. Hier kann nur ein grober Überblick gegeben werden; für die genauen Ausdrücke sei auf die Originalliteratur verwiesen. Am einfachsten sind die *local density approximation* (LDA) bzw. *local spin density approximation* (LSDA)

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}, \quad (5.47)$$

wobei $f(\rho(\mathbf{r}))$ durch die gut bekannten Werte für ein gleichverteiltes Elektronengas entsprechender Dichte bzw. Spindichte zu ersetzen ist. Als Beispiele seien die X_α -Methode von Slater [347], die mit $\alpha = 2/3$ in die Dirac-Formel für die Austauschenergie E_x^{Slater} übergeht, und das Korrelationsfunktional von Vosko, Wilk und Nusair E_c^{VWN} [348] genannt. Die nächst höhere Näherungsstufe ist die *generalized gradient approximation* (GGA)

$$E_{xc}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}, \quad (5.48)$$

die durch die Abhängigkeit von $f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ vom Dichtegradienten auch einen Teil der nichtlokalen Effekte berücksichtigt. Dazu gehören z. B. das in dieser Arbeit benutzte Austauschfunktional von Becke E_x^{Becke} [349] sowie die Korrelationsfunktionale von Lee, Yang und Parr E_c^{LYP} [350] und Perdew E_c^{P86} [351]. Eine Weiterentwicklung sind die auf der *adiabatic connection formula* beruhenden Hybridfunktionale: Die nichtlokale Austauschenergie kann durch die HF-Theorie (siehe Kap. 5.3.1) exakt berechnet werden und wird für die fehlenden Korrelationseffekte mit den erwähnten Austausch-Korrelationsfunktionalen kombiniert. Beispiele sind die hier verwendeten Dreiparameterpotentiale von Becke [352]

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\text{B3LYP}} &= AE_x^{\text{Slater}} + (1 - A)E_x^{\text{HF}} + BE_x^{\text{Becke}} + (1 - C)E_c^{\text{VWN}} + CE_c^{\text{LYP}} \\ E_{xc}^{\text{B3P86}} &= AE_x^{\text{Slater}} + (1 - A)E_x^{\text{HF}} + BE_x^{\text{Becke}} + E_c^{\text{VWN}} + CE_c^{\text{P86}}. \end{aligned} \quad (5.49)$$

A, B und C sind gefittete Parameter.

Die in den Kohn-Sham-Gleichungen nach der LCAO-Entwicklung auftretenden Integrale können nicht analytisch bestimmt werden. Stattdessen wird die Integration des Austausch-Korrelationsanteils auf einem dreidimensionalen Gitter — entweder mit Hilfsbasisfunktionen oder vollkommen numerisch — durchgeführt. Durch diese numerische Quadratur ist die Genauigkeit von Dichtefunktionalrechnungen auch vom Gitter abhängig.

5.4 Methoden für angeregte Zustände

5.4.1 Configuration interaction with single excitations

Mit der CIS-Näherung [55], die auch als *Tamm-Dancoff approximation* (TDA) bezeichnet wird, können nur elektronisch angeregte Zustände berechnet werden. Ihre Wellenfunktion besteht aus einer Linearkombination

$$\Psi_n^{\text{CIS}} = \sum_{i,a} C_{ia} \Phi_{ia} \quad (5.50)$$

aller möglichen einfach angeregten Determinanten Φ_{ia} bzgl. des HF-Grundzustands. Die CI-Koeffizienten C_{ia} erhält man als normalisierte Eigenvektoren der Hamilton-Matrix

$$\langle \Phi_{ia} | \hat{H} | \Phi_{jb} \rangle = (E_0^{\text{HF}} + \epsilon_a - \epsilon_j) \delta_{ij} \delta_{ab} - (ja || ib), \quad (5.51)$$

die man nach den Slater-Condon-Regeln berechnen kann. Die zugehörigen Eigenwerte E_n^{CIS} stellen die elektronischen Energien der verschiedenen angeregten Zustände dar. Durch Brillouins Theorem

$$\langle \Phi_{ia} | \hat{H} | \Phi_0^{\text{HF}} \rangle = 0 \quad (5.52)$$

sind die Ψ_{CIS} orthogonal zum Grundzustand. Da die CI-Koeffizienten variationell bestimmt werden, kann die Wellenfunktion relaxieren und so der angeregte Zustand besser als mit einer einzelnen einfach angeregten Determinante wiedergegeben werden. Durch entsprechende Kombinationen von α - und β -Anregungen ist es bei Grundzuständen mit abgeschlossener Schale möglich, reine Spinzustände zu erzeugen. Analytische erste und zweite Ableitungen liegen vor (siehe Ref. 55, 308 und darin zitierte Veröffentlichungen), so daß sich die Geometrien angeregter Zustände optimieren und Frequenzanalysen durchführen lassen. Im Gegensatz zu vielen anderen CI-Verfahren ist CIS eine größenkonsistente Methode. Analog zur HF-Theorie wurde auch eine MP2-artige störungstheoretische Korrektur zweiter Ordnung zu CIS formuliert [55].

5.4.2 Complete active-space self-consistent field

CASSCF ist die heute am meisten benutzte MCSCF-Methode (für einen Überblick siehe z. B. Ref. 56, 57, 309 und darin zitierte Veröffentlichungen). Diese Verfahren beruhen darauf, daß die Wellenfunktion gleichzeitig aus vielen verschiedenen Elektronenkonfigurationen entwickelt und bis zur Selbstkonsistenz optimiert wird. Sie berücksichtigen damit in effizienter Weise *near degeneracy*- bzw. nichtdynamische Korrelationseffekte (siehe Kap. 4.1). Der CASSCF-Ansatz ist konzeptionell besonders einfach: Man unterteilt die Symmetrieblocks der MOs in einen „inaktiven“, einen „aktiven“ und einen „externen“ Part. Die inaktiven Orbitale bleiben immer doppelt, die externen immer unbesetzt. Die restlichen, sog. „aktiven Elektronen“ verteilen sich — bei natürlichen Orbitalen partiell — auf die aktiven Orbitale. Die Größe dieses aktiven Raums wird in der Regel durch die Angabe $\text{CAS}(N_{\text{act}}, M_{\text{act}})$ mit N_{act} und M_{act} als Anzahl der aktiven Elektronen und Orbitale

ausgedrückt. Es können ggf. noch bei ihren HF-Werten „eingefrorene“ MOs — üblicherweise innere Schalen — hinzukommen; dies reduziert den Berechnungsaufwand und den *basis set superposition error* (BSSE). Die CI-Entwicklung beinhaltet alle durch Verteilung der aktiven Elektronen innerhalb des aktiven Raums generierbaren Konfigurationen. Ihre Anzahl ist durch die Weyl-Formel

$$\mathcal{N}_{\text{CAS}} = \frac{2S+1}{M_{\text{act}}+1} \binom{M_{\text{act}}+1}{N_{\text{act}}/2-S} \binom{M_{\text{act}}+1}{N_{\text{act}}/2+S+1} \quad (5.53)$$

mit dem Gesamtspin S gegeben. Sie steigt stark mit der Anzahl der aktiven Orbitale an und ist daher zumeist recht groß. Die Wahl des aktiven Raums ist die wichtigste Entscheidung bei der Planung einer CASSCF-Rechnung: Er muß die Chemie bzw. Spektroskopie des untersuchten Systems ausreichend wiedergeben. Dafür ist man in der Regel auf eine gute Kenntnis der beteiligten Moleküle und Erfahrungswerte (siehe auch Kap. 6.2.2) angewiesen.

Die CASSCF-Wellenfunktion stellt somit eine Superposition

$$|\Psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu}^n |\mu\rangle \quad (5.54)$$

von Basiszuständen $|\mu\rangle$ dar, die aus dem aktiven Orbitalunterraum erzeugt werden. Da man annimmt, daß $\Psi_n^{(0)}$ eine Eigenfunktion des Spins ist, werden dafür in der Regel spinadaptierte Konfigurationszustandsfunktionen (*configuration state functions*, CSFs) verwendet. Diese können mit dem *graphical unitary group approach* (GUGA) einfach generiert werden. Es ist aber prinzipiell auch möglich, direkt Slater-Determinanten zu verwenden. Die CI-Koeffizienten C_{μ}^n werden über $\sum_{\mu} |C_{\mu}^n|^2 = 1$ so gewählt, daß die Gesamtwellenfunktion normiert ist.

Da der nichtrelativistische Hamilton-Operator spinunabhängig ist, kann er mit Hilfe der zweiten Quantisierung über spingemittelte Anregungsoperatoren

$$\hat{E}_{pq} = \sum_{\sigma} \hat{a}_{p\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{q\sigma} \quad (5.55)$$

mit den Vernichtungs- bzw. Erzeugungsoperatoren $\hat{a}_{p\sigma}$ bzw. $\hat{a}_{p\sigma}^{\dagger}$ für ein MO ψ_p mit Spin σ formuliert werden. Man erhält

$$\hat{H} = \sum_{p,q} h_{pq} \hat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} (pq|rs) (\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps}) \quad (5.56)$$

mit den bekannten Ein- und Zweielektronenintegralen h_{pq} und $(pq|rs)$ (siehe Kap. 5.3.1). Für die elektronische Energie als Erwartungswert des Hamilton-Operators ergibt sich daraus

$$E_n^{(0)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H} | \Psi_n^{(0)} \rangle = \sum_{p,q} h_{pq} D_{pq}^{nn} + \sum_{p,q,r,s} (pq|rs) D_{pqrs}^{nn} \quad (5.57)$$

D_{pq}^{nn} und D_{pqrs}^{nn} sind die reduzierten Dichtematrizen erster und zweiter Ordnung, die sich für reelle Orbitale und CI-Koeffizienten ausdrücken lassen als

$$\begin{aligned} D_{pq}^{nn} &= \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{E}_{pq} | \Psi_n^{(0)} \rangle = \sum_{\mu, \nu} C_\mu^m C_\nu^n A_{pq}^{\mu\nu} \\ D_{pqrs}^{nn} &= \frac{1}{2} \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps} | \Psi_n^{(0)} \rangle = \sum_{\mu, \nu} C_\mu^m C_\nu^n A_{pqrs}^{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (5.58)$$

Dabei entsprechen die $A_{pq}^{\mu\nu}$ und $A_{pqrs}^{\mu\nu}$ Ein- und Zweielektronenkopplungskoeffizienten

$$\begin{aligned} A_{pq}^{\mu\nu} &= \langle \mu | \hat{E}_{pq} | \nu \rangle \\ A_{pqrs}^{\mu\nu} &= \frac{1}{2} \langle \mu | \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps} | \nu \rangle \end{aligned} \quad (5.59)$$

zwischen den CSFs. Die Energie in Gl. 5.57 ist also sowohl eine Funktion der MO-Koeffizienten in den Ein- und Zweielektronenintegralen als auch der CI-Koeffizienten in den reduzierten Dichtematrizen erster und zweiter Ordnung. In einer CASSCF-Optimierung werden beide Arten von Parametern variiert, bis ein stationärer Energiewert gefunden ist.

Um die Anpassung der CI-Koeffizienten zu erfassen, führt man zusätzlich das orthogonale Gegenstück zu Gl. 5.54

$$|\Psi_n^{(K)}\rangle = \sum_{\mu} C_\mu^{(K)} |\mu\rangle \quad (5.60)$$

mit $K = 1, \dots, \mathcal{N}_{\text{CAS}} - 1$ ein. Die Variation des CASSCF-Zustands $\Psi_n^{(0)}$ wird dann durch eine Rotation zwischen ihm und diesem komplementären Raum mit dem unitären Operator $\exp(\hat{S})$ beschrieben; \hat{S} ist der antihermitesche Operator

$$\hat{S} = \sum_{K \neq 0} S_{K0} (|\Psi_n^{(K)}\rangle \langle \Psi_n^{(0)}| - |\Psi_n^{(0)}\rangle \langle \Psi_n^{(K)}|). \quad (5.61)$$

In ähnlicher Weise kann man die Rotation der Orbitale durch den unitären Operator $\exp(\hat{T})$ mit dem antihermiteschen Operator

$$\hat{T} = \sum_{p>q} T_{pq} (\hat{E}_{pq} - \hat{E}_{qp}) \quad (5.62)$$

erzeugen. Die Gesamtvariation der Wellenfunktion ist dann

$$|\Psi_n^{(0)'}\rangle = \exp(\hat{T}) \exp(\hat{S}) |\Psi_n^{(0)}\rangle; \quad (5.63)$$

dies ist die algebraisch einfachere Reihenfolge der beiden nicht kommutierenden Operatoren \hat{S} und \hat{T} . Aufgrund ihrer Definition bleiben die variierte Wellenfunktion $\Psi_n^{(0)'}$ normalisiert und die neuen Orbitale $\phi' = \exp(\hat{T})\phi$ orthonormal.

Mit Gl. 5.63 ergibt sich damit für den transformierten Energieausdruck

$$E_n^{(0)'} = \langle \Psi_n^{(0)} | \exp(-\hat{S}) \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) \exp(\hat{S}) | \Psi_n^{(0)} \rangle. \quad (5.64)$$

Entwickelt man diese Funktion der Rotationsparameter \mathbf{S} und \mathbf{T} in eine Potenzreihe, so erhält man aus den Termen erster Ordnung die Ableitungen

$$\begin{aligned} g_{pq}^c &= 2 \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H} | \Psi_n^{(K)} \rangle \\ g_{pq}^o &= \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H} (\hat{E}_{pq} - \hat{E}_{qp}) | \Psi_n^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (5.65)$$

bezüglich der CI- bzw. MO-Rotationsparameter; diese sollen an den stationären Punkten der CASSCF-Wellenfunktion verschwinden. Die erste Bedingung bedeutet, daß ein optimierter Zustand nicht mit seinem orthogonalen Gegenstück wechselwirkt, er also Lösung des Säkularproblems $(\mathbf{H} - E^{(0)}\mathbf{1})\mathbf{C} = 0$ ist. Die zweite Bedingung stellt das sog. „generalisierte Brillouin-Theorem“ dar. Für CASSCF-Wellenfunktionen kann man zeigen, daß die Energie invariant gegenüber Orbitalrotationen innerhalb der inaktiven, aktiven oder externen Unterräume ist; diese redundanten Variablen werden also aus der Rechnung ausgeschlossen und nur noch Rotationen zwischen den drei Orbitalräumen betrachtet.

Für die Optimierung von MCSCF-Wellenfunktionen wurde eine Reihe von Ansätzen vorgeschlagen, auf die hier nicht im einzelnen eingegangen werden kann; eine ausführliche Diskussion findet sich in Ref. 56, 57, 309 und den darin zitierten Veröffentlichungen. Die wichtigsten sind die Newton-Raphson- [353] und Super-CI- [354, 355] Methoden, deren Grundzüge im folgenden dargestellt werden.

Im Newton-Raphson-Verfahren [353] wird über

$$E(\mathbf{S}, \mathbf{T}) = E(0, 0) + \begin{pmatrix} \mathbf{g}^c \\ \mathbf{g}^o \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \mathbf{S} \\ \mathbf{T} \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \mathbf{S} \\ \mathbf{T} \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \mathbf{H}^{cc} & \mathbf{H}^{co} \\ \mathbf{H}^{co\dagger} & \mathbf{H}^{oo} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{S} \\ \mathbf{T} \end{pmatrix} + \dots \quad (5.66)$$

die Energie bis zur zweiten Ordnung in den Parametern \mathbf{S} und \mathbf{T} entwickelt (siehe auch Kap. 5.5.2). Unter der Annahme, daß die Ableitung der Energie verschwindet, erhält man daraus ein Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}^{cc} & \mathbf{H}^{co} \\ \mathbf{H}^{co\dagger} & \mathbf{H}^{oo} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{S} \\ \mathbf{T} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \mathbf{g}^c \\ \mathbf{g}^o \end{pmatrix}. \quad (5.67)$$

Die Hesse-Matrix besteht dabei aus einem Konfigurations-Konfigurations-Teil \mathbf{H}^{cc} , einem Konfigurations-Orbital-Teil \mathbf{H}^{co} und einem Orbital-Orbital-Teil \mathbf{H}^{oo} ; ihre Ausdrücke lassen sich analog zu den Gradienten gewinnen. Die Newton-Raphson-Methode konvergiert zwar quadratisch, aber nur in der lokalen Region; in der hier angegebenen Form ist sie auch sehr aufwendig. Zur Erhöhung der Effizienz und Konvergenz wurden deshalb eine Reihe von Modifikationen und Näherungen entwickelt, die ausführlich in Ref. 56, 57, 309 dargestellt sind.

Im Super-CI-Verfahren [354, 355], einer Methode erster Ordnung, erreicht man eine optimale MCSCF-Wellenfunktion durch Eliminierung der einfach angeregten Zustände

$$|\Psi_{pq}\rangle = (\hat{E}_{pq} - \hat{E}_{qp}) |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (5.68)$$

entsprechend dem generalisierten Brillouin-Theorem Gl. 5.65 in iterativer Weise. Die Wellenfunktion wird also als Linearkombination

$$|\tilde{\Psi}_n^{(0)}\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{p,q} t_{pq} |\Psi_{pq}\rangle \quad (5.69)$$

angesetzt, und die \mathbf{t} dienen nun als Parameter für die Orbitalrotation. Bei Konvergenz verschwinden sie, d. h.

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H} | \Psi_{pq} \rangle = 0, \quad (5.70)$$

woraus sich eine entsprechende Säkulargleichung gewinnen läßt. Den Super-CI-Ansatz kann man als Näherung zur *augmented Hessian*-Variante der Newton-Raphson-Verfahren (siehe Kap. 5.5.2) verstehen. Mit ihr hat sie den Vorteil gemeinsam, immer in ein lokales Minimum und nicht auch in einen Sattelpunkt oder ein Maximum zu konvergieren; außerdem ist sie quasi-quadratisch konvergent. Da die Super-CI-Matrixelemente häufig sehr kompliziert zu berechnen sind, wurden auch für diese Methode eine Reihe von Modifikationen und Näherungen entwickelt [56, 57, 309]. Beide dargestellten Verfahren können auch kombiniert werden. Für elektronisch angeregte Zustände sind allerdings Newton-Raphson-Verfahren geeigneter, da sie die vollständige CI-Kopplung beinhalten.

Den Grundzustand gewinnt man als niedrigsten, die elektronisch angeregten Zustände als entsprechend höhere Eigenwerte der verwendeten Eigenwertgleichungen. Ihre CASSCF-Wellenfunktionen werden häufig individuell optimiert, was aber nicht immer einfach ist [57, 356]. Eine andere Möglichkeit ist die Mittelung des Energiefunktional

$$E_{\text{avg}}^{(0)} = \sum_{n=1}^L W_n E_n^{(0)} \quad (5.71)$$

über die Wurzeln $n = 1, \dots, L$ mit den Gewichtungsfaktoren W_n . Dies ändert am Zustands- und Orbitaloptimierungsformalismus nur wenig. Als Ergebnis erhält man einen Satz von MO- und L von CI-Koeffizienten. Diese können als Startpunkt für individuelle Optimierungen oder störungstheoretische Korrekturen (siehe nächstes Kapitel) genutzt werden.

5.4.3 Complete active-space second-order perturbation theory

Die CASPT2-Methode ist Multireferenz-Störungstheorie zweiter Ordnung auf Grundlage einer CASSCF-Wellenfunktion (siehe Ref. 58, 59, 314 und darin zitierte Veröffentlichungen). Dadurch versucht man diese um dynamische Elektronenkorrelation zu ergänzen. Die Orbitale müssen nicht individuell optimiert, der CI-Raum aber diagonal sein. Für die Wahl des Hamilton-Operators nullter Ordnung hat man mehrere Möglichkeiten [357]. Aus Gründen der Konvergenz, Analogie zu MP2 (siehe Kap. 5.3.2) und Effizienz wird er als

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{P}^{(0)} \hat{F} \hat{P}^{(0)} + \hat{P}^{(K)} \hat{F} \hat{P}^{(K)} + \hat{P}^{(SD)} \hat{F} \hat{P}^{(SD)} + \hat{P}^{(X)} \hat{F} \hat{P}^{(X)} \quad (5.72)$$

angesetzt. Dabei sind die \hat{P} Projektoperatoren, z. B. $\hat{P}^{(0)} = |\Psi_n^{(0)}\rangle\langle\Psi_n^{(0)}|$, in die vier Unterräume $V^{(0)}$ (die CASSCF-Referenzfunktion), $V^{(K)}$ (das orthogonale Gegenstück im CI-Raum der CASSCF-Wellenfunktion), $V^{(SD)}$ (alle einfach und doppelt angeregten Zustände bzgl. der CASSCF-Referenz) und $V^{(X)}$ (der Rest des CI-Raums). Auch der Operator \hat{F} kann unterschiedlich gewählt werden. Man setzt ihn an als Einelektronenoperator

$$\hat{F} = \sum_{p,q} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (5.73)$$

an, so daß seine Diagonalelemente für die inaktiven und externen Orbitale Orbitalenergien im Sinn von Koopmans Theorem entsprechen. Die f_{pq} sind die spingemittelten Erwartungswerte

$$f_{pq} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{F}_{pq\sigma} | \Psi_n^{(0)} \rangle = h_{pq} + \sum_{r,s} D_{rs}^{nn} \left[(pq|rs) - \frac{1}{2}(pr|qs) \right] \quad (5.74)$$

der Operatoren

$$\hat{F}_{pq\sigma} = \hat{a}_{p\sigma} [\hat{H}, \hat{a}_{q\sigma}^{\dagger}] - \hat{a}_{q\sigma}^{\dagger} [\hat{H}, \hat{a}_{p\sigma}]. \quad (5.75)$$

Da die CASSCF-Referenzfunktion invariant gegenüber Rotationen innerhalb der inaktiven, der aktiven und der externen Orbitale ist (siehe Kap. 5.4.2), kann man einen neuen Orbitalsatz generieren, so daß die Matrix der $f'_{pq} = \delta_{pq} \epsilon_p$ in jedem der drei Blöcke diagonal wird. Danach hat der Operator \hat{F} die Form

$$\hat{F} = \hat{F}_D + \hat{F}_N \quad (5.76)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{F}_D &= \sum_p \epsilon_p \hat{E}_{pp} \\ \hat{F}_N &= \sum_{i,t} f'_{ti} [\hat{E}_{it} + \hat{E}_{ti}] + \sum_{i,a} f'_{ai} [\hat{E}_{ia} + \hat{E}_{ai}] + \sum_{t,a} f'_{at} [\hat{E}_{ta} + \hat{E}_{at}]. \end{aligned} \quad (5.77)$$

Für eine individuell optimierte CASSCF-Wellenfunktion sind zudem alle $f'_{ai} = 0$. In Ref. 312 wurde nur der Diagonalterm $\hat{F} = \hat{F}_D$ betrachtet und \hat{F}_N formal in den Störoperator $\hat{H}^{(1)}$ eingeschlossen (CASPT2D), um den Implementierungs- und Rechenaufwand zu verringern. Dies hat jedoch den Nachteil, daß sich $\hat{H}^{(0)}$ bei Rotationen zwischen den drei Orbitalräumen durch kleine Veränderungen in den Berechnungen diskontinuierlich verhält. In Ref. 313 wurde deshalb der gesamte Operator $\hat{F} = \hat{F}_D + \hat{F}_N$ verwendet (CASPT2F).

Durch die Definition des Hamilton-Operators nullter Ordnung in Gl. 5.72 tragen nur Konfigurationen aus dem $V^{(SD)}$ -Raum, die direkt mit der CASSCF-Referenz wechselwirken, zur Wellenfunktion erster Ordnung

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{p,q,r,s} C_{pqrs}^n |\Psi_{pqrs}\rangle \quad (5.78)$$

bei; dabei muß mindestens einer der Indices p, q, r und s nicht aus dem aktiven Raum stammen. Die Ψ_{pqrs} sind selbst Linearkombinationen, die durch

$$|\Psi_{pqrs}\rangle = \hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}|\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (5.79)$$

aus der CASSCF-Wellenfunktion generiert werden. Da sie i. allg. nicht orthogonal zueinander stehen, ergibt sich als Gleichung erster Ordnung zur Bestimmung der Koeffizienten \mathbf{C} aus Gl. 5.78

$$(\mathbf{F} - E^{(0)}\mathbf{S})\mathbf{C} = -\mathbf{V}; \quad (5.80)$$

dabei ist $\mathbf{F} = \mathbf{F}_D + \mathbf{F}_N$ die Fock-Matrix im Raum $V^{(SD)}$ nach Gl. 5.76, \mathbf{S} die entsprechende Überlappungsmatrix und \mathbf{V} der Wechselwirkungsvektor zwischen $V^{(SD)}$ und $V^{(0)}$ mit den Elementen $V_{pqrs} = \langle \Psi_{pqrs} | \hat{H} | \Psi_n^{(0)} \rangle$. Zur Lösung dieser Gleichung transformiert man zunächst durch Diagonalisierung von \mathbf{S} und Entfernen verschwindender Eigenwerte in eine orthonormale, linear unabhängige Basis. Seine einfache Struktur erlaubt es im Anschluß, \mathbf{F}_D zu diagonalisieren. Im Rahmen der CASPT2D-Näherung mit $\mathbf{F}_N = \mathbf{0}$ läßt sich das daraus entstehende Gleichungssystem leicht lösen. Im Gegensatz dazu ist im CASPT2F-Verfahren durch die komplexe Form von \mathbf{F}_N — man benötigt Dichtematrizen der CASSCF-Referenzfunktion bis zu vierter Ordnung — nur eine iterative Lösung möglich, die durch seinen geringen Anteil zugänglich wird. Für Einzelheiten dieses Verfahrens sei auf Ref. 58, 59, 312, 313 verwiesen. Die Energie zweiter Ordnung erhält man schließlich einfach über

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H} | \Psi_n^{(1)} \rangle = \mathbf{V}^\dagger \mathbf{C}. \quad (5.81)$$

Ohne aktive Orbitale reduziert sich CASPT2 auf MP2.

Die Näherung erster Ordnung für die Wellenfunktion ist in intermediärer Normierung als

$$|\Psi'_n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle + |\Psi_n^{(1)}\rangle \quad (5.82)$$

gegeben. Nach Normierung* erhält man

$$|\Psi_n\rangle = \sqrt{w}|\Psi_n^{(0)}\rangle + \sqrt{1-w}|\bar{\Psi}_n^{(1)}\rangle; \quad (5.83)$$

dabei ist $w = 1/(1+S)$ das Gewicht der CASSCF-Referenz und $|\bar{\Psi}_n^{(1)}\rangle$ die normierte Wellenfunktion erster Ordnung. Da CASPT2 eine größenextensive Methode ist, hängt das Referenzgewicht von der Anzahl der korrelierten Elektronen ab. Eine gute Näherung ist

$$w = (1 + \alpha)^{-N/2} \quad (5.84)$$

mit N als Anzahl der Elektronen. Die Konstante α ist ein Maß für den Beitrag eines Elektronenpaares zur Korrelation und hängt vom Basissatz, dem aktiven Raum usw. ab; typischerweise liegt sie zwischen 0.01 und 0.02. Ist der Wert für w sehr viel kleiner als geschätzt, kann dies mit sog. „*intruder states*“ zusammenhängen. Dies sind Zustände aus

*Natürliche Orbitale für diese Wellenfunktion werden in dem in dieser Arbeit benutzten CASPT2-Code [358–360] nur näherungsweise bestimmt [58, 314, 361].

dem $V^{(SD)}$ -Raum, die eine Energie erster Ordnung nahe der Referenzenergie $E_n^{(0)}$ besitzen. Aufgrund der Annäherung der Orbitalenergien von inaktiven bzw. externen Orbitalen und solchen am Rande des aktiven Raums kann es zu kleinen Energienennern und großen Koeffizienten erster Ordnung kommen; dadurch bricht die störungstheoretische Näherung zusammen, und die CASPT2-Energie nimmt unsinnige Werte an. Man versucht die *intruder states* üblicherweise zu beseitigen, indem man sie in den aktiven Raum aufnimmt, das entsprechende Orbital löscht oder einen *level shift* [362] anwendet.

5.4.4 Time-dependent density-functional theory

TDDFT ist eine Erweiterung der Dichtefunktionaltheorie zur Behandlung zeitabhängiger Systeme (siehe z. B. Ref. 299–305 und darin zitierte Veröffentlichungen). Eine ihrer wichtigsten Anwendungen ist die Berechnung elektronischer Anregungsspektren. Da die dahinterstehende Theorie komplex ist, kann sie im folgenden nur in Grundzügen wiedergegeben werden.

Aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung lassen sich analog zum stationären Fall in Kap. 5.3.3 zeitabhängige Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}, t) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}, t) \right] \psi_p(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_p(\mathbf{r}, t) \quad (5.85)$$

herleiten. Für das Austausch-Korrelationspotential ergibt sich dabei

$$v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} \approx \frac{\delta E_{xc}[\rho_t]}{\delta \rho_t(\mathbf{r})} = v_{xc}[\rho_t](\mathbf{r}). \quad (5.86)$$

Die Näherung der Austausch-Korrelationswirkung $A_{xc}[\rho]$ durch das Austausch-Korrelationsfunktional $E_{xc}[\rho_t]$ bezeichnet man als „adiabatische Näherung“. Sie ist eine lokale Näherung in der Zeit, da A_{xc} noch ein Funktional der Dichte in Raum und Zeit, E_{xc} aber nur noch der Dichte im Raum zum Zeitpunkt t ist.

Daraufhin wird die Antwort des sich im Grundzustand befindenden Systems auf eine zeitabhängige Störung — in diesem Fall durch ein elektrisches Feld mit der Frequenz ω — im Rahmen der *linear response*-Näherung untersucht; dies bedeutet eine Entwicklung der zeitabhängigen Dichte bis zur ersten Ordnung der Störung. Auf eine Darstellung der dahinterstehenden *time-dependent density-functional response theory* wird an dieser Stelle verzichtet. Mit TDDFT lassen sich so eine Reihe von Responsegrößen wie Polarisierbarkeiten, Hyperpolarisierbarkeiten usw. erhalten. Zur Berechnung angeregter Zustände nutzt man aus, daß die frequenzabhängige mittlere Polarisierbarkeit

$$\alpha(\omega) = \sum_n \frac{f_{0 \rightarrow n}}{\omega_{0 \rightarrow n}^2 - \omega^2} \quad (5.87)$$

gerade an den Anregungsenergien $\omega_{0 \rightarrow n} = E_n^{\text{TDDFT}} - E_0^{\text{TDDFT}}$ in die angeregten Zustände n Pole besitzt; die Residuen $f_{0 \rightarrow n}$ sind die entsprechenden Oszillatorstärken. Daraus folgt, daß die Anregungsenergien Lösungen des Pseudoeigenwertproblems

$$\mathbf{\Omega} \mathbf{F}_n = \omega_n^2 \mathbf{F}_n \quad (5.88)$$

mit den Eigenvektoren \mathbf{F}_n und den Matrixelementen

$$\Omega_{ia\sigma, jb\tau} = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i)^2 + 2\sqrt{(\epsilon_a - \epsilon_i)} K_{ia\sigma, jb\tau} \sqrt{(\epsilon_b - \epsilon_j)} \quad (5.89)$$

sind. Die

$$K_{pq\sigma, rs\tau} = \iint \psi_{p\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{q\sigma}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{r\tau}(\mathbf{r}') \psi_{s\tau}^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ + \iint \psi_{p\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{q\sigma}(\mathbf{r}) \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r}) \delta \rho_\tau(\mathbf{r}')} \psi_{r\tau}(\mathbf{r}') \psi_{s\tau}^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (5.90)$$

stellen die frequenzunabhängigen Coulomb- und Austausch-Korrelationselemente der Kopplungsmatrix dar, die die lineare Antwort des selbstkonsistenten Feldes auf Änderungen der Ladungsdichte beschreibt. Die Oszillatorstärken lassen sich aus den Eigenvektoren berechnen. Für die nachträgliche Zuordnung der Zustände wird häufig ein Ansatz für die Wellenfunktion Ψ_n^{TDDFT} auf Basis einer CI-Entwicklung gemacht. Die TDDFT-Gleichungen ähneln denen der TDHF-Theorie, sind aber einfacher und exakter.

5.5 Eigenschaften

5.5.1 Dipolmomente und Übergangsdipolmomente

Die meisten der Eigenschaften eines Moleküls, die man aus seiner elektronischen Wellenfunktion erhalten kann, werden als Erwartungswerte aus Summen von Eielektronenoperatoren wiedergegeben. Ein Beispiel dafür ist der Operator für das elektrische Dipolmoment*

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = - \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i + \sum_{A=1}^{\mathcal{N}} Z_A \mathbf{R}_A. \quad (5.91)$$

Damit erhält man als Erwartungswert für das Dipolmoment eines Zustands n

$$\boldsymbol{\mu}_n = - \sum_{i=1}^N \langle \Psi_n | \mathbf{r}_i | \Psi_n \rangle + \sum_{A=1}^{\mathcal{N}} Z_A \mathbf{R}_A. \quad (5.92)$$

*Alle weiteren Berechnungen erfolgen hier für den Dipolmomentoperator. Sie sind aber in der Regel auch auf andere Ein- und Zweielektronenoperatoren übertragbar.

In der RHF-Näherung aus Kap. 5.3.1 reduziert sich dies durch die Slater-Condon-Regeln z. B. zu

$$\boldsymbol{\mu}_0^{\text{HF}} = -2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_i \rangle + \sum_{\mathcal{A}=1}^{\mathcal{N}} Z_{\mathcal{A}} \mathbf{R}_{\mathcal{A}} = - \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | \mathbf{r} | \chi_\mu \rangle + \sum_{\mathcal{A}=1}^{\mathcal{N}} Z_{\mathcal{A}} \mathbf{R}_{\mathcal{A}}, \quad (5.93)$$

d. h. zusätzlich zu \mathbf{P} werden nur die Komponenten der Dipolmomentintegrale $\langle \chi_\nu | x | \chi_\mu \rangle$, $\langle \chi_\nu | y | \chi_\mu \rangle$ und $\langle \chi_\nu | z | \chi_\mu \rangle$ benötigt.

Bei photoinduzierten Anregungen ist man an den elektrischen Übergangsdipolmomenten

$$\mathbf{M}_{m \rightarrow n} = \langle \Psi_n | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi_m \rangle \quad (5.94)$$

zwischen den Zuständen m und n interessiert. Für zwei durch CI-Entwicklungen

$$\begin{aligned} \Psi_n &= \sum_{\mu} C_{\mu}^n \Phi_{\mu} \\ \Psi_m &= \sum_{\mu} C_{\mu}^m \Phi_{\mu} \end{aligned} \quad (5.95)$$

ausgedrückte Zustände, die einen gemeinsamen orthonormalen Satz von MOs benutzen, erhält man

$$\mathbf{M}_{m \rightarrow n} = \sum_{p, q} D_{pq}^{nm} \boldsymbol{\mu}_{pq} \quad (5.96)$$

mit den Matrixelementen für den Dipolmomentoperator

$$\boldsymbol{\mu}_{pq} = \langle \psi_p | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi_q \rangle \quad (5.97)$$

und den Übergangsmatrixelementen

$$D_{pq}^{nm} = \langle \Psi_n | \hat{E}_{pq} | \Psi_m \rangle = \sum_{\mu, \nu} C_{\mu}^n C_{\nu}^m A_{pq}^{\mu\nu}; \quad (5.98)$$

die $A_{pq}^{\mu\nu}$ sind die Eielektronenkopplungskoeffizienten aus Gl. 5.59. Dies läßt sich etwa für zwei CASSCF-Wellenfunktionen mit gleicher, z. B. gemittelt optimierter Orbitalbasis leicht berechnen.

Sind die beiden MO-Basen hingegen nicht gleich, stimmen durch den nichtverschwindenden Überlapp die Kopplungskoeffizienten nicht mehr mit denen in Gl. 5.98 überein. Dies ist etwa bei für die beiden Zustände individuell optimierten CASSCF-Wellenfunktionen der Fall. Man kann das einfache Verhalten aus Gl. 5.96 jedoch zurückgewinnen, wenn man die beiden zugrundeliegenden Orbitalsätze $\boldsymbol{\psi}^X$ und $\boldsymbol{\psi}^Y$ durch die Bedingung

$$\langle \psi_p^A | \psi_q^B \rangle = \delta_{pq} \quad (5.99)$$

in zwei biorthonormale Sätze $\boldsymbol{\psi}^A$ und $\boldsymbol{\psi}^B$ transformiert. Dies ist die Grundlage der *complete active-space state interaction* (CASSI)-Methode [363, 364]. Es wird angenommen,

daß beide CASSCF-Wellenfunktionen den gleichen AO-Basissatz und die gleiche Anzahl inaktiver und aktiver Orbitale, also den gleichen Konfigurationsraum, benutzen. Die Transformationsmatrizen sind \mathcal{C}^{AX} und \mathcal{C}^{BX} , d. h.

$$\begin{aligned}\psi^A &= \mathcal{C}^{AX} \psi^X \\ \psi^B &= \mathcal{C}^{BY} \psi^Y.\end{aligned}\tag{5.100}$$

Aus Gl. 5.99 folgt dann der Zusammenhang

$$(\mathbf{S}^{XY})^{-1} = \mathcal{C}^{BY\dagger} \mathcal{C}^{AX}\tag{5.101}$$

für die Überlappungsmatrix \mathbf{S}^{XY} . Damit sich die CASSCF-Wellenfunktionen auch in den neuen Orbitalsätzen geschlossen und durch den gleichen Typ von Konfigurationen wie zuvor ausdrücken lassen, hat z. B. die nichtunitäre Transformation von ψ^X nach ψ^A die Blockform

$$\mathcal{C}^{AX} = \begin{pmatrix} \mathcal{C}_{ii}^{AX} & \mathbf{0} \\ \mathcal{C}_{ai}^{AX} & \mathcal{C}_{aa}^{AX} \end{pmatrix},\tag{5.102}$$

wobei i für inaktive und a für aktive MOs steht. Danach ist es durch eine Serie von Einelektronentransformationen möglich, die CI-Koeffizienten in die neue Orbitalbasis zu transformieren [363]. Schließlich kann man nach Gl. 5.96 die Übergangsdipolmomente — und entsprechend andere Übergangseigenschaften — gewinnen. Darüberhinaus ist es auch möglich, die Hamilton-Matrixelemente zwischen den CASSCF-Zuständen zu berechnen, das entsprechende Säkularproblem zu lösen und orthogonale, nichtwechselwirkende Eigenzustände zu erhalten [364].

5.5.2 Geometrieoptimierung und Minimumsenergiewege

Die GAUSSIAN-Programme [365, 366] benutzen eine modifizierte Version des Berny-Algorithmus von Schlegel *et al.* [367, 368] für die Optimierung von Geometrien, d. h. für die Suche nach lokalen Energieminima auf der durch die Born-Oppenheimer-Näherung in Kap. 5.2.1 gegebenen Potentialhyperfläche. Dabei werden *line searches* und *rational function optimization* (RFO) kombiniert (für Details siehe Ref. 308 und darin zitierte Veröffentlichungen).

Die wichtigsten Charakteristika eines Punktes \mathbf{R}_k auf der Potentialhyperfläche eines polyatomaren Moleküls sind neben der Gesamtenergie* $E^{\text{abs}}(\mathbf{R}_k)$ die erste Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten \mathbf{R} , der Gradientenvektor

$$\mathbf{g}_k = \nabla E^{\text{abs}}(\mathbf{R}_k),\tag{5.103}$$

und die zweite Ableitung, die Hesse-Matrix

$$\mathbf{B}_k = \nabla^2 E^{\text{abs}}(\mathbf{R}_k).\tag{5.104}$$

*Hierunter ist nach Gl. 5.11 die Summe aus der elektronischen Energie und der Coulomb-Wechselwirkung der Kerne zu verstehen.

Als mathematische Bedingungen für ein Minimum an einem Punkt \mathbf{R}^{\min} verschwindet der Gradientenvektor $\mathbf{g}^{\min} = 0$ und ist die Hesse-Matrix positiv definit, d. h. alle ihre Eigenwerte $\lambda_i^{\min} > 0$ mit $i = 1, \dots, f$ für f als Anzahl der Koordinaten (siehe auch Kap. 5.5.3).

Die Potentialhyperfläche läßt sich an einem Punkt \mathbf{R}_{k+1} im Schritt $k+1$ in eine Taylor-Reihe

$$E^{\text{abs}}(\mathbf{R}_{k+1}) = E^{\text{abs}}(\mathbf{R}_k) + \mathbf{g}_k^\dagger \Delta \mathbf{R}_k + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{R}_k^\dagger \mathbf{B}_k \Delta \mathbf{R}_k + \dots \quad (5.105)$$

um den Punkt \mathbf{R}_k im Schritt k mit $\Delta \mathbf{R}_k = \mathbf{R}_{k+1} - \mathbf{R}_k$ entwickeln. Entsprechend kann man die Optimierungsalgorithmen* klassifizieren nach Methoden nullter Ordnung, die nur die Energie selbst benutzen — z. B. Simplex und *sequential univariate* —, Methoden erster Ordnung, die auch den Gradienten einbeziehen — z. B. *steepest descent*, *conjugate gradient* und quasi-Newton —, und Methoden zweiter Ordnung, die zudem die Hesse-Matrix benötigen — Newton-Raphson —; einen Überblick geben z. B. Ref. 369–371.

Verfahren für die Geometrieoptimierung in quantenchemischen Programmpaketen beruhen zumeist auf Ansätzen erster Ordnung: Für viele Elektronenstrukturmethoden liegen analytische Gradienten vor, deren Formeln mit Hilfe des generalisierten Hellmann-Feynman-Theorems für variationelle bzw. durch Lagrange-Techniken für nichtvariationelle Wellenfunktionen erhalten werden können und nur erste Ableitungen der Integrale, nicht der MO- bzw. CI-Koeffizienten beinhalten [372]; ihre Ermittlung dauert üblicherweise nicht länger als die der Energien. Hesse-Matrizen sind jedoch nur etwa über die *coupled perturbed Hartree-Fock* (CPHF)-Gleichungen zugänglich und erfordern neben den zweiten Ableitungen der Integrale auch die ersten Ableitungen der Koeffizienten; sie wurden daher für weniger quantenchemische Verfahren entwickelt und sind erheblich aufwendiger zu berechnen. Die numerische Bestimmung von Gradienten und Hesse-Matrizen bei polyatomaren Systemen ist in der Regel sehr rechenzeitintensiv.

In GAUSSIAN erfolgt zunächst ein *line search* zwischen der letzten und der vorherigen Geometrie mit der niedrigsten Energie. Je nachdem, ob nur die Gradienten oder auch die Hesse-Matrizen an den Endpunkten vorliegen, werden Polynome dritter bis fünfter Ordnung an die Punkte gefittet; diese Methode ist also erster oder zweiter Ordnung. Als nächste Geometrie wird dann das Minimum der Fitfunktion verwendet (für Einzelheiten siehe Ref. 308).

Von dieser — oder dem Startpunkt — aus ermittelt man schließlich durch den RFO-Algorithmus [373] einen neuen quadratischen Schritt. Dem RFO-Ansatz liegt die „rationale Funktion“

$$\begin{aligned} E^{\text{abs}}(\mathbf{R}_{k+1}) &= E^{\text{abs}}(\mathbf{R}_k) + \frac{\mathbf{g}_k^\dagger \Delta \mathbf{R}_k + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{R}_k^\dagger \mathbf{B}_k \Delta \mathbf{R}_k}{1 + \Delta \mathbf{R}_k^\dagger \mathbf{S}_k \Delta \mathbf{R}_k} \\ &= E^{\text{abs}}(\mathbf{R}_k) + \frac{1}{2} \frac{\begin{bmatrix} \Delta \mathbf{R}_k^\dagger & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{B}_k & \mathbf{g}_k \\ \mathbf{g}_k^\dagger & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \mathbf{R}_k \\ 1 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \Delta \mathbf{R}_k^\dagger & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0}^\dagger & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \mathbf{R}_k \\ 1 \end{bmatrix}} \end{aligned} \quad (5.106)$$

*Dies gilt nicht nur für Optimierungen der Geometrie, sondern auch für solche der Wellenfunktion.

als Modell für die lokale Region der Potentialhyperfläche zugrunde. Durch den Nenner wird die Schrittlänge verkürzt; zur Einschränkung auf den Vertrauensradius setzt GAUSSIAN jedoch noch weitere Methoden ein (siehe Ref. 308 und darin zitierte Veröffentlichungen). \mathbf{S} ist eine symmetrische Matrix, die man üblicherweise als mit einem Skalierungsfaktor s multiplizierte Einheitsmatrix $\mathbf{S} = s\mathbf{1}$ ausdrückt. Um einen stationären Punkt in diesem Modell zu finden, wird Gl. 5.106 differenziert und gleich null gesetzt (s. o.). Man erhält die Eigenwertgleichungen

$$\begin{bmatrix} \mathbf{B}_k & \mathbf{g}_k \\ \mathbf{g}_k^\dagger & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\mathbf{R}_k \\ 1 \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0}^\dagger & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\mathbf{R}_k \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (5.107)$$

Ihre Lösungen sind $f + 1$ Eigenvektoren und Eigenwerte $\lambda = 2[E^{\text{abs}}(\mathbf{R}_{k+1}) - E^{\text{abs}}(\mathbf{R}_k)]$; das Minimum entspricht dem niedrigsten Eigenwert. Aufgrund der um eins erhöhten Dimension spricht man von einem *augmented Hessian*-Verfahren (siehe auch Kap. 5.4.2). Sein Vorteil ist, daß es immer in ein Minimum und nicht auf einen Sattelpunkt oder ein Maximum konvergiert. Der nächste Schritt ermittelt sich zu

$$\mathbf{R}_{k+1} = \mathbf{R}_k - (\mathbf{B}_k - \lambda\mathbf{S})^{-1}\mathbf{g}_k. \quad (5.108)$$

Stehen zweite Ableitungen zur Verfügung, handelt es sich beim RFO-Algorithmus um ein Verfahren zweiter Ordnung. In der Regel ist dies jedoch nicht der Fall, und die Hesse-Matrix wird durch Informationen aus früheren Punkten abgeschätzt; dies entspricht dem Vorgehen der quasi-Newton-Methoden. Dazu muß die Bedingung

$$\Delta\mathbf{g}_{k-1} = \mathbf{B}_k\Delta\mathbf{R}_{k-1} \quad (5.109)$$

mit $\Delta\mathbf{g}_{k-1} = \mathbf{g}_k - \mathbf{g}_{k-1}$ erfüllt werden. In GAUSSIAN benutzt man dazu z. B. eine iterative Form der Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)-Formel [374–377]

$$\mathbf{B}_k = \mathbf{B}_{k-1} + \frac{\Delta\mathbf{g}_{k-1}\Delta\mathbf{g}_{k-1}^\dagger}{\Delta\mathbf{g}_{k-1}^\dagger\Delta\mathbf{R}_{k-1}} - \frac{\mathbf{B}_{k-1}\Delta\mathbf{R}_{k-1}\Delta\mathbf{R}_{k-1}^\dagger\mathbf{B}_{k-1}}{\Delta\mathbf{R}_{k-1}^\dagger\mathbf{B}_{k-1}\Delta\mathbf{R}_{k-1}}, \quad (5.110)$$

die inherent garantiert, daß \mathbf{B}_k positive definit bleibt. Diese wird mit einer Modifikation des Updateschemas von Schlegel [367] kombiniert: Dieses erneuert die Hesse-Matrix in dem durch den aktuellen und die vorhergehenden Schritte erfaßten Unterraum, indem alle vorliegenden Gradienten in diesen projiziert und die entsprechenden Elemente der Hesse-Matrix daraus berechnet werden; für Einzelheiten sei auf Ref. 367, 369, 370 verwiesen. Mit diesem Verfahren kann die Konvergenz beschleunigt werden. An der Startgeometrie wird die Hesse-Matrix einem Valenzkraftfeld [378] entnommen.

Eingeschränkte Geometrieoptimierungen werden in GAUSSIAN erreicht, indem die zu den festgehaltenen Koordinaten gehörenden Komponenten des Gradientenvektors gelöscht oder herausprojiziert werden. Ein Reaktionspfad kann etwa dadurch verfolgt werden, daß die dominante „Reaktionskoordinate“ schrittweise verändert und jeweils alle übrigen Freiheitsgrade optimiert werden; dies bezeichnet man häufig als „*coordinate driving*“. Dieser Minimumsenergieweg zeichnet sich gegenüber *linear* und *quadratic synchronos transit*

zwischen Edukten und Produkten durch die an jedem Punkt angepaßte Geometrie aus. Aufgrund der Konzentration auf eine Koordinate kann die Verfolgung eines Reaktionspfades allerdings bei zunehmender Bedeutung anderer Freiheitsgrade problematisch werden. Da in der vorliegenden Arbeit jedoch die Reaktionskoordinaten durch die mechanistischen Modelle in Kap. 3.3.2 vorgegeben sind, stellt *coordinate driving* hier die ideale Wahl dar. Es gibt eine Reihe weiterer mathematischer Definitionen für Reaktionswege (siehe z. B. Ref. 369, 370, 379 und darin zitierte Veröffentlichungen), die in der Regel die Geometrien der Edukte, der Produkte und des Übergangszustands gemeinsam haben. Die bekanntesten sind sicherlich der *intrinsic reaction coordinate* (IRC)-Weg, ein am Übergangszustand beginnender *steepest descent*-Pfad in massengewichteten kartesischen Koordinaten, sowie die Gradientenextremalwege, entlang derer der Gradient ein Eigenvektor der Hesse-Matrix ist, und die auch „bergauf“ verfolgt werden können. Ersterer verlangt jedoch Vorkenntnisse über die Potentialfläche, und letztere sind technisch aufwendig und praktisch oft nicht leicht zu handhaben, so daß beide hier nicht geeignet sind.

5.5.3 Normalkoordinatenanalyse

Im weiteren wird die Analyse der Normalschwingungsfrequenzen an den Minima aus den quantenchemischen Geometrieoptimierungen im vorhergehenden Kapitel erläutert. Da diese in der vorliegenden Arbeit mit dem Programm GAUSSIAN [365, 366] durchgeführt wurden, folgt die Darstellung weitgehend Ref. 380; diese baut auf dem Standardwerk Ref. 381 auf.

Die Hesse-Matrix der partiellen zweiten Ableitungen der Energie $E(\boldsymbol{\xi})$ nach den kartesischen Koordinaten $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{3N}$ enthält am Minimum* die Kraftkonstanten

$$B_{ij}^{\text{cart}} = \left(\frac{\partial^2 E^{\text{abs}}}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)^{\text{min}} \quad (5.111)$$

mit $i, j = 1, 2, \dots, 3N$. Diese werden über

$$B_{ij}^{\text{mwc}} = \frac{B_{ij}^{\text{cart}}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left(\frac{\partial^2 E^{\text{abs}}}{\partial q_i \partial q_j} \right)^{\text{min}} \quad (5.112)$$

in massengewichtete kartesische Koordinaten $q_1 = \sqrt{m_1} \xi_1$, $q_2 = \sqrt{m_1} \xi_2$ usw. überführt. Diagonalisiert man die entsprechende Matrix \mathbf{B}^{mwc} , sollten die niedrigsten sechs (bei linearen Molekülen fünf) Wurzeln der Eigenwerte den Translations- und Rotationsmoden des Moleküls entsprechen und nahe bei null liegen.

Zu ihrer Beseitigung wird der Ursprung zunächst durch $\mathbf{R}_{\mathcal{A}}^{\text{com}} = \mathbf{R}_{\mathcal{A}} - \mathbf{r}_{\text{com}}$ für alle Atome \mathcal{A} zum Massenmittelpunkt

$$\mathbf{r}_{\text{com}} = \frac{\sum_{\mathcal{A}} m_{\mathcal{A}} \mathbf{R}_{\mathcal{A}}}{\sum_{\mathcal{A}} m_{\mathcal{A}}} \quad (5.113)$$

*Stationäre Punkte sind nicht von der Wahl der Koordinaten abhängig.

verschoben und der Trägheitstensor \mathbf{I} mit $I_{xx} = \sum_{\mathcal{A}} m_{\mathcal{A}}(y_{\mathcal{A}}^2 + z_{\mathcal{A}}^2)$, $I_{xy} = -\sum_{\mathcal{A}} m_{\mathcal{A}}x_{\mathcal{A}}y_{\mathcal{A}}$ usw. berechnet. Man diagonalisiert diese symmetrische Matrix durch

$$\mathbf{I}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{I} \mathbf{X} \quad (5.114)$$

und erhält die Eigenwerte \mathbf{I}' und die Matrix \mathbf{X} mit den normalisierten Eigenvektoren. Die Eigenwerte entsprechen den Trägheitsmomenten entlang der Hauptträgheitsachsen; aus ihnen lassen sich für $I'_A \leq I'_B \leq I'_C$ die Rotationskonstanten

$$\begin{aligned} A &= \hbar/4\pi I'_A \\ B &= \hbar/4\pi I'_B \\ C &= \hbar/4\pi I'_C \end{aligned} \quad (5.115)$$

in nichtatomaren Einheiten gewinnen [60].

Im nächsten Schritt wird die Transformationsmatrix \mathbf{D} aufgestellt, um die Translations- und Rotationsbewegungen des Moleküls herauszuseparieren. Sie besteht aus drei der Translation und drei der Rotation entsprechenden Vektoren, die nach den Bedingungen von Sayvetz aus den $\sqrt{m_i}$, \mathbf{R}^{com} und \mathbf{X} gebildet werden; für die genaue Vorgehensweise sei auf Ref. 380 verwiesen. Bei ihrer Normalisierung werden die verschwindenden Vektoren eliminiert. Nach Orthogonalisierung erhält man eine Matrix \mathbf{D} , die von massengewichteten kartesischen Koordinaten in interne Koordinaten $\mathbf{S} = \mathbf{D}\mathbf{q}$ umwandelt, wobei Rotation und Translation abgespalten werden.

Mit dieser Transformationsmatrix wird die Hesse-Matrix \mathbf{B}^{mwc} in interne Koordinaten

$$\mathbf{B}^{\text{int}} = \mathbf{D}^\dagger \mathbf{B}^{\text{mwc}} \mathbf{D} \quad (5.116)$$

überführt. Die den Kraftkonstanten in internen Koordinaten entsprechende $3\mathcal{N} - 6 \times 3\mathcal{N} - 6$ (bei linearen Molekülen $3\mathcal{N} - 5 \times 3\mathcal{N} - 5$) Untermatrix $\mathbf{B}^{\text{int}'}$ diagonalisiert man mit

$$\mathbf{L}^\dagger \mathbf{B}^{\text{int}'}/\mathbf{L} = \mathbf{\Lambda}; \quad (5.117)$$

$\mathbf{\Lambda}$ ist eine Diagonalmatrix mit den Eigenwerten $\lambda_i = 4\pi^2\nu^2$, \mathbf{L} die Matrix der Eigenvektoren. Aus den Eigenwerten erhält man schließlich über

$$\tilde{\nu}_i = \sqrt{\frac{\lambda_i}{4\pi^2 c^2}} \quad (5.118)$$

die Frequenzen in Wellenzahlen.

Kombiniert man Gl. 5.116 und 5.117, gelangt man zu

$$\mathbf{L}^\dagger \mathbf{D}^\dagger \mathbf{B}^{\text{mwc}'}/\mathbf{D}\mathbf{L} = \mathbf{\Lambda}. \quad (5.119)$$

Daraus berechnet sich $\mathbf{I}^{\text{cart}} = \mathbf{MDL}$ mit der Diagonalmatrix der $M_{ii} = 1/\sqrt{m_i}$ (s. o.) und den Elementen

$$I_{ki}^{\text{cart}} = \sum_{j=1}^{3\mathcal{N}} \frac{D_{kj} L_{ji}}{\sqrt{m_j}}. \quad (5.120)$$

Normiert man diese Matrix mit

$$\mathbf{N}_i = \sqrt{\left(\sum_{k=1}^{3\mathcal{N}} I_{ki}^{\text{cart}2} \right)^{-1}}, \quad (5.121)$$

erhält man die Auslenkungen der Normalmoden in kartesischen Koordinaten.

6 Methodik

6.1 Voraussetzungen

6.1.1 Betrachtete Verbindungen

Im quantenchemischen Teil der vorliegenden Arbeit werden die drei *para*-substituierten Anilinderivate ABN, DMABN und DMABE (siehe Abb. 1.1 und 6.1) behandelt. Als Prototyp dual fluoreszierender organischer Donor-Akzeptor-Verbindungen stellt DMABN den Kern der Studien dar. Es zeichnet sich durch eine stark elektronenliefernde Aminogruppe (+M-Effekt > -I-Effekt [382]) mit voluminösen Methylgruppen (+I-Effekt [382]), einen Benzolring als Spacer und eine stark elektronenziehende Nitrilgruppe (-I-Effekt, -M-Effekt [382]) aus. Mit 21 Atomen und 78 Elektronen ist es das einfachste Molekül, das zwar noch nicht in der Gasphase oder in unpolaren Lösungsmitteln, jedoch in polaren Lösungsmitteln photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer zeigt. Dadurch läßt es sich mit aufwendigen quantenchemischen Methoden berechnen und bietet eine Fülle experimenteller und theoretischer Vergleichsdaten, wie in Kap. 3.2 und 3.4 deutlich wurde. Die beiden Derivate ABN und DMABE haben für theoretische Betrachtungen den Vorteil, daß sie neben einer ähnlichen geometrischen und elektronischen Struktur auch annähernd die gleiche Größe wie DMABN besitzen. Damit lassen sich einerseits für alle drei Verbindungen dieselben Methoden anwenden und die ermittelten Eigenschaften gut miteinander vergleichen; andererseits eignen sich die strukturellen Variationen in den Abkömmlingen, um sterische und elektronische Effekte der beiden Substituenten am Benzolring zu untersuchen.

In ABN sind die beiden Methylgruppen des Amindonors durch platzsparende, kaum elektronenliefernde Wasserstoffatome ersetzt. Da das Molekül trotz der mit DMABN eng verwandten Konstitution auch in stark polarer Lösung nur normal emittiert, bietet es sich für Vergleichsrechnungen etwa entlang des TICT-Reaktionspfades an. Mit 15 Atomen und 62 Elektronen ist es das kleinste Molekül der Gruppe, und seine geometrischen und energetischen Eigenschaften sind experimentell teilweise sogar genauer bekannt als die von DMABN (siehe Kap. 3.2). Daher stellt es einen idealen zusätzlichen Testfall für die Güte der eingesetzten Methoden dar. Bereits zuvor wurde ABN in einer Reihe von quantenchemischen Studien betrachtet [34, 35, 42–44, 159, 164, 165, 208, 212, 213, 225, 239, 250, 252, 258, 261, 269, 271, 275], deren Ergebnisse hier ebenfalls zum Vergleich herangezogen werden können.

In DMABE findet man statt der Nitril- die weniger stark elektronenziehende Ethinylgruppe als Akzeptor. Dieses Derivat ist mit 22 Atomen und 78 Elektronen nur

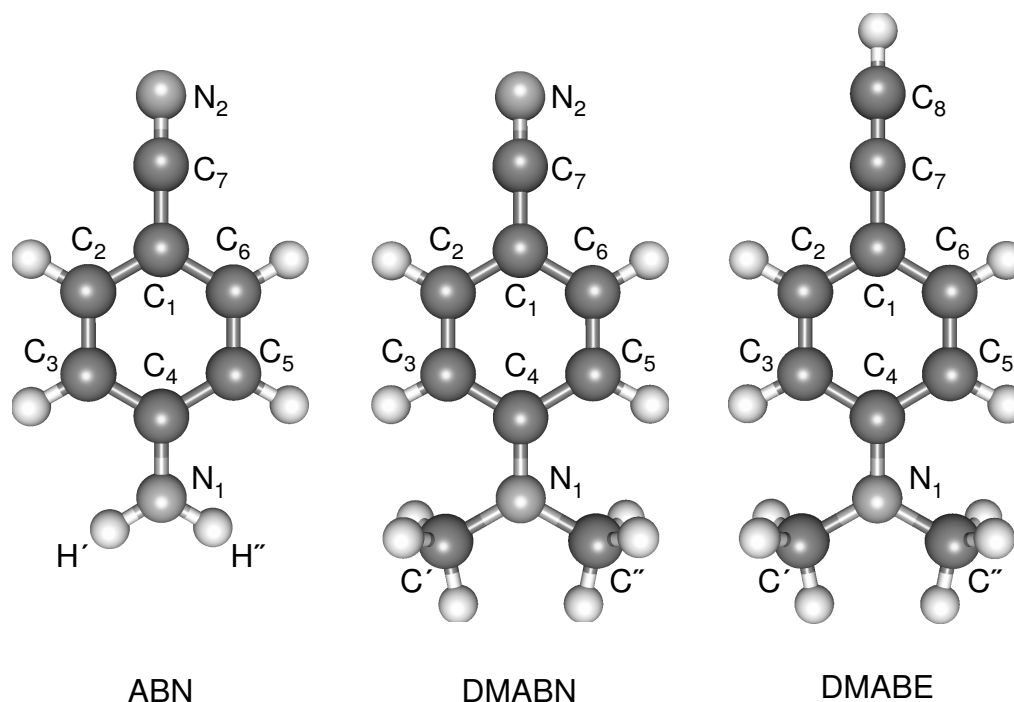


Abb. 6.1: Konstitution und Atomnumerierungen von ABN, DMABN und DMABE anhand der MP2-Geometrien der Grundzustände mit C_{2v} -Symmetrie.

unwesentlich größer und isoelektronisch zu DMABN. Es wurde ursprünglich in theoretischen Untersuchungen von Sobolewski und Domcke [47, 48] als Beispielverbindung für den RICT-Reaktionsweg vorgeschlagen, zeigte in einer experimentellen Studie von Zachariasse *et al.* [105] jedoch ebenfalls in keinem Medium duale Fluoreszenz. Infolge dieses Widerspruchs wird DMABE hier vor allem für die Differenzierung von TICT- und RICT-Mechanismus eingesetzt.

6.1.2 Reaktionskoordinaten

Um die in Kap. 3.3.2 dargestellten mechanistischen Vorschläge quantenchemisch behandeln zu können, ist zunächst eine Definition der geometrischen Parameter erforderlich, die die verschiedenen Reaktionswege festlegen. Abb. 6.1 zeigt dazu die Numerierung der wichtigsten Atome in den einzelnen Molekülen. Für die an die Position der Aminogruppe gekoppelten TICT- und WICT*-Mechanismen sind in erster Linie die beiden Diederwinkel $\tau_1 = C_3C_4N_1H'$ bzw. $C_3C_4N_1C'$ und $\tau_2 = C_5C_4N_1H''$ bzw. $C_5C_4N_1C''$ von Bedeutung.

*Dies gilt ebenso für seine Umkehrung, den PICT-Reaktionspfad. Da hier jedoch üblicherweise die planare C_{2v} -Geometrie als Ausgangspunkt dient, wird im folgenden meistens vom WICT-Reaktionsweg gesprochen.

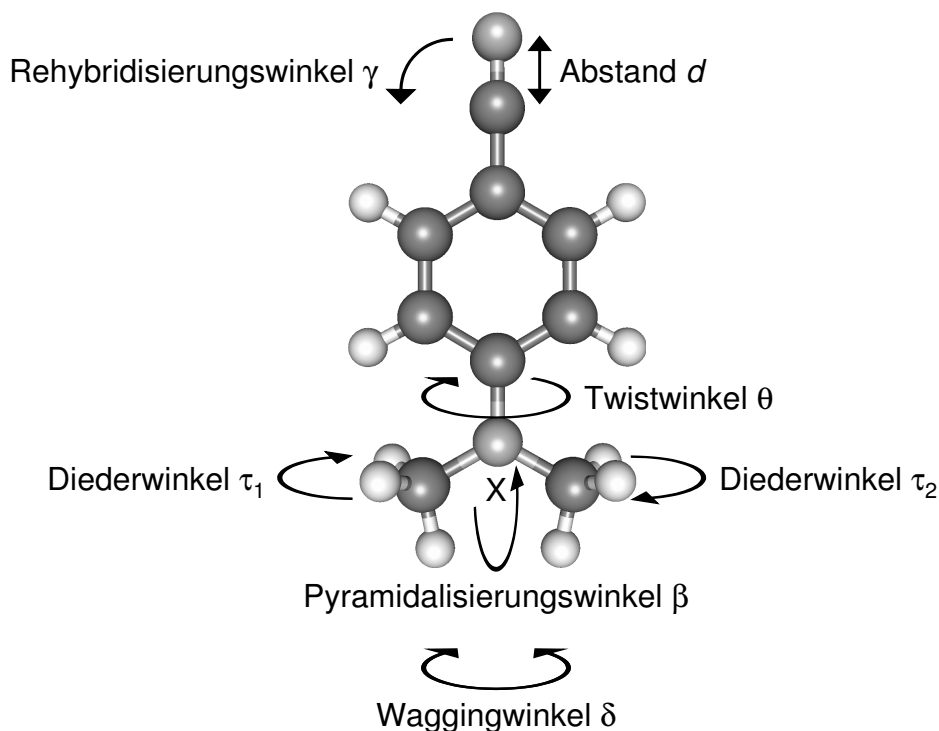


Abb. 6.2: Veranschaulichung der verschiedenen Reaktionskoordinaten anhand der MP2-Geometrie des Grundzustands von DMABN mit C_{2v} -Symmetrie. Exakte Definitionen der einzelnen Größen im Text.

Durch ihre Linearkombination lassen sich der „Twistwinkel“

$$\theta = \frac{\tau_1 + \tau_2}{2} \quad (6.1)$$

als Reaktionskoordinate des TICT- und der „Waggingwinkel“

$$\delta = \frac{\tau_1 - \tau_2}{2} \quad (6.2)$$

als Reaktionskoordinate des WICT*-Weges definieren (siehe Abb. 6.2).

In der Literatur [36, 38, 44–46, 162, 164, 176, 182, 239, 240, 249, 251, 252, 268–270] wird oft noch eine weitere Größe benutzt, um die Abweichung der Aminogruppe von der Planarität zu beschreiben; diese wird hier als „Pyramidalisierungswinkel“ β bezeichnet. Er ist definiert als der Winkel einer gedachten Verlängerung der Bindung C_4N_1 mit einer Verbindungslinie von N_1 zum Mittelpunkt zwischen H' und H'' bzw. C' und C'' , genannt X (siehe Abb. 6.2). δ und β lassen sich nicht einfach ineinander umrechnen, ohne andere geometrische Parameter zur Hilfe zu nehmen, und wurden daher unabhängig voneinander bestimmt. Zusammen mit θ erfasst jedoch jede der beiden Größen[†] die wesentlichen Aspekte

*Eine Vergrößerung von δ entspricht dem WICT-, eine Verkleinerung dem PICT-Pfad.

[†]Leider erfolgt in manchen Veröffentlichungen keine klare Abgrenzung zwischen δ und β (siehe z. B. Ref. 39, 42, 275), und für den Pyramidalisierungswinkel existiert eine Reihe leicht variierender Definitionen, die z. T. auch die Benzolringebene einbeziehen. Dies erschwert den Vergleich der Ergebnisse untereinander.

der Stellung der Aminogruppe. Die Beschreibung mittels θ und δ hat den Vorteil, daß beiden Größen eine äquivalente Definition über τ_1 und τ_2 zugrunde liegt, während die Beschreibung mittels θ und β anschaulicher ist. Im folgenden wird entlang der TICT- und RICT-Reaktionswege mit θ und δ gearbeitet; bei einzelnen Geometrien ist zum Vergleich β angegeben.

Der RICT-Reaktionspfad läßt sich sowohl über den supplementären Bindungswinkel $\gamma = 180^\circ - \text{C}_1\text{C}_7\text{N}_2$ bzw. $180^\circ - \text{C}_1\text{C}_7\text{C}_8^*$, bezeichnet als „Rehybridisierungswinkel“, als auch über die Bindungslänge $d = \text{C}_7\text{N}_2$ bzw. C_7C_8 definieren. Ersteres ist die unmittelbare Methode; letzteres erlaubt jedoch, für einen Teil der Zustände — diejenigen, die ihr Minimum bei gestreckter Geometrie mit $\gamma = 0^\circ$ haben — eine höhere Symmetrie zu benutzen, wie im nächsten Kapitel erläutert wird. Dies ermöglicht eine stärkere Aufgliederung der Zustände und eine Vereinfachung der Rechnungen. Im folgenden wird entlang des RICT-Reaktionsweges die Beschreibung mit d verwendet, an einigen Stellen ist zum Vergleich γ aufgelistet.

6.1.3 Symmetrie

Quantenchemische Berechnungen sollten soweit wie möglich die Symmetrie eines Systems ausnutzen. Jedes berücksichtigte Symmetrieelement führt dazu, daß etwa bestimmte Integrale von AOs und MOs oder bestimmte Ableitungen der Energie nach den Atomkoordinaten von vornherein verschwinden oder identisch zu ihren Symmetrieäquivalenten werden (siehe z. B. Ref. 293, 383, 384). Dies spart i. allg. Rechenzeit, Arbeitsspeicher und Festplattenplatz des Computers und erlaubt damit erst den Einsatz aufwendiger Methoden oder die Behandlung großer Moleküle. Insbesondere bei zuvor ungenügend bekannten Systemen wird durch die geringere Anzahl relevanter Terme und ihre Einordnung in Symmetrierassen auch die Auswertung der Ergebnisse — z. B. von Orbitalen, elektronischen Zuständen, Geometrien und Normalmoden — erleichtert.

Wie im vorhergehenden Kapitel deutlich wurde, spielt die Symmetrie ebenso eine entscheidende Rolle bei der Definition der Reaktionswege. Zum einen lassen sich mit Hilfe von Symmetriestriktionen bei der Geometrieonstruktion übersichtliche Ausschnitte aus den zumeist vieldimensionalen Potentialhyperflächen festlegen. Will man zusätzlich die noch nicht durch die Symmetrie festgelegten Anteile der Geometrien für unterschiedliche Zustände optimieren, so hängt i. allg. die Anzahl zugänglicher Zustände von der Ordnung der Punktgruppe ab. Denn die Geometrieoptimierungsalgorithmen führen aufgrund von Zustandskreuzungen erfahrungsgemäß nur zum nächsten lokalen Minimum des niedrigsten Zustands der gewählten Symmetrierasse. Nur bei strukturell und energetisch weit auseinanderliegenden Startkonformationen und Endminima kann man möglicherweise mehr als eine Geometrie pro Rasse erhalten.

Zum anderen bestimmt die Symmetrie der Geometrie auch die maximale Symmetrie der Wellenfunktion. Will man an optimierten Molekülstrukturen Single-Point-Berechnungen

*Der eigentliche Bindungswinkel $\text{C}_1\text{C}_7\text{N}_2$ bzw. $\text{C}_1\text{C}_7\text{C}_8$ würde der RICT-Reaktionskoordinate und dem Abstand d entgegengesetzt verlaufen.

durchführen, muß die Rasse der Wellenfunktion aus der Punktgruppe, innerhalb derer die Geometrie bestimmt wurde, oder aus einer ihrer Untergruppen stammen. Im Gegensatz zu oben ist die Berechnung höher angeregter Zustände einer Symmetriearasse praktisch möglich; allerdings ist die Konvergenz für höhere Wurzeln der Wellenfunktion etwa aufgrund von *root flipping* oft schlecht [57, 361, 385]. Da hier nur ein Interesse an niedrig angeregten Valenzzuständen wie L_b und L_a besteht und zur Betrachtung höher angeregter Zustände wahrscheinlich Rydbergzustände einbezogen werden müßten, werden im folgenden soweit möglich nur die tiefsten angeregten Zustände einer Rasse betrachtet. An isolierten Punkten auf der Potentialhyperfläche wurde zur effektiven Berechnung und Auswertung die Symmetrie der Wellenfunktion identisch zu der der Geometrie gewählt. Entlang der unterschiedlichen Reaktionswege kann es allerdings — etwa durch ausgezeichnete Anfangs- und Endpunkte — zum Wechsel der geometrischen Punktgruppe kommen. Um trotzdem einheitliche Ergebnisse zu erhalten, muß die Flexibilität der Wellenfunktion möglichst konstant gehalten werden, weshalb ihre Symmetrie üblicherweise auf die höchste entlang des gesamten Pfades erhaltene Punktgruppe gesetzt wurde.

Die maximal von DMABN und seinen Derivaten erreichbare Punktgruppe ist C_{2v} , wenn die Aminogruppe ungedreht und planar in der Ebene des Benzolrings liegt und die *para*-ständige Dreifachbindung gestreckt ist ($\tau_1 = \tau_2 = \theta = \delta = \beta = \gamma = 0^*$). Ausgehend von diesem Punkt lassen sich mit Hilfe der in Kap. 6.1.2 beschriebenen Reaktionskoordinaten den verschiedenen mechanistischen Vorstellungen (siehe Kap. 3.3.2) entsprechende idealisierte Reaktionswege definieren. Diese stellen Linien innerhalb des Geometrieraums dar und sind in Abb. 6.3 am Beispiel von DMABN schematisch aufgezeichnet. Natürlich sind die gezeigten Punkte, Linien und Flächen nur Projektionen aus der vieldimensionalen Potentialhyperfläche in den entsprechenden Unterraum und verlangen neben der passenden Symmetriestreiktion auch eine Festlegung der dadurch nicht erfaßten Koordinaten. Soweit nicht anders erwähnt, geschieht dies hier durch Geometrieoptimierung der restlichen Koordinaten im jeweiligen Zustand.

Bleibt die Aminogruppe während des Twists planar und der Elektronenakzeptor gestreckt ($\tau_1 = \tau_2 = \theta \neq 0^\circ$, $\delta = \beta = \gamma = 0^\circ$), erhält man einen idealisierten TICT-Reaktionsweg mit C_2 -Symmetrie. Dieser endet bei vollständiger Verdrillung mit der Aminogruppe senkrecht zur Benzolringebene ($\tau_1 = \tau_2 = \theta = 90^\circ$, $\delta = \beta = \gamma = 0^\circ$) wiederum in einer höhersymmetrischen, als C'_{2v} -Geometrie bezeichneten Struktur. Dreht sich umgekehrt die Aminogruppe nicht, wird aber pyramidal ($\theta = 0^\circ$, $\tau_1 = -\tau_2 = \delta \neq 0^\circ$), so ergibt sich in Hinrichtung der WICT- und in Rückrichtung der PICT-Reaktionsweg; jeder hat C_s -Symmetrie mit der Spiegel- senkrecht zur Molekülebene. Pyramidalisiert man die Aminogruppe ausgehend von der vollständig getwisteten C'_{2v} -Geometrie ($\theta = 90^\circ$, $\tau_1 - 90^\circ = 90^\circ - \tau_2 = \delta \neq 0^\circ$), findet man einen linearen Ausschnitt aus der Potentialhyperfläche, bei dem Spiegel- und Molekülebene zusammenfallen; ihm wird entsprechend C'_s -Symmetrie zugeordnet. Analog könnte man beide Mechanismen auch über den

*Eine entsprechende Geometrie ließe sich natürlich ebenso mit $\tau_1 = \tau_2 = \pm 180^\circ$ generieren. Hier wird jedoch nur das durch $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ und $0^\circ \leq \delta \leq 90^\circ$ definierte „Viertel“ der Aminogruppenbewegung betrachtet; alle weiteren Positionen sind symmetrieäquivalent.

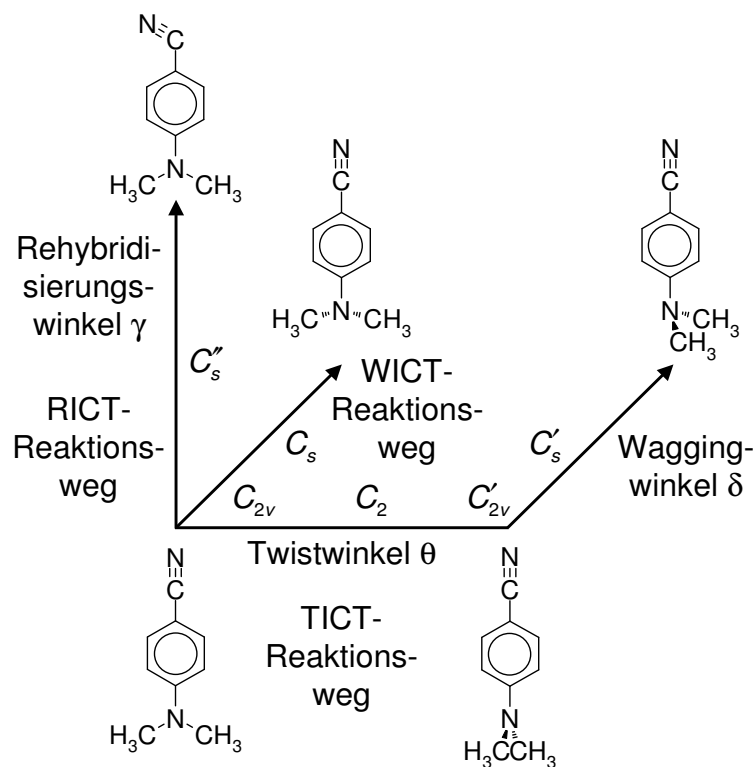


Abb. 6.3: Veranschaulichung der Geometrie- und Symmetrieänderungen entlang der unterschiedlichen Reaktionswege anhand des DMABN-Moleküls. Exakte Definitionen der einzelnen Pfade im Text.

Pyramidalisierungswinkel β beschreiben. Ein weiterer von der C_{2v} -Struktur ausgehender Reaktionsweg ist der RICT-Reaktionsweg. In Abhängigkeit davon, ob sich im betreffenden elektronischen Zustand bei einer Verlängerung der C_7N_2 - bzw. C_7C_8 -Bindung d ebenfalls der Rehybridisierungswinkel γ ändert oder nicht ($\gamma \neq 0^\circ$ oder $\gamma = 0^\circ$, $\tau_1 = \tau_2 = \theta = \delta = \beta = 0^\circ$), hat der RICT-Pfad C_s'' -Symmetrie mit der Spiegel- in der Molekülebene oder C_{2v} -Symmetrie. Die meisten Kombinationen dieser Reaktionswege — verläßt man also die in Abb. 6.3 eingezeichneten Geraden — führen zu Geometrien mit C_1 -Symmetrie. Ein in dieser Arbeit untersuchtes Beispiel ist es etwa, entlang des TICT-Reaktionsweges zusätzlich die Pyramidalisierung der Aminogruppe zu erlauben ($\tau_1 \neq \tau_2$, $\theta \neq 0^\circ$, $\delta \neq 0^\circ$, $\beta \neq 0^\circ$, $\gamma \neq 0^\circ$).

Tab. 6.1 enthält noch einmal eine Auflistung aller Werte der Reaktionskoordinaten entlang der einzelnen Symmetriewege; gleichzeitig sind die Rassen der verschiedenen beteiligten elektronischen Zustände angegeben. Auf deren Charakter wird im weiteren Verlauf der Arbeit — etwa in Kap. 7.1.3 und 7.3.1 — noch im Detail eingegangen; an dieser Stelle soll zunächst eine vorläufige Einordnung entsprechend den wichtigsten Elektronenanregungen erfolgen: Der Grundzustand S_0 stellt den jeweils niedrigsten vollsymmetrischen Zustand dar. Bei der planaren C_{2v} -Konfiguration lassen sich L_b und L_a entsprechend ihrer Plattchen Nomenklatur [62] von den analogen $\pi_\perp \rightarrow \pi_\perp^*$ -Zuständen B_{2u} und B_{1u} in Benzol (siehe z. B. Ref. 4) ableiten, wobei hier zusätzlich Amino- n_\perp - und

Tab. 6.1: Definition der unterschiedlichen Reaktionswege in den einzelnen Punktgruppen mit Hilfe der verschiedenen Reaktionskoordinaten und Zuordnung der niedrigsten elektronischen Zustände von DMABN und seinen Derivaten zu bestimmten Symmetrierassen.

Reaktions- weg	Symmetrie	Winkel						Zustand			
		$\tau_1/^\circ$	$\tau_2/^\circ$	$\theta/^\circ$	$\delta/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	S_0	L_b	L_a	S_3
TICT	C_{2v}	0	0	0	0	0	0	$1A_1$	$1B_2$	$2A_1$	
	C'_{2v}	90	90	90	0	0	0	$1A_1$	$1B_2$	$1A_2$	
	C_2				0	0	0	$1A$	$1B$	$2A$	
	C_1							$1A$	$2A, 3A^a$	$3A, 2A^a$	
WICT	C_s			0				$1A'$	$1A''$	$2A'$	
	C'_s			90				$1A'$	$2A'$	$1A''$	
RICT	C''_s	0	0	0	0	0		$1A'$			$1A''$

^a abhängig vom Fortschritt der Reaktionskoordinate und von der Methode

Nitril- π_\perp - und $-\pi_\perp^*$ -Orbitale in das konjugierte Elektronensystem integriert sind. Bei der vollständig getwisteten C'_{2v} -Geometrie ändert sich der L_b -Zustand kaum, während in L_a nun ein Elektron aus dem in der Molekülebene liegenden n_\parallel -Orbital der Aminogruppe in die senkrecht stehenden π_\perp^* -Orbitale des Benzolrings bzw. der Nitrilgruppe angeregt wird [36, 42–44, 225, 240, 254, 259, 274]. Den Charakter der beiden Zustände entlang der abgeleiteten TICT- und WICT-Reaktionswege erhält man durch Übertragung der Rassen in die zugehörige Untergruppe. Der RICT-Zustand, der im folgenden als S_3 bezeichnet wird, ist durch eine Anregung von den senkrecht zur Molekülebene stehenden π_\perp -Orbitalen des Benzolrings bzw. der Aminogruppe zum in der Ebene liegenden π_\parallel^* -Orbital der *para*-ständigen Dreifachbindung gekennzeichnet und daher antisymmetrisch [34, 44, 47, 48, 246].

6.2 Durchführung

6.2.1 Geometrieoptimierungen

Für die Optimierung einzelner Punkte reichte der Start bei idealisierten, voroptimierten oder dem Experiment (siehe Tab. 3.3 und 3.4) entnommenen Geometrien aus. Die unterschiedlichen Reaktionspfade wurden — soweit nicht anders erwähnt — in jedem zugänglichen elektronischen Zustand (siehe Kap. 6.1.3) als Minimumsenergiewege mit Hilfe des *coordinate driving*-Ansatzes erzeugt (siehe Kap. 5.5.2). Dies bedeutet, daß die Reaktionskoordinate schrittweise variiert und festgehalten wurde, während alle übrigen Koordinaten im Rahmen der jeweiligen Symmetrierestriktionen optimiert wurden. Dazu fixierte man beim TICT-Reaktionsweg in C_2 -Symmetrie τ_1 und τ_2 bzw. θ und in C_1 -Symmetrie τ_1 in Abständen von 10° oder 15° , beim WICT-Reaktionsweg mit C_s - oder C'_s -Symmetrie τ_1 und τ_2 bzw. δ in Abständen von 10° sowie beim RICT-Reaktionsweg mit C_{2v} - oder C''_s -Symmetrie d in Abständen von 0.02 \AA bis 0.05 \AA . Üblicherweise begann man dabei bei

niedrigen Werten für die Reaktionskoordinate; in einigen Fällen — insbesondere mit C_1 -Symmetrie — wurde die Reversibilität* der erhaltenen Pfade überprüft. Teilweise wurden die Reaktionswege um ihre Minimumsgeometrien ergänzt, bei deren Optimierung innerhalb der vorgegebenen Symmetrie auch die jeweilige Reaktionskoordinate variabel war. Die Geometrieoptimierungen erfolgten üblicherweise mit dem Berny-Algorithmus [308, 367, 368] in internen oder redundanten internen Koordinaten (siehe Kap. 5.5.2). Zusätzlich wurden an ausgewählten Geometrien Frequenzanalysen durchgeführt (siehe Kap. 5.5.3).

Die Grundzustandsgeometrien von ABN, DMABN und DMABE wurden mit der HF- oder MP2-, die Geometrien der verschiedenen angeregten Zustände von DMABN und DMABE mit der CIS-Methode erhalten (siehe Kap. 5.3.1, 5.3.2 und 5.4.1). Prinzipiell wären diese Geometrieoptimierungen auch mit anderen Verfahren möglich: Semiempirische Methoden scheiden jedoch aus, da eine vollständige *ab initio*-Behandlung gewünscht und ihre allgemeine Anwendbarkeit für angeregte Zustände und Reaktionspfade nicht garantiert ist (siehe Kap. 4). CASSCF-Optimierungen — wie etwa durchgeführt in Ref. 42, 44, 212, 213, 276 — sind erheblich aufwendiger und weniger stabil. Unter Umständen müßte der aktive Raum (siehe Kap. 6.2.2) ähnlich Ref. 44, 212, 213 stark verkleinert werden, was die Genauigkeit einschränkt. Außerdem unterscheiden sich die so erhaltenen Reaktionspfade erfahrungsgemäß nicht wesentlich von den CIS-Resultaten [316]. Wie sich im weiteren Verlauf der Arbeit zeigen wird, ist gerade im Fall von DMABN und seinen Derivaten kaum mit qualitativen Verbesserungen durch CASSCF-Geometrieoptimierungen zu rechnen.

Soweit nicht anders kenntlich gemacht, wurde für DMABN und DMABE der 6-31G(d)-Basissatz [331] mit Polarisationsfunktionen auf Kohlenstoff- und Stickstoffatomen [332] verwendet (185 Basisfunktionen für DMABN, 187 für DMABE). Um eine vergleichbar flexible Beschreibung zu erreichen, wurden in ABN zusätzlich Polarisationsfunktionen auf den Aminowasserstoffen plaziert; dieser Basissatz wird im folgenden mit 6-31G(d,(p)) bezeichnet (157 Basisfunktionen). Solche *double zeta*-Basissätze sind hier sowohl notwendig als auch maximal einsetzbar: Nach bisherigen Erfahrungen sind sie die Mindestforderung für qualitativ richtige Ergebnisse elektronisch angeregter Zustände [59, 356, 385]. Andererseits sind Methode und Basissatz in eine vernünftige Balance zu bringen und bei den in Kap. 6.2.2 beschriebenen aufwendigeren Methoden für Single-Point-Berechnungen technisch ohnehin keine größeren Basissätze möglich; ein Vergleich der Verfahren erscheint jedoch nur bei ähnlichem Basissatz sinnvoll. Auf die Einbeziehung von diffusen Funktionen wurde verzichtet, da es bisher keine Hinweise für den Einfluß von Rydberg-Zuständen auf den Ladungstransferprozeß gibt. Alle HF-, MP2- und CIS-Rechnungen wurden mit den GAUSSIAN 94- [365] und 98- [366] Programmen durchgeführt; bei MP2 und CIS wurden die inneren Schalen nicht korreliert. Die Outputs lieferten üblicherweise mit den Geometrien auch deren Energien, Dipolmomente sowie für die angeregten Zustände Übergangsenergien und -dipolmomente.

*Bei Relaxation der übrigen internen Koordinaten schrittweise bestimmte Torsionspotentiale sind anfällig für Hysteresen und ähnliche Phänomene [386].

6.2.2 Single-Point-Berechnungen

An den so erhaltenen Geometrien wurden CASSCF-Rechnungen (siehe Kap. 5.4.2) durchgeführt, die ebenfalls Energien und Einelektroneneigenschaften des Systems ergaben. In der Regel wurden dazu an den CIS-Strukturen von DMABN und DMABE der jeweils optimierte angeregte Zustand und der Grundzustand bestimmt. Da bei C_1 -Symmetrie nur die Optimierung des niedrigsten angeregten Singulettzustands möglich ist, wurden dort S_0 -, L_b - und L_a -Zustand gleichzeitig berechnet. Das Hauptinteresse der Untersuchungen gilt den angeregten elektronischen Zuständen und der Emission aus ihren optimierten Geometrien; außerdem wird der Grundzustand als von der HF-Determinante dominierter Zustand erfahrungsgemäß bereits durch MP2-Ergebnisse ausreichend genau beschrieben. Deshalb wurden nur an den Grundzustandsgeometrien von ABN und DMABN mit C_{2v} - und C'_{2v} -Symmetrie zu Vergleichszwecken mit anderen Studien verschiedene Single-Point-Berechnungen (s. u.) durchgeführt.

Entsprechend den Erläuterungen in Kap. 6.1.3 wurde die Symmetrie der CASSCF-Wellenfunktion jeweils auf die höchste entlang des gesamten Reaktionsweges erhaltene Punktgruppe festgelegt. Damit bei noch höhersymmetrischen Geometrien das exakte Verschwinden von Termen und so z. B. Konvergenzprobleme verhindert wurden, war es dort manchmal erforderlich, die Geometrie oder die Wellenfunktion minimal zu verdrillen; der Einfluß dieses Vorgehens auf die Ergebnisse ist vernachlässigbar. Da in den C_{2v} -, C'_{2v} -, C_2 -, C_s -, C'_s - und C''_s -Punktgruppen mindestens die beiden niedrigsten angeregten Singulettzustände von unterschiedlicher Symmetrierasse sind (siehe Tab. 6.1), konnten hier leicht zustandsspezifisch (*single state*) optimierte Wellenfunktionen ermittelt werden. Beim C_1 -Reaktionsweg, wo dies nicht der Fall ist, werden individuell optimierte mit über S_0 -, L_b - und L_a -gemittelt (*state averaged*) optimierten Wellenfunktionen verglichen; der Grundzustand wurde in erster Linie aus Stabilitäts- und Konvergenzgründen miteinbezogen.

Einen Kernpunkt bei den CASSCF-Rechnungen stellt die Auswahl des aktiven Raums dar; dieser sollte bei konjugierten organischen Molekülen wie DMABN und seinen Derivaten möglichst alle Valenz- π - und π^* -Orbitale umfassen (siehe z. B. Ref. 356, 385). Dies entspräche den sechs Benzol- und zwei Nitril- π_{\perp} - und π^*_{\perp} -Orbitalen senkrecht zur Molekülebene und dem Aminstickstoff-n-Orbital und somit CASSCF(10,9), d. h. zehn Elektronen in neun Orbitalen. Nimmt man noch die in der Ebene liegenden π_{\parallel} - und π^*_{\parallel} -Orbitale der Nitrilgruppe hinzu, gelangt man zu CASSCF(12,11), d. h. zwölf Elektronen in elf Orbitalen. Besonders entlang von Reaktionswegen, wo Orbitalrotationen nicht immer kontrollierbar sind, empfiehlt sich ein balancierter aktiver Raum mit gleich vielen Elektronen wie Orbitalen. Deshalb wurde noch ein unbesetztes, senkrecht zur Molekülebene stehendes Orbital in den Aminowasserstoffen bzw. -methylgruppen hinzugenommen, und man erhielt CASSCF(12,12), d. h. zwölf Elektronen in zwölf Orbitalen. Für die S_0 - und S_3 -Zustände entlang des C''_s -Reaktionsweges legten Untersuchungen von Sobolewski [316] einen stärker besetzten σ -Orbitalen hin verschobenen aktiven Raum mit 14 bzw. 16 Elektronen in 12 Orbitalen nahe. Alle neun (bei ABN) bzw. elf (bei DMABN und DMABE) Orbitale der innersten Schalen wurden in ihrer SCF-Form eingefroren, die zwischen diesen und dem aktiven Raum liegenden Valenzorbitale — überwiegend σ -Orbitale — inaktiv gehalten (siehe Kap. 5.4.2); von den externen Orbitalen wurden keine gelöscht.

Tab. 6.2: Definition der aktiven Elektronen und der eingefrorenen, inaktiven und aktiven Orbitale in den CASSCF-Single-Point-Berechnungen von ABN und DMABN mit C_{2v} - bzw. C'_{2v} -Symmetrie.

Molekül	Elektronen	Raum	Rasse	Orbitale					
				C_{2v}			C'_{2v}		
				eingefroren	inaktiv	aktiv	eingefroren	inaktiv	aktiv
ABN	10	9	a_1	7	10	0	7	10	0
			a_2	0	0	2	0	0	2
			b_1	0	0	7	0	1	6
			b_2	2	7	0	2	6	1
	12	11	a_1	7	10	0	7	10	0
			a_2	0	0	2	0	0	2
			b_1	0	0	7	0	1	6
			b_2	2	6	2	2	5	3
	12	12	a_1	7	10	0	7	10	0
			a_2	0	0	2	0	0	2
			b_1	0	0	8	0	1	6
			b_2	2	6	2	2	5	4
DMABN	10	9	a_1	8	12	0	8	12	0
			a_2	0	1	2	0	1	2
			b_1	0	1	7	1	3	6
			b_2	3	9	0	2	7	1
	12	11	a_1	8	12	0	8	12	0
			a_2	0	1	2	0	1	2
			b_1	0	1	7	1	3	6
			b_2	3	8	2	2	6	3
	12	12	a_1	8	12	0	8	12	0
			a_2	0	1	2	0	1	2
			b_1	0	1	8	1	3	6
			b_2	3	8	2	2	6	4

Einen Überblick über die Zuordnung der MOs in den einzelnen Räumen zu Symmetrierassen geben Tab. 6.2 für ABN und DMABN mit C_{2v} - bzw. C'_{2v} -Symmetrie und CAS(10,9)-, CAS(12,11)- bzw. CAS(12,12)-Raum sowie Tab. 6.3 für DMABN und DMABE entlang der unterschiedlichen Reaktionswege mit CAS(12,12)-Raum o. ä. Größere aktive Räume* waren aufgrund der zur Verfügung stehenden Programm- und Computerressourcen nicht möglich; DMABN mit C_1 -Symmetrie gehörte sogar zu den aufwendigsten bis dahin durchgeführten CASSCF- und CASPT2-Rechnungen.

Neben der Festlegung des aktiven Raums ist die Optimierung der Wellenfunktion ein Grund dafür, warum CASSCF keine *black box*-Methode ist. Wegen der Vieldimensionalität

*Praktisch durchführbar sind je nach Umfang und Symmetrie des zu behandelnden Systems und der Anzahl der aktiven Elektronen CASSCF- und CASPT2-Rechnungen mit höchstens 12 bis 14 aktiven Orbitalen [56–59, 385].

Tab. 6.3: Definition der aktiven Elektronen und der eingefrorenen, inaktiven und aktiven Orbitale in den CASSCF-Single-Point-Berechnungen von DMABN und DMABE entlang der unterschiedlichen Reaktionswege.

Reaktions- weg	Elek- tronen	Raum	Rasse	Orbitale			
				eingefroren	inaktiv	aktiv	
TICT	C_2	12	12	a	8	13	2
				b	3	9	10
	C_1	12	12	a	11	22	12
WICT	C_s	12	12	a'	8	13	8
				a''	3	9	4
	C'_s	12	12	a'	10	18	4
				a''	1	4	8
RICT	C_{2v}^a	12	12	a_1	8	12	0
				a_2	0	1	2
				b_1	0	1	8
				b_2	3	8	2
	C''_s^b	16 ^c	12	a'	11	20 ^d	2 ^e
			a''	0	0	10 ^f	

^a für L_b - und L_a -Zustand^b für S_0 - und S_3 -Zustand^c 14 beim S_0 -Zustand von DMABN^d 21 beim S_0 -Zustand von DMABN^e 1 beim S_0 -Zustand von DMABN^f 11 beim S_0 -Zustand von DMABN

der Wellenfunktion hat das Energiefunktional eines elektronischen Zustands viele Minima, und z. Z. ist noch keine praktikable Methode bekannt, um in jedem Fall in das globale Minimum zu konvergieren. Insbesondere kann es, falls die aktiven nicht mehr durch ihre Symmetrierasse von den inaktiven und externen Orbitalen getrennt sind, am Rand des aktiven Raums zu Orbitalrotationen kommen [56]. Dies tritt hier vor allem dann auf, wenn wie bei den C_{2v} , C_s - und C_1 -Pfadern die Spiegelebene in der Molekülebene entlang eines Reaktionsweges verloren geht. Außer durch die richtige Auswahl der aktiven Orbitale und geeignete Optimierungsalgorithmen im CASSCF-Code (siehe Kap. 5.4.2) läßt sich der Ausgang der Optimierung nur durch die jeweilige Startwellenfunktion bestimmen. Hierzu wurden in erster Linie die HF-Wellenfunktion an der berechneten Geometrie oder bereits optimierte CASSCF-Wellenfunktionen anderer Zustände oder Geometrien — ohne die eingefrorenen Orbitale zu übernehmen — verwendet. Bei hochsymmetrischen Strukturen wie C_{2v} und C'_{2v} wurden dazu die Orbitale einzeln auf ihre Eignung hin inspiziert und ggf. in den aktiven Raum rotiert; entlang der unterschiedlichen Reaktionswege wurden zunächst ausgewählte Punkte berechnet und deren optimierte Wellenfunktionen dann an

benachbarten Punkten weiterverwendet. Als Kriterien dienten dabei eine möglichst niedrige variationelle Energie, ein möglichst hohes Referenzgewicht in der störungstheoretisch korrigierten Wellenfunktion (s. u.) und eine möglichst stetige Entwicklung entlang eines Reaktionspfades; oft waren dabei Kompromisse erforderlich.

Schließlich wurden mit CASPT2 (siehe Kap. 5.4.3) störungstheoretische Korrekturen zweiter Ordnung zu den CASSCF-Referenzwellenfunktionen berechnet. Dazu wurden alle bis auf die sich in den inneren Schalen befindenden und auch bereits bei CASSCF festgehaltenen Elektronen — 18 bei ABN und 22 bei DMABN und DMABE — korreliert. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Energien mit Hilfe der blockdiagonalen Näherung für die Fock-Matrix (CASPT2D) berechnet. Bei einigen ausgewählten Punkten und Reaktionswegen wurde das lineare Gleichungssystem für die Wellenfunktion erster Ordnung auch iterativ* vollständig gelöst (CASPT2F). Die Ergebnisse sind zumeist ähnlich, aber häufig weniger stabil. Die normierten Gewichte der CASSCF-Wellenfunktion in der approximierten CASPT2-Lösung, die lt. Kap. 5.4.3 Auskunft über die Gültigkeit der störungstheoretischen Näherung geben, variierten zwischen den verschiedenen elektronischen Zuständen und Reaktionswegen, lagen aber meistens zwischen $\omega = 0.5$ und 0.7 . Dies entspricht etwa den Richtwerten von $\omega = 0.65$ bis 0.80 für ABN bzw. 0.57 bis 0.76 für DMABN und DMABE, die sich aus Gl. 5.84 mit $\alpha = 0.01$ bis 0.02 und $N = 44$ bzw. 56 korrelierten Elektronen abschätzen lassen. Es konnte allerdings nicht verhindert werden, daß das Referenzgewicht bei einigen Rechnungen unter diese Werte fiel; für größere Abweichungen ist dies im Text angegeben. Ein Vergleich beider CASSCF-Methoden sowie eine Diskussion der Referenzgewichte erfolgt in Kap. 7.1.2 am Beispiel der C_{2v} - und C'_{2v} -Grundzustandsgeometrien von ABN und DMABN.

Aus den CASSCF-Wellenfunktionen konnten ebenso Einelektroneneigenschaften wie die Dipolmomente der einzelnen elektronischen Zustände gewonnen werden. Da die verwendeten Programme[†] (s. u.) die CASPT2-Wellenfunktion nur näherungsweise ermitteln, werden die analogen CASPT2-Dipolmomente hier nicht angegeben; sie entsprachen bei ausreichendem Referenzgewicht weitgehend den CASSCF-Werten. Übergangsdipolmomente zwischen Grund- und angeregten Zuständen wurden mit Hilfe der CASSI-Methode (siehe Kap. 5.5.1) ebenfalls aus den CASSCF-Wellenfunktionen gewonnen. Da die Überlappung zwischen Zuständen einer Symmetrierasse in der Regel gering war, wurde auf eine Orthonormalisierung ihrer individuell optimierten Wellenfunktionen verzichtet. Die für die Berechnung von Oszillatorstärken nach Gl. 2.8 benötigten Energiedifferenzen wurden der größeren Genauigkeit wegen den CASPT2-Ergebnissen entnommen.

Alle CASSCF- und CASPT2-Berechnungen benutzten ANO-L[3s2p1d/2s]- bzw. ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]-Basissätze [333] für DMABN und DMABE bzw. ABN, die von vergleichbarer Qualität wie diejenigen in den Geometrieoptimierungen sind (144 Basisfunktionen für ABN, 174 für DMABN und 176 für DMABE). Die Rechnungen wurden mit den

*Die Lösung wurde auf 20 Iterationsschritte [58] begrenzt.

[†]Das im November 2000 erschienene MOLCAS 5.0-Paket erlaubt inzwischen auch die Berechnung von CASPT2-Dichtematrizen erster Ordnung und den damit verbundenen Moleküleigenschaften, konnte in dieser Arbeit aber nicht mehr eingesetzt werden.

MOLCAS 3- [358], 4.0- [359] und 4.1- [360] Programmen durchgeführt. Für die graphische Darstellung von MOs mit MOLDEN 3.4 [387] wurde eine in MOLCAS 4.1 eingebaute Erweiterung von de Graaf [388] benutzt.

Zu Vergleichszwecken wurden an einigen Punkten auf dem TICT-Reaktionsweg — nämlich den MP2-Geometrien den Grundzustands von ABN und DMABN mit C_{2v} - und C'_{2v} -Symmetrie und entlang der CIS-Minimumsenergieewege der angeregten Zustände von DMABN mit C_2 -Symmetrie — auch Single-Point-Berechnungen mit TDDFT (siehe Kap. 5.4.4) durchgeführt. Soweit nicht anders kenntlich gemacht, kam dabei das B3LYP-Funktional [308, 350, 352] zum Einsatz, das in vorangehenden Studien neben dem B3P86-Funktional [308, 351, 352] die Übergangsenergien elektronisch angeregter Zustände am besten beschreiben konnte [389, 390]*. Außer 6-31G(d) bzw. 6-31G(d,p) [331, 332] für DMABN bzw. ABN wurden an den Grundzustandsgeometrien von DMABN auch leicht abgeänderte Basisätze verwendet: So wurde mit 6-31G(d,p) der Einfluß von zusätzlichen Polarisationsfunktionen [332] auf allen Wasserstoffatomen, mit 6-31G+(d) der Einfluß diffuser Funktionen [392] auf den Kohlenstoff- und Stickstoffatomen und mit 6-311G(d) die Erweiterung zu *triple zeta* [393] untersucht. Alle TDDFT-Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN 98-Programm [366] durchgeführt.

6.3 Auswertung

Eine Diskussion aller geometrischen Parameter an den Minimumstrukturen der verschiedenen elektronischen Zustände würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Daher werden im folgenden neben den in Kap. 6.1.2 erläuterten Reaktionskoordinaten τ_1 , τ_2 , θ , δ , β und γ nur sämtliche Bindungslängen zwischen den Kohlenstoff- und Stickstoffatomen aufgelistet. Wie sich jedoch zeigen wird, spielt bei DMABN und DMABE auch die Stellung der Methylgruppen in der Aminoereinheit eine Rolle. Deshalb wird diese im weiteren qualitativ entsprechend den Definitionen in Abb. 6.4 angegeben, die sich grob an die Bezeichnungen für Rotationen um CC-Einfachbindungen (siehe z. B. Ref. 394, 395) anlehnen. Die Nomenklatur bezieht sich auf die Amino- N_1C' - bzw. N_1C'' -Bindungen und signalisiert die Stellung der Methylwasserstoffatome relativ zum C_4 -Atom des Benzolrings: „Syn“ bedeutet, daß ein Wasserstoff und C_4 in der Newman-Projektion [396] zur Deckung kommen und die beiden anderen Wasserstoffe gestaffelt stehen. „Gauche“ entspricht einer Verdrillung, bei der ein Wasserstoff auf der einen und die beiden anderen auf der anderen Seite der durch C_4 , N_1 und das Methylkohlenstoffatom definierten Ebene positioniert sind. Bei „anti“ liegen ein Wasserstoff und der Kohlenstoff der anderen Methylgruppe aufeinander, während die beiden anderen Wasserstoffe versetzt stehen. Da zumeist eine Symmetriebeziehung zwischen den beiden Methylgruppen besteht und sie sich aufgrund ihrer räumlichen Nähe gekoppelt bewegen werden [397], ist in der Regel für jede Geometrie eine Angabe ausreichend. Bei einer zusätzlichen Pyramidalisierung der Dimethylaminogruppe wird die nächstliegende Struktur zur Charakterisierung herangezogen. Hier kann nur ein vereinfachtes Bild der

*In Ref. 391 werden allerdings SVWN und BLYP favorisiert.

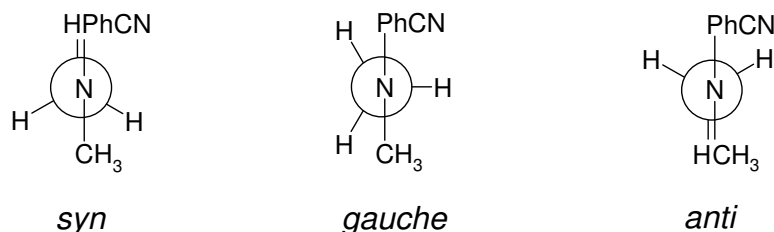


Abb. 6.4: Definition der Bezeichnungen für die Methylgruppenkonformationen anhand von Newman-Projektionen des DMABN-Moleküls.

Methylrotationen vermittelt werden; wie komplex ihre detaillierte Behandlung ist, zeigen z. B. Ref. 397–399.

Aus den in Kap. 6.2 vorgestellten quantenchemischen Rechnungen erhält man in der Regel zunächst Energien E_n^{abs} und Dipolmomente μ_n für den betrachteten elektronischen Zustand n , die — außer von der verwendeten Methode — von der zugrundegelegten Geometrie abhängen. Diese ist — neben dem für die Geometrieoptimierung benutzten Verfahren — im wesentlichen durch den optimierten Zustand n_{opt} sowie durch die Symmetrieconstraints und die wichtigsten festgehaltenen Reaktionskoordinaten θ , δ und d bestimmt; man kann also von $E_n^{\text{abs}}(n_{\text{opt}}; \theta, \delta, d)$ und $\mu_n(n_{\text{opt}}; \theta, \delta, d)$ sprechen. Um die Diskussion der Energieprofile zu erleichtern, werden die Energiewerte im folgenden immer relativ zur Energie des Grundzustands an seiner optimierten C_{2v} -Geometrie mit $\theta = 0^\circ$, $\delta = 0^\circ$ und optimalem d , d. h. durch

$$E_n^{\text{rel}}(n_{\text{opt}}; \theta, \delta, d) = E_n^{\text{abs}}(n_{\text{opt}}; \theta, \delta, d) - E_{S_0}^{\text{abs}}(S_0; 0^\circ, 0^\circ, \text{opt}), \quad (6.3)$$

angegeben. Für die Minimumsenergiekurven des Grundzustands wurde dazu die mit der jeweiligen Methode energieminierte S_0 -Geometrie verwendet; die Profile der optimierten angeregten Zustände beziehen sich auf die mit der entsprechenden Methode ermittelten S_0 -Energien an der MP2-Geometrie des Grundzustands. Der hochgestellte Index „rel“ wird der Übersichtlichkeit halber im weiteren zumeist weggelassen.

Tab. 6.4 gibt einen Überblick über alle verwendeten Referenzenergien $E_{S_0}^{\text{abs}}(S_0; 0^\circ, 0^\circ, \text{opt})$ der verschiedenen Moleküle. Man erkennt in erster Linie das Absinken der absoluten Energien mit der Anzahl der in der jeweiligen Methode berücksichtigten Elektronenkonfigurationen und der Größe des Basissatzes. Die störungstheoretischen Korrekturen werden umso kleiner, je größer der variationell berücksichtigte Anteil — etwa der aktive Raum — ist; die Dichtefunktionalverfahren zeigen generell die niedrigsten absoluten Energien. In der ebenfalls durch diese Größe ausgedrückten Stabilisierung relativ zu unendlich weit getrennten Atomkernen und Elektronen ergibt sich eine Reihenfolge DMABN > DMABE > ABN.

Unter einem Zustandsübergang $n_i \rightarrow n_f$ bzw. $n_f \leftarrow n_i$ soll in dieser Arbeit immer ein vertikaler, Franck-Condon-artiger elektronischer Übergang verstanden werden; die Eigenschaften des Endzustands n_f wurden also an der — bis auf die jeweils festgehaltene Symmetrie und Reaktionskoordinate — adiabatischen, optimierten Geometrie der Ausgangszustands n_i , d. h. bei $n_{\text{opt}} = n_i$, berechnet. In den meisten Fällen handelt es sich hier

Tab. 6.4: Referenzwerte der Energien für ABN, DMABN und DMABE mit unterschiedlichen quantenchemischen Methoden, ermittelt an den entsprechenden Geometrien der Grundzustände mit C_{2v} -Symmetrie. Polarisationsfunktionen in Klammern nur bei den Aminowasserstoffen von ABN.

Methode	Referenzenergie $E_{S_0}^{\text{abs}}(S_0; 0^\circ, 0^\circ, \text{opt})/E_h$		
	ABN	DMABN	DMABE
HF/6-31G(d,p) ^a	-377.47683	-455.52014	-439.45686
MP2/6-31G(d,p) ^a	-378.68400	-456.98261	-440.88793
CIS/6-31G(d,p) ^{b,c}	-377.46998	-455.51296	-439.45235
CASSCF(10,9)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)] ^b	-377.64356	-455.69624	
CASSCF(12,11)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)] ^b	-377.69797	-455.75063	
CASSCF(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)] ^b	-377.70824	-455.76120	-439.67939
CASPT2D(10,9)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)] ^b	-378.73642	-457.04378	
CASPT2D(12,11)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)] ^b	-378.73349	-457.04079	
CASPT2D(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)] ^b	-378.73132	-457.03796	-440.94040
CASPT2F(10,9)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)] ^b	-378.73850	-457.04608	
CASPT2F(12,11)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)] ^b	-378.73585	-457.04338	
CASPT2F(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)] ^b	-378.73409	-457.04122	
TDDFT-B3LYP/6-31G(d,p) ^{b,d}	-379.85417	-458.46254	
TDDFT-B3P86/6-31G(d) ^{b,d}		-459.86475	
TDDFT-B3LYP/6-31G(d,p) ^{b,d}		-458.47686	
TDDFT-B3LYP/6-31G+(d) ^{b,d}		-458.47894	
TDDFT-B3LYP/6-311G(d) ^{b,d}		-458.56247	

^a an der mit dieser Methode optimierten Geometrie des Grundzustands mit C_{2v} -Symmetrie

^b an der MP2-Geometrie des Grundzustands mit C_{2v} -Symmetrie

^c HF-Energie

^d DFT-Energie

um Übergänge zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand. Die entsprechenden Energiedifferenzen erhält man über

$$\begin{aligned} \Delta E_{n_i \rightarrow n_f}(n_i; \theta, \delta, d) &= -\Delta E_{n_f \leftarrow n_i}(n_i; \theta, \delta, d) \\ &= E_{n_f}^{\text{abs}}(n_i; \theta, \delta, d) - E_{n_i}^{\text{abs}}(n_i; \theta, \delta, d). \end{aligned} \quad (6.4)$$

Der Einfachheit halber werden diese Größen im folgenden allgemein „Übergangsenergien“ genannt. Analog spricht man für Übergänge $S_0 \rightarrow n_f$ von „Anregungs-“ oder „Absorptionsenergien“ und für Übergänge $S_0 \leftarrow n_i$ von „Emissions-“ oder „Fluoreszenzenergien“. Die dazugehörigen Oszillatorstärken $f_{n_i \rightarrow n_f}(n_i; \theta, \delta, d)$ konnten zumeist direkt dem Programmoutput entnommen oder aus Übergangsenergien und -dipolmomenten berechnet werden (siehe Gl. 2.8).

Schließlich soll noch die Energiedifferenz

$$E_n^\ddagger(n_i, n_f; \theta_i, \theta_f, \delta_i, \delta_f, d_i, d_f) = E_n^{\text{abs}}(n_f; \theta_f, \delta_f, d_f) - E_n^{\text{abs}}(n_i; \theta_i, \delta_i, d_i) \quad (6.5)$$

zwischen zwei Punkten $n_{\text{opt}} = n_i, \theta_i, \delta_i, d_i$ und $n_{\text{opt}} = n_f, \theta_f, \delta_f, d_f$ innerhalb eines elektronischen Zustands n definiert werden. Man kann unter ihr eine Art Reaktions-, Reorganisations- oder Aktivierungsenergie auf einer Zustandsfläche verstehen, je nachdem, ob es sich bei Anfangs- und Endpunkt beides um Minima, um eine Frank-Condon-Geometrie und ein Minimum oder um ein Minimum und eine Übergangsstruktur handelt. In der vorliegenden Arbeit wird diese Größe in erster Linie beim Vergleich der verschiedenen quantenchemischen Methoden an den C_{2v} - und C'_{2v} -Grundzustandsgeometrien von ABN und DMABN, d. h. bei $n_i = n_f = S_0$, $\theta_i = 0^\circ$, $\theta_f = 90^\circ$, $\delta_i = \delta_f = 0^\circ$ und optimalem d , eingesetzt und läßt sich als „Twist-“, „Torsions-“ oder „Verdrillungsenergie“ des Zustands $n = S_0, L_b$ bzw. L_a bezeichnen. Eine ähnliche Energiedifferenz ist

$$E_{n' \rightarrow n''}^*(n_i, n_f; \theta_i, \theta_f, \delta_i, \delta_f, d_i, d_f) = E_{n''}^{\text{abs}}(n_f; \theta_f, \delta_f, d_f) - E_{n'}^{\text{abs}}(n_i; \theta_i, \delta_i, d_i). \quad (6.6)$$

Diese wird hier an denselben Geometrien wie E_n^\ddagger , aber nur für $n' = L_b$ und $n'' = L_a$ berechnet. Aus ihr kann man also etwas über die Exo- oder Endothermizität des TICT-Prozesses erfahren.

7 Ergebnisse

7.1 TICT-Reaktionsweg

7.1.1 Grundzustand

Die S_0 -Geometrien von ABN, DMABN und DMABE wurden mit den HF- und MP2-Methoden und dem 6-31G(d,p)-Basissatz mit den zusätzlichen Polarisationsfunktionen auf den Aminowasserstoffen von ABN (siehe Kap. 6.2.1) optimiert. In planarer C_{2v} -Symmetrie treten bei allen Systemen imaginäre Frequenzen auf, die der Inversionsmode der Aminogruppe entsprechen. Diese liegen in HF bei -398 cm^{-1} , -57 cm^{-1} bzw. -92 cm^{-1} und in MP2 bei -498 cm^{-1} , -131 cm^{-1} bzw. -151 cm^{-1} für ABN, DMABN bzw. DMABE. Gibt man die Symmetrieconstraints frei, stabilisieren sich die Systeme bei pyramidalen, ungetwisteten Konformationen mit C_s -Symmetrie, die ausschnittsweise in Tab. 7.1 wiedergegeben sind. Die Beträge der dabei freiwerdenden Energien nehmen entsprechend den imaginären Frequenzen in der Reihenfolge DMABN < DMABE \ll ABN sowie von HF zu MP2 zu. Berücksichtigt man zusätzlich Nullpunktsschwingungen und thermische Bewegung, gleichen sich die Energien der C_{2v} - und C_s -Geometrien jedoch einander wieder an. Man kann also bei Raumtemperatur zumindest in den Grundzuständen von DMABN und DMABE von einer annähernd freien Inversion und damit von im Mittel planaren Aminogruppen ausgehen.

Die Dipolmomente sind nahezu parallel zur Längsachse der Moleküle von der Akzeptor- zur Donorgruppe gerichtet und fallen in der Reihenfolge DMABN > ABN \gg DMABE und von HF zu MP2 ab. Damit spiegeln sie die relative Stärke der elektronischen Effekte der Substituenten wieder: Die Amino- ist ein etwas schwächerer Elektronendonator als die Dimethylaminogruppe und die Ethinyl- ein erheblich geringerer Elektronenakzeptor als die Nitrilgruppe. Insgesamt stimmen die Dipolmomente von ABN und DMABN — insbesondere aus der MP2-Methode — gut mit den experimentellen Ergebnissen (siehe Tab. 3.5 und 3.6) überein, wenn man nur die direkt oder bei der Absorption gemessenen Werte einbezieht und berücksichtigt, daß diese durch Polarisierungseffekte besonders in polaren Lösungsmitteln etwas größer als für die isolierten Verbindungen sein sollten. Auch die Resultate anderer quantenchemischer Rechnungen liegen in dieser Größenordnung und ergeben die gleiche Reihenfolge für die Moleküle. Dabei liefern tendenziell semiempirische Verfahren eher niedrigere und Dichtefunktionalrechnungen eher höhere Werte (siehe Tab. 3.7, 3.10, 3.11, 3.12 und 3.13 sowie den weiteren Verlauf dieser Arbeit).

Die in Tab. 7.1 aufgelisteten Atomabstände verdeutlichen die durch die π_{\perp} -Elektronenkonjugation mit den *para*-ständigen Substituenten in allen Systemen

Tab. 7.1: Eigenschaften der mit unterschiedlichen Methoden optimierten Geometrien des S_0 -Zustands von ABN, DMABN und DMABE in C_s -Symmetrie bei $\theta = 0^\circ$.

Molekül	ABN			DMABN			DMABE		
	HF	MP2		HF	MP2		HF	MP2	
relative Energie	$E^{\text{rel}}/\text{cm}^{-1}$	-201	-462	-11	-178	-65	-285		
Dipolmoment	μ/D	6.56	6.01	7.28	6.78	2.72	2.54		
Abstand	$R/\text{\AA}$								
	C_1C_2, C_1C_6	1.392	1.403	1.390	1.402	1.391	1.403		
	C_2C_3, C_5C_6	1.377	1.390	1.377	1.389	1.379	1.390		
	C_3C_4, C_4C_5	1.397	1.404	1.406	1.413	1.403	1.412		
	C_1C_7	1.440	1.434	1.440	1.433	1.440	1.430		
	$C_7N_2; C_7C_8$	1.137	1.184	1.138	1.184	1.189	1.223		
	C_4N_1	1.379	1.396	1.374	1.391	1.386	1.398		
	$N_1H', N_1H''; N_1C', N_1C''$	0.994	1.009	1.448	1.456	1.447	1.456		
Winkel	$\tau_1 = -\tau_2 = \delta/^\circ$	22.2	27.9	9.2	18.0	13.6	20.2		
	$\beta/^\circ$	35.9	43.4	15.3	28.8	22.6	32.2		
	$\gamma/^\circ$	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5		
Methylgruppenkonformation									
Rotationskonstante	A/MHz	5668.0	5573.9	3516.6	3471.5	3536.7	3483.4		
	B/MHz	999.3	983.5	582.6	576.4	581.5	577.3		
	C/MHz	850.0	836.7	503.3	498.9	503.5	500.2		
Frequenz ^a	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$								
	θ	333 (21)	293 (24)	59 (0)	59 (0)	53 (0)	50 (0)		
	δ, β	563 (281)	646 (394)	66 (3)	164 (21)	78 (4)	168 (10)		
	γ	614 (0)	547 (0)	620 (0)	553 (0)	597 (11)	521 (2)		
	C_1C_7	1292 (47)	1232 (16)	1290 (88)	1238 (14)	1292 (43)	1239 (2)		
	C_4N_1	1418 (95)	1346 (64)	1505 (298)	1412 (173)	1494 (253)	1401 (155)		
	C_2C_3, C_5C_6	1822 (300)	1713 (169)	1808 (268)	1698 (181)	1814 (181)	1693 (111)		
	$C_7N_2; C_7C_8$	2594 (389)	2206 (6)	2592 (127)	2204 (12)	2402 (28)	2157 (3)		

^a unskaliert, IR-Intensitäten in km mol^{-1} in Klammern

auftretende leicht chinoide Struktur des Benzolrings* [250]; in DMABN und DMABE sind die zur voluminösen Dimethylaminogruppe hin weisenden C_3C_4 - bzw. C_4C_5 -Bindungen zudem etwas aufgeweitet. Die C_4N_1 -Atomabstände steigen in der Reihenfolge DMABN $<$ ABN $<$ DMABE und somit umgekehrt proportional zur relativen Stärke der Donor- und Akzeptorgruppen und zum Dipolmoment (s. o.) geringfügig an. Alle übrigen Bindungslängen sind innerhalb einer Methode bei den Molekülen, in denen sie auftreten, vergleichbar. Am meisten unterscheiden sich die Strukturen in der deutlich zunehmenden Pyramidalisierung der Aminogruppen — sichtbar an Waggingwinkel δ und Pyramidalisierungswinkel β — in der Reihenfolge DMABN $<$ DMABE \ll ABN und von HF zu MP2; parallel dazu steigen die relativen Energien (s. o.) und Inversionsschwingungsfrequenzen (s. u.) an. Wie der große Unterschied zwischen ABN und DMABN und der kleine zwischen DMABN und DMABE zeigen, spielt hierfür vor allem der elektronische und sterische Charakter der Aminogruppe und weniger der des *para*-Substituenten eine Rolle. Ebenso wie bei Ammoniak und den Methylaminen senken Methylgruppen die Inversionsbarriere [394]. Um den H-Atomen des Benzolrings auszuweichen, stehen die Methylwasserstoffe von DMABN und DMABE in der energieärmsten Konformation annähernd in *anti*-Position (siehe Abb. 6.4), die aber mit zunehmender Pyramidalisierung in eine *gauche*-artige Stellung übergeht.

Die optimierten S_0 -Geometrien von ABN und DMABN stimmen mit den experimentellen Ergebnissen[†] aus Tab. 3.3 und 3.4 darin überein, daß die Grundzustände kaum getwistet und unterschiedlich stark pyramidal sind. Die verschiedenen Kristallstrukturen [181, 182, 184, 185] zeigen besonders in Benzolring und Aminogruppe eine große Variabilität mit Temperatur und Modifikation, was mit Packungseffekten und bei ABN mit intermolekularen Wasserstoffbrücken zusammenhängt. Bei den Geometrieparametern in Tab. 7.1 geben mit Ausnahme der C_1C_7 -Bindung am besten die HF-Rechnungen die dort gemessenen Werte wieder. Dies liegt daran, daß durch die zusätzliche dynamische Elektronenkorrelation die Molekülstrukturen auf MP2-Niveau in der Regel leicht aufgeweitet werden [288]. Dies tritt hier besonders deutlich bei den Dreifachbindungen zutage; eine Ausnahme sind die verkürzten C_1C_7 -Abstände. Im Gegensatz dazu werden die Geometrien im Kristallverbund oft gestaucht. Im folgenden gilt das Interesse vorwiegend den isolierten Molekülen. Da bislang jedoch keine vollständig aufgeklärten Strukturen von ABN und DMABN aus der Gasphase oder dem Molekularstrahl vorliegen, kann der Vergleich nur anhand der Rotationskonstanten aus Tab. 7.1 erfolgen. Diese stimmen — wie für ABN auch in Ref. 164 festgestellt — besonders für die längste Hauptträgheitsachse besser mit den MP2-Geometrien überein. Deshalb werden im weiteren Verlauf der Arbeit MP2-Strukturen für die Beschreibung der Grundzustände benutzt; der 6-31G(d,p)-Basissatz wird dabei nicht mehr im einzelnen erwähnt. Der MP2-Pyramidalisierungswinkel für DMABN von $\beta = 28.8^\circ$ übertrifft allerdings bei weitem den durch Mikrowellen- und LIF-Spektroskopie erhaltenen Wert von 15° [175, 176]; die dort angenommenen Geometrien waren aber stark idealisiert.

*Die CC-Bindungslänge in gasförmigem Benzol beträgt 1.399 Å [122].

[†]Für DMABE ist bisher keine gemessene Struktur bekannt.

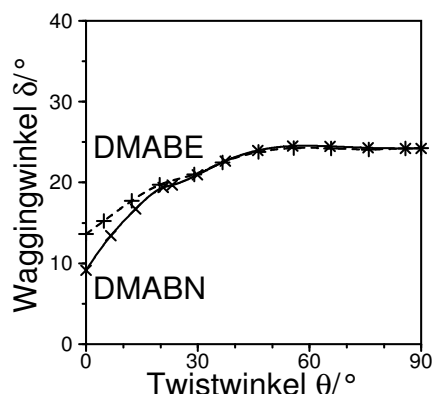


Abb. 7.1: Projektion der HF-Geometrien des Grundzustands von DMABN und DMABE entlang des TICT-Reaktionsweges in C_1 -Symmetrie in die aus Twist- und Waggingwinkel aufgespannte Ebene. Kreuze mit durchgezogener Linie für DMABN und Pluszeichen mit gestrichelter Linie für DMABE.

Ähnliche HF- und MP2-Konformationen für die S_0 -Zustände von ABN und DMABN wie hier wurden bereits mehrfach erzeugt [37, 164, 165, 210, 216, 249, 251, 252], wobei die Unterschiede zwischen verschiedenen *double zeta*-Basissätzen in der Regel gering sind. Eine ausführliche Diskussion und Vergleiche unterschiedlicher quantenchemischer Methoden zur Optimierung der Grundzustandsgeometrien der beiden Moleküle finden sich in Ref. 44, 164, 249, 251, 252. Für DMABE war vor Beginn dieser Arbeit nur eine HF/3-21G-Struktur mit planarer C_{2v} -Konformation bekannt [47]. Die bislang aufwendigsten *ab initio*-Geometrieoptimierungen an ABN und DMABN benutzten die CASSCF-Methode [42, 44, 212] (siehe Tab. 3.7). Ihre Strukturparameter liegen häufig zwischen denen von HF und MP2, wobei sich die Ergebnisse mit größerem aktivem Raum eher letzteren annähern. Unverständlich bleibt allerdings die mit CASSCF(10,9) und DZP-Basissatz erhaltene planare C_{2v} -Geometrie für ABN, das lt. Kristallstrukturen und HF- und MP2-Berechnungen von den drei hier untersuchten Verbindungen am stärksten pyramidal sein sollte.

Ebenfalls in Tab. 7.1 angegeben sind einige der mit den HF- und MP2-Verfahren für die S_0 -Zustände von ABN, DMABN und DMABE berechneten Normalschwingungsfrequenzen*. Auf eine vollständige Vibrationsanalyse und den Vergleich mit dem Experiment wird in der vorliegenden Arbeit verzichtet; Zuordnungen von theoretischen und gemessenen Werten für ABN und DMABN wurden bereits ausführlich in Ref. 37, 44, 159, 164, 208–210, 212, 213, 216 für den Grundzustand und in Ref. 37, 44, 159, 164, 165, 212, 213, 215, 216 für die angeregten Zustände diskutiert. Hier dienen die Zahlen in erster Linie zur qualitativen Charakterisierung der Geometrien für die unterschiedlichen Moleküle und elektronischen Zustände. Ausgewählt wurden anhand ihrer Bedeutung für die vorgeschlagenen Ladungstransfermechanismen und ihrer IR-Intensitäten die Torsions- und Inversionsmoden der Aminogruppe, die Biegeschwingung der Dreifachbindung sowie die C_1C_7 -, C_4N_1 -, Chinoid- und C_7N_2 - bzw. C_7C_8 -Strettschwingungen. Die Identifizierung war dabei nicht immer eindeutig möglich, da die einzelnen Moden oft stark miteinander wechselwirken

*Diese werden in der gesamten Arbeit nicht skaliert.

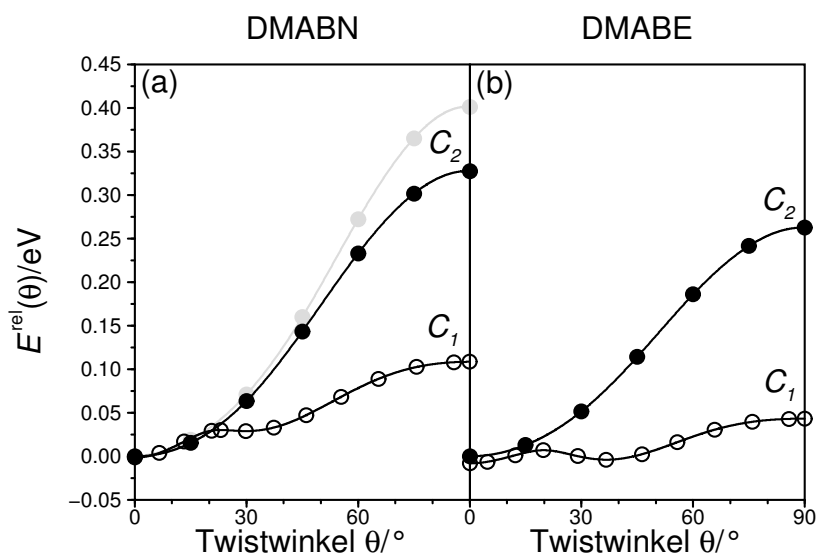


Abb. 7.2: Profile der relativen Energien des mit unterschiedlichen Methoden optimierten Grundzustands von DMABN und DMABE entlang des TICT-Reaktionsweges in verschiedenen Symmetrien. Schwarze offene Kreise für HF-Ergebnisse in C_1 -Symmetrie, schwarze gefüllte Kreise für HF-Ergebnisse in C_2 -Symmetrie und graue gefüllte Kreise für MP2-Ergebnisse in C_2 -Symmetrie. (a): HF- und MP2-Energien von DMABN; (b): HF-Energien von DMABE. Energien relativ zu den mit der jeweiligen Methode optimierten Geometrien des Grundzustands in C_{2v} -Symmetrie bei $\theta = 0^\circ$.

(siehe Kap. 3.2.2). In DMABN und DMABE ist jeweils der Aminogruppentwist die niedrigste Vibrationsmode, und die Frequenzen für die Pyramidalisierung entsprechen grob den Inversionsbarrieren; die Werte in ABN liegen dagegen deutlich höher (s. o.). Die Wellenzahlen der übrigen Schwingungen sind in allen Systemen, wo die entsprechenden Bindungen auftreten, nahezu gleich und von der zu erwartenden Größenordnung; die Energie der C_4N_1 -Schwingungsmode ist in ABN etwas abgesenkt.

Um mit den Energieprofilen der elektronisch angeregten Zustände vergleichen zu können, wurden für die S_0 -Zustände von DMABN und DMABE auf HF- und MP2-Niveau auch Minimumsenergiewege entlang des Twistwinkels untersucht. Beginnt man bei den optimierten C_s -Geometrien, variiert den Diederwinkel τ_1 und läßt sich τ_2 jeweils anpassen, erhält man einen kombinierten Torsions- und Pyramidalisierungsreaktionspfad mit C_1 -Symmetrie. Abb. 7.1 zeigt eine Projektion der mit HF-Rechnungen entlang dieses Weges optimierten Molekülstrukturen in die aus Twist- und Waggingwinkel aufgespannte Ebene. Die Dimethylaminogruppe wird mit fortschreitender Verdrillung immer pyramidal; ist der Waggingwinkel in DMABE zunächst noch größer als in DMABN (siehe Tab. 7.1), so laufen beide Pfade bald zusammen und erreichen bei $\theta = 90^\circ$ einen gemeinsamen Waggingwinkel von $\delta \approx 24^\circ$. Da also der *para*-Substituent keinen differenzierenden Einfluß mehr auf die Konformation der Dimethylaminogruppe hat, sind dort beide Molekülteile entkoppelt.

In Abb. 7.2 sind die in Gl. 6.3 definierten relativen Energien $E_{S_0}^{\text{rel}}(S_0; \theta, \delta, \text{opt})$ entlang des C_1 -Reaktionsweges gegen den Twistwinkel aufgetragen. Ergänzt wurden sie um die Ergebnisse von HF-Rechnungen, in denen die Dimethylaminogruppe durch $\tau_1 = \tau_2 = \theta$ planar

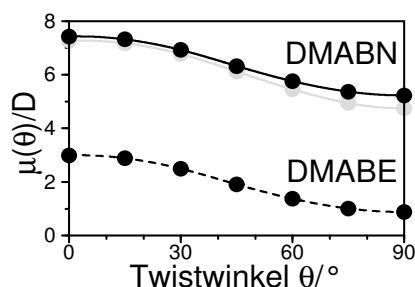


Abb. 7.3: Profile der Dipolmomente des mit unterschiedlichen Methoden optimierten Grundzustands von DMABN und DMABE entlang des TICT-Reaktionsweges in C_2 -Symmetrie. Schwarze Kreise für HF-Ergebnisse und graue Kreise für MP2-Ergebnisse; durchgezogene Linien für DMABN und gestrichelte Linie für DMABE.

— d. h. bei $\delta = \beta = 0^\circ$ — gehalten, die Symmetrie also auf C_2 beschränkt wurde. Zum Vergleich ist für DMABN die entsprechende MP2-Potentialkurve angegeben. Die Energien beziehen sich auf die mit der jeweiligen Methode optimierte planare C_{2v} -Geometrie (siehe Tab. 6.4). In den C_1 -Potentialen tritt neben den globalen Minima bei $\theta = 0^\circ$ aus Tab. 7.1 jeweils ein weiteres lokales Minimum bei $\theta = 29.9^\circ$ und $\delta = 21.0^\circ$ für DMABN bzw. $\theta = 36.6^\circ$ und $\delta = 22.5^\circ$ für DMABE auf. Während sich dieses in DMABN bereits 243 cm^{-1} oberhalb der Energie der ungetwisteten Geometrie befindet, beträgt die Differenz in DMABE nur 32 cm^{-1} ; die dazugehörigen Barrieren liegen bei 253 cm^{-1} für DMABN und 119 cm^{-1} für DMABE. Dieses zweite Minimum könnte also zumindest in DMABE bei Raumtemperatur eine Rolle spielen, wo man einem Freiheitsgrad wie der Torsion näherungsweise eine Energie von $1/2RT = 104 \text{ cm}^{-1}$ zuordnet. In der Literatur wurde eine solche zusätzliche stabile Struktur bisher nur bei AM1- und HF-Berechnungen der verwandten Verbindung N,N-Dimethylanilin gefunden [252]. Im Gegensatz zu den Ergebnissen in C_1 -Symmetrie steigen die Potentialfunktionen für den Twist in C_2 -Symmetrie glatt und steil an. Mit $2640 \text{ cm}^{-1} = 0.33 \text{ eV}$ für DMABN und $2116 \text{ cm}^{-1} = 0.26 \text{ eV}$ für DMABE ohne gegenüber $885 \text{ cm}^{-1} = 0.11 \text{ eV}$ für DMABN und $412 \text{ cm}^{-1} = 0.05 \text{ eV}$ für DMABE mit Berücksichtigung der Pyramidalisierung zeigen sie deutlich erhöhte Rotationsbarrieren; auf MP2-Niveau erreicht der Wert für DMABN sogar $3235 \text{ cm}^{-1} = 0.40 \text{ eV}$. Dies entspricht den Beobachtungen anderer quantenchemischer Studien an DMABN, daß im Grundzustand die Torsion durch Wagging der Dimethylaminogruppe erleichtert wird [36, 38, 39, 42, 45, 252, 268]. Für DMABE steigen alle Kurven weniger steil als für DMABN an; die Entkopplung des Elektronendonors von der schwächeren Akzeptorgruppe führt also zu geringeren Energieverlusten.

Zum Abschluß der Diskussion des S_0 -Zustands wird in Abb. 7.3 die Entwicklung der Dipolmomente $\mu_{S_0}(S_0; \theta, 0^\circ, \text{opt})$ mit dem Twist der planaren Dimethylaminogruppe präsentiert; die pyramidalen Geometrien verhalten sich ähnlich. Das DMABE-Dipolmoment ist um mehr als 4 D kleiner als das von DMABN (siehe auch Tab. 7.1), und beide fallen entlang der Torsionskoordinate parallel um mehr als 2 D ab; in DMABN liegen die MP2-nur geringfügig unter den HF-Werten (s. o). Dieses Verhalten steht qualitativ im Einklang mit allen bisherigen Resultaten anderer theoretischer Verfahren (siehe Tab. 3.7, 3.10, 3.11,

3.12 und 3.13 sowie den weiteren Verlauf dieser Arbeit). Da die π_{\perp} -Elektronenkonjugation mit der Verdrillung abnimmt, wird es für die Systeme schwieriger, negative Ladung von der Donor- zur Akzeptorgruppe zu verschieben.

7.1.2 Methodenvergleich

Bevor die in Kap. 4.3 ausgewählten quantenchemischen Methoden zur Berechnung von Reaktionsprofilen in den elektronisch angeregten Zuständen von DMABN und seinen Derivaten eingesetzt werden, soll in diesem Kapitel ein Überblick über ihre Eigenschaften gewonnen werden. Dafür eignen sich besonders die C_{2v} - und C'_{2v} -Konformationen an Anfang und Ende des Aminogruppentwists. Diese besitzen die in Kap. 6.1.3 genannten Vorteile einer hohen Symmetrie, und das TICT-Modell ist einer der zentralen Vorschläge für den Mechanismus des photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfers. Neben dem in polaren Lösungsmitteln dual fluoreszierenden DMABN wurde auch das nur normal emittierende ABN für den Vergleich herangezogen, da andere Studien mit semiempirischen [119, 258, 269], *ab initio*- [42, 43, 258] und Dichtefunktional- [275] Verfahren entlang der Torsionskoordinate für beide Verbindungen signifikant unterschiedliche Potentialverläufe vorhersagen.

Für ein qualitatives Bild reichen zunächst vertikal über den entsprechenden Grundzustandsstrukturen durchgeführte Single-Point-Berechnungen aus, wie sie auch in den meisten anderen theoretischen Untersuchungen benutzt wurden. Die aus MP2-Geometrieoptimierungen der S_0 -Zustände bei $\tau_1 = \tau_2 = \theta = 0^\circ$ bzw. 90° und $\delta = \beta = \gamma = 0^\circ$ erhaltenen planaren bzw. getwisteten Konformationen von ABN und DMABN sind in Tab. 7.2 dargestellt. Die meisten Bindungslängen in den C_{2v} - unterscheiden sich nur geringfügig von denen in den C_s -Strukturen in Tab. 7.1 und verändern sich auch zu den C'_{2v} -Geometrien nur wenig. Eine Ausnahme ist der von der Aminogruppenkonformation direkt betroffene C_4N_1 -Atomabstand, der durch die Planarisierung verkürzt und durch die

Tab. 7.2: Eigenschaften der MP2-Geometrien des Grundzustands von ABN und DMABN in C_{2v} -Symmetrie bei $\theta = 0^\circ$ und in C'_{2v} -Symmetrie bei $\theta = 90^\circ$. Es ist jeweils $\tau_1 = \tau_2 = \theta$ und $\delta = \beta = \gamma = 0^\circ$.

Molekül		ABN		DMABN	
Twistwinkel	$\theta/^\circ$	0	90	0	90
Abstand	$R/\text{Å}$				
	C_1C_2, C_1C_6	1.403	1.403	1.402	1.404
	C_2C_3, C_5C_6	1.389	1.393	1.389	1.393
	C_3C_4, C_4C_5	1.407	1.403	1.415	1.405
	C_1C_7	1.433	1.436	1.432	1.436
	C_7N_2	1.184	1.184	1.184	1.184
	C_4N_1	1.374	1.412	1.377	1.412
	$N_1H', N_1H''; N_1C', N_1C''$	1.002	1.000	1.451	1.443
Methylgruppenkonformation				<i>anti</i>	<i>syn</i>

Tab. 7.3: Eigenschaften der verschiedenen elektronischen Zustände von ABN an der MP2-Geometrie des Grundzustands in C_{2v} -Symmetrie bei $\theta = 0^\circ$.

Zustand Eigenschaft	S_0		L_b		L_a					
	μ/D	w	$\Delta E/\text{eV}$	μ/D	f	w	$\Delta E/\text{eV}$	μ/D	f	w
MP2/6-31G(d(p))	6.74									
CIS/6-31G(d(p))			5.83	7.81	0.032		5.79	8.09	0.355	
CASSCF(10,9)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]	6.47		4.68	6.19	0.009		6.12	12.71	0.365	
CASSCF(12,11)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]	6.18		4.69	5.95	0.009		6.16	12.27	0.356	
CASSCF(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]	6.20		4.66	6.11	0.010		6.01	12.00	0.433	
CASPT2D(10,9)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]		0.712	4.06			0.693	4.65			0.681
CASPT2F(10,9)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]		0.713	4.08			0.695	4.65			0.682
CASPT2D(12,11)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]		0.730	4.06			0.708	4.65			0.687
CASPT2F(12,11)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]		0.730	4.07			0.706	4.65			0.685
CASPT2D(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]		0.733	4.06			0.715	4.84			0.709
CASPT2F(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]		0.734	4.07			0.714	4.84			0.708
TDDFT-B3LYP/6-31G(d(p))			4.72		0.026		5.05		0.420	

Tab. 7.4: Eigenschaften der verschiedenen elektronischen Zustände von ABN an der MP2-Geometrie des Grundzustands in C_{2v}^{\prime} -Symmetrie bei $\theta = 90^\circ$.

Zustand	S_0			L_b			L_a							
	$E^+ /$ eV	$\mu /$ D	w	$\Delta E /$ eV	$E^+ /$ eV	$\mu /$ D	f	w	$\Delta E /$ eV	$E^+ /$ eV	$\mu /$ D	f	w	$E^* /$ eV
MP2/6-31G(d,p))	0.39	5.13												
CIS/6-31G(d,p))	0.41			6.01	0.59	6.17	0.014		5.93 ^a 6.58 ^b	0.54 ^a 1.20 ^b	5.68 ^a 4.05 ^b	0.179 ^a 0.000 ^b		0.51 ^a 1.17 ^b
CASSCF(10,9)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]	0.28	5.08		4.76	0.36	4.94	0.002	5.56	-0.27	14.15	0.000			1.16
CASSCF(12,11)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]	0.27	4.81		4.77	0.35	4.69	0.002	5.61	-0.28	13.78	0.000			1.19
CASSCF(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]	0.13	4.78		4.83	0.30	4.71	0.002	5.94	0.06	13.89	0.000			1.41
CASP-T2D(10,9)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]	0.40		0.714	4.40	0.74		0.677	5.06	0.81		0.702			1.40
CASP-T2F(10,9)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]	0.38		0.714	4.40	0.71		0.682	5.07	0.80		0.698			1.37
CASP-T2D(12,11)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]	0.39		0.732	4.38	0.72		0.697	5.08	0.82		0.674			1.41
CASP-T2F(12,11)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]	0.38		0.731	4.38	0.69		0.671	5.09	0.82		0.717			1.40
CASP-T2D(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]	0.37		0.737	4.35	0.66		0.627	5.06	0.59		0.707			1.36
CASP-T2F(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]	0.33		0.735	4.11	0.38		0.036	5.09	0.59		0.718			1.36
TDDEFT-B3LYP/6-31G(d,p))	0.50			4.98 ^c 5.10 ^d	0.76 ^c 0.88 ^d		0.000 ^c 0.006 ^d	4.13	-0.43		0.000			-0.10

^a 2A₁-Zustand

^b 1A₂-Zustand

^c 1B₁-Zustand

^d 1B₂-Zustand

Tab. 7.5: Eigenschaften der verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN an der MP2-Geometrie des Grundzustands in C_{2v} -Symmetrie bei $\theta = 0^\circ$.

Zustand Eigenschaft	S_0			L_b			L_a			
	μ/D	w	$\Delta E/\text{eV}$	μ/D	f	w	$\Delta E/\text{eV}$	μ/D	f	w
MP2/6-31G(d)	7.27									
CIS/6-31G(d)			5.78	8.56	0.031		5.65	9.05	0.488	
CASSCF(10,9)/ANO-L[3s2p1d/2s]	6.93		4.69	6.95	0.012		5.80	14.32	0.323	
CASSCF(12,11)/ANO-L[3s2p1d/2s]	6.63		4.71	6.71	0.013		5.84	13.88	0.322	
CASSCF(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s]	6.71		4.68	6.95	0.015		5.78	13.65	0.408	
CASPT2D(10,9)/ANO-L[3s2p1d/2s]		0.669	3.92			0.547	4.23			0.638
CASPT2F(10,9)/ANO-L[3s2p1d/2s]		0.670	3.90			0.446	4.23			0.638
CASPT2D(12,11)/ANO-L[3s2p1d/2s]		0.685	3.98			0.439	4.26			0.615
CASPT2F(12,11)/ANO-L[3s2p1d/2s]		0.685	4.01			0.638	4.25			0.644
CASPT2D(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s]		0.688	3.99			0.663	4.39			0.661
CASPT2F(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s]		0.687	4.00			0.665	4.39			0.660
TDDFT-B3LYP/6-31G(d)			4.55		0.026		4.73		0.530	
TDDFT-B3P86/6-31G(d)			4.55		0.026		4.73		0.535	
TDDFT-B3LYP/6-31G(d,p)			4.54		0.026		4.72		0.527	
TDDFT-B3LYP/6-31+G(d)			4.41		0.033		4.62		0.543	
TDDFT-B3LYP/6-311G(d)			4.44		0.030		4.67		0.524	

Tab. 7.6: Eigenschaften der verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN an der MP2-Geometrie des Grundzustands in C_{2v}' -Symmetrie bei $\theta = 90^\circ$.

Zustand	S_0				L_b				L_a					
	$E^+ /$ eV	$\mu /$ D	w	$\Delta E /$ eV	$E^+ /$ eV	$\mu /$ D	f	w	$\Delta E /$ eV	$E^+ /$ eV	$\mu /$ D	f	w	$E^* /$ eV
MP2/6-31G(d)	0.40	4.75												
CIS/6-31G(d)	0.34			6.00	0.56	5.79	0.012		5.91 ^a 6.30 ^b	0.60 ^a 0.99 ^b	5.38 ^a 14.64 ^b	0.211 ^a 0.000 ^b		0.46 ^a 0.85 ^b
CASSCF(10,9)/ANO-L[3s2p1d/2s]	0.22	4.94		4.75	0.28	4.78	0.002		4.67	-0.91	15.70	0.000		0.19
CASSCF(12,11)/ANO-L[3s2p1d/2s]	0.21	4.66		4.77	0.27	4.52	0.002		4.72	-0.91	15.31	0.000		0.22
CASSCF(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s]	0.23	4.67		4.67	0.22	4.55	0.002		4.90	-0.65	15.43	0.000		0.44
CASPT2D(10,9)/ANO-L[3s2p1d/2s]	0.45		0.672	4.33	0.86		0.606		3.89	0.11			0.658	0.42
CASPT2F(10,9)/ANO-L[3s2p1d/2s]	0.45		0.672	4.32	0.87		0.580		3.90	0.11			0.659	0.44
CASPT2D(12,11)/ANO-L[3s2p1d/2s]	0.45		0.688	4.40	0.87		0.647		3.91	0.09			0.675	0.38
CASPT2F(12,11)/ANO-L[3s2p1d/2s]	0.44		0.687	4.40	0.82		0.645		3.91	0.10			0.672	0.34
CASPT2D(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s]	0.38		0.691	4.40	0.79		0.658		3.91	-0.10			0.675	0.31
CASPT2F(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s]	0.35		0.689	4.42	0.77		0.623		3.95	-0.09			0.673	0.30
TDDFT-B3LYP/6-31G(d)	0.48			4.08 ^c	0.01 ^c		0.000 ^c		3.27	-0.97		0.000		-0.80
TDDFT-B3P86/6-31G(d)	0.52			5.10 ^d	1.02 ^d		0.005 ^d							
TDDFT-B3LYP/6-31G(d)	0.49			4.04 ^c	0.01 ^c		0.000 ^c		3.22	-0.99		0.000		-0.81
TDDFT-B3LYP/6-31G(d,p)	0.49			5.12 ^d	1.08 ^d		0.005 ^d							
TDDFT-B3LYP/6-31+G(d)	0.48			4.05 ^c	0.00 ^c		0.000 ^c		3.26	-0.98		0.000		-0.79
TDDFT-B3LYP/6-31+G(d)	0.48			5.09 ^d	1.04 ^d		0.005 ^d							
TDDFT-B3LYP/6-311G(d)	0.48			3.92 ^c	0.00 ^c		0.000 ^c		3.19	-0.95		0.000		-0.74
				4.78 ^d	0.86 ^d		0.014 ^d							
				3.97 ^c	0.00 ^c		0.000 ^c		3.22	-0.98		0.000		-0.75
				5.04 ^d	1.07 ^d		0.004 ^d							

- ^a 2A₁-Zustand
^b 1A₂-Zustand
^c 1B₁-Zustand
^d 1B₂-Zustand

Rotation aufgeweitet wird. Ein weiteres Anzeichen für die abnehmende π_{\perp} -Elektronenkonjugation der verdrillten Donorgruppe mit dem Rest des Moleküls ist eine leichte Angleichung der Bindungslängen im Benzolring. In DMABN wechselwirken die Methylgruppen während des Twists immer weniger mit den Benzolwasserstoffen und weichen zunehmend ihrer sterischen Abstoßung untereinander aus, indem sie sich synchron von der *anti*- in eine *syn*-Stellung drehen; die *anti*-Konformation ist bei $\theta = 90^\circ$ um $342 \text{ cm}^{-1} = 0.04 \text{ eV}$ instabiler.

An den C_{2v} - und C'_{2v} -Geometrien aus Tab. 7.2 wurden mit den CIS-, CASSCF-, CASPT2- und TDDFT-Methoden für den Grundzustand und die niedrigsten elektronisch angeregten Singulettzustände von ABN und DMABN relative Energien $E_n^{\text{rel}}(S_0; 0^\circ, 0^\circ, \text{opt})$ und $E_n^{\text{rel}}(S_0; 90^\circ, 0^\circ, \text{opt})$ berechnet, die sich auf die Energie des S_0 -Zustands an der planaren MP2-Geometrie in der jeweiligen Methode beziehen (siehe Gl. 6.3 und Tab. 6.4). Die Abb. 7.4, 7.5, 7.6 und 7.7 geben einen qualitativen Eindruck von den Potentialverläufen. Dazu wurden die CIS/6-31G(d,p)-, CASSCF(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]-, CASPT2D(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]- und TDDFT-B3LYP/6-31G(d,p)-Ergebnisse für $\theta = 0^\circ$ und 90° geplottet, und die entlang des TICT-Reaktionspfades innerhalb der C_2 -Punktgruppe zu $1A$, $1B$ und $2A$ usw. zusammenfallenden elektronischen Zustände n miteinander verbunden. Dabei handelt es sich um S_0 sowie um die entsprechend der Platt-schen Nomenklatur mit L_b und L_a bezeichneten Zustände (siehe Kap. 6.1.3). In Tab. 7.3, 7.4, 7.5 und 7.6 sind die dazugehörigen Eigenschaften der einzelnen Zustände und Potentialflächen wie die Absorptionsenergien aus dem Grundzustand $\Delta E_{S_0 \rightarrow n_f}(S_0; \theta, 0^\circ, \text{opt})$ nach Gl. 6.4, die Rotationsbarrieren $E_n^\ddagger(S_0, S_0; 0^\circ, 90^\circ, 0^\circ, 0^\circ, \text{opt}, \text{opt})$ nach Gl. 6.5, die Dipolmomente $\mu_n(S_0; \theta, 0^\circ, \text{opt})$, die Oszillatorstärken der Anregungen aus dem Grundzustand $f_{S_0 \rightarrow n_f}(S_0; \theta, 0^\circ, \text{opt})$, die CASPT2-Referenzgewichte $w_n(S_0; \theta, 0^\circ, \text{opt})$ sowie die TICT-Energiedifferenzen $E_{L_b \rightarrow L_a}^*(S_0, S_0; 0^\circ, 90^\circ, 0^\circ, 0^\circ, \text{opt}, \text{opt})$ nach Gl. 6.6 für $n = S_0, L_b$ und $L_a, n_f = L_b$ und L_a sowie $\theta = 0^\circ$ und 90° aufgelistet.

Wie Abb. 7.4 zeigt, findet das CIS-Verfahren sowohl in ABN als auch in DMABN bei $\theta = 0^\circ$ einen L_b -artigen $1B_2$ - und einen L_a -artigen $2A_1$ -Zustand als die beiden niedrigsten angeregten Singulettzustände. Im Vergleich zum Experiment (siehe Tab. 3.2) sind allerdings ihre energetische Reihenfolge vertauscht und ihre Anregungsenergien um mehr als 1.5 eV zu hoch. Die Dipolmomente der $1B_2$ - und $2A_1$ -Zustände ähneln sich und liegen nur wenig über dem des Grundzustands (siehe Kap. 7.1.1). Die Oszillatorstärken in den $2A_1$ -Zustand sind entlang der Längsachse der Moleküle polarisiert und um eine Zehnerpotenz größer als die entlang der kurzen Achse polarisierten in den $1B_2$ -Zustand. Entlang der Torsionskoordinate steigen die S_0 -, L_b - und L_a -Potentiale an, ohne sich zu kreuzen, und die Zustände enden bei $\theta = 90^\circ$ in den gleichen Symmetrien — $1A_1, 2A_1$ und $1B_2$ — wie in den planaren Systemen. Gleichzeitig sinken die zugehörigen Dipolmomente und Oszillatorstärken, wobei der Charakter der Zustände aber weitgehend erhalten bleibt. Der tiefste als „TICT“ aufzufassende Zustand ist der $1A_2$ -Zustand in DMABN, der ein Dipolmoment von fast 15 D und keine Oszillatorstärke mehr besitzt. An der im Grundzustand optimierten C'_{2v} -Geometrie ist seine Energie jedoch um 0.39 eV höher als die des $2A_1$ -Zustands, der mit ihm entlang des Twists in C_2 -Symmetrie adiabatisch verbundenen ist. In ABN hat der $1A_2$ -Zustand ein niedriges Dipolmoment und ist um 0.66 eV instabiler als der $2A_1$ -Zustand.

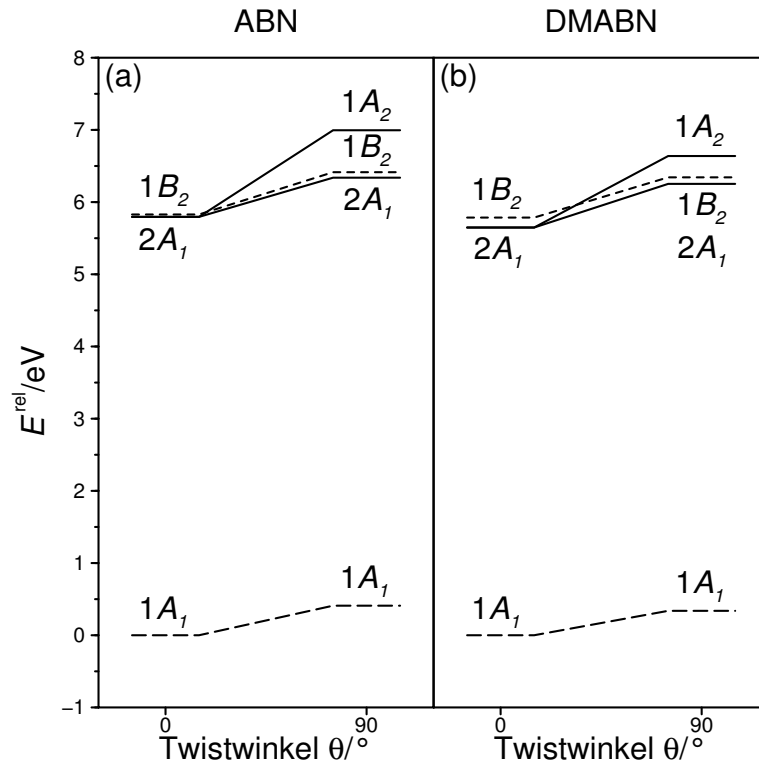


Abb. 7.4: Profile der mit der CIS-Methode berechneten relativen Energien für die verschiedenen elektronischen Zustände von ABN und DMABN an den MP2-Geometrien des Grundzustands in C_{2v} - und C'_{2v} -Symmetrie. Langgestrichelte Linien für den S_0 -, kurzgestrichelte Linien für den L_b - und durchgezogene Linien für den L_a -Zustand. (a): Energien von ABN; (b): Energien von DMABN. Energien relativ zu den HF-Energien des Grundzustands an den MP2-Geometrien in C_{2v} -Symmetrie.

Die CASSCF-Zustandsdiagramme in Abb. 7.5 sehen qualitativ anders aus: Bei $\theta = 0^\circ$ liegt der L_b -artige $1B_2$ - um mehr als 1 eV unter dem L_a -artigen $2A_1$ -Zustand. Dadurch wird zwar die richtige energetische Reihenfolge, aber noch keine quantitative Übereinstimmung mit den für die isolierten Verbindungen gemessenen Absorptionsenergien (siehe Tab. 3.2) erreicht. Während das $1B_2$ -Dipolmoment weiterhin dem des Grundzustands gleicht, hat der $2A_1$ -Zustand mit ca. 12 D in ABN und ca. 14 D in DMABN bereits ohne Verdrillung der Moleküle CT-Charakter. Die Oszillatorstärken ähneln denen aus den CIS-Rechnungen. Folgt man der Torsion der Aminogruppen in C_2 -Symmetrie, so steigen die S_0 - und L_b -Potentiale in beiden Systemen moderat an. Wie zuvor sinken gleichzeitig ihre Dipolmomente und Oszillatorstärken, und bei $\theta = 90^\circ$ nehmen die Zustände $1A_1$ - und $1B_2$ -Symmetrie ein. Der jeweils niedrigste L_a -artige Zustand hat nun jedoch $1A_2$ -Symmetrie, ein noch weiter erhöhtes Dipolmoment und eine verschwindende Oszillatorstärke. Im Gegensatz zu ABN, wo er nahezu isoenergetisch zum $2A_1$ -Zustand bei planarer Geometrie liegt, wird er in DMABN deutlich stabilisiert und nähert sich dem $1B_2$ -Zustand bis auf 0.22 eV an.

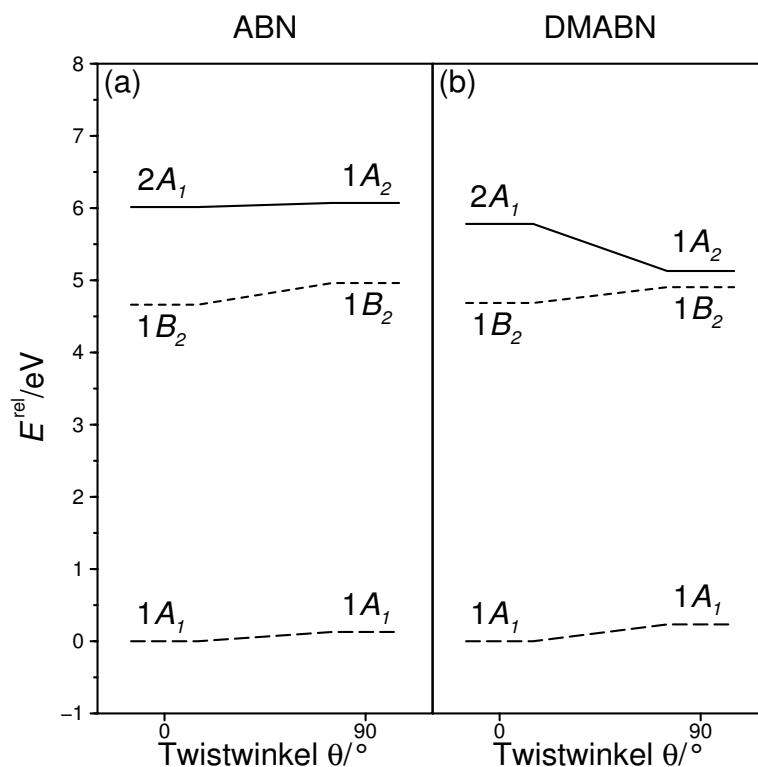


Abb. 7.5: Profile der mit der CASSCF-Methode berechneten relativen Energien für die verschiedenen elektronischen Zustände von ABN und DMABN an den MP2-Geometrien des Grundzustands in C_{2v} - und C'_{2v} -Symmetrie. Langgestrichelte Linien für den S_0 -, kurzgestrichelte Linien für den L_b - und durchgezogene Linien für den L_a -Zustand. (a): Energien von ABN; (b): Energien von DMABN. Energien relativ zu den CASSCF-Energien des Grundzustands an den MP2-Geometrien in C_{2v} -Symmetrie.

Wie in Abb. 7.6 zu sehen, sind nach den CASPT2-Korrekturen die elektronischen Zustände weiterhin die gleichen wie in den CASSCF-Berechnungen, ihre Energetik ändert sich jedoch: Die Anregungsenergien der $1B_2$ - und $2A_1$ -Zustände bei $\theta = 0^\circ$ reichen jetzt bis auf weniger als 0.2 eV an die experimentellen Ergebnisse für freies ABN und DMABN aus Tab. 3.2 heran, wobei diese tendenziell unterschätzt werden. Dies entspricht der bekannten Fehlerbreite der CASPT2-Methode [58, 59, 315, 361]. Eine größere Genauigkeit ist wegen den planarisierten Geometrien und der nicht exakten Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Größen* hier von keinem quantenchemischen Verfahren zu erwarten. In ABN wachsen die Energien aller elektronischen Zustände entlang der TICT-Koordinate an, während dies in DMABN nur bei S_0 - und L_b -Zustand geschieht und der L_a -Zustand nahezu isoenergetisch bleibt. Dadurch kreuzen sich in DMABN die Potentialkurven der

*Berechnet werden vertikale Anregungen ohne Berücksichtigung von Nullpunktsschwingungen und thermischen Bewegungen der Atome. Gemessen werden je nach Verfahren 0_0^0 -Übergänge zwischen den Minima der elektronischen Grund- und angeregten Zustände im Vibrationsgrundzustand oder die Maxima von Verteilungen Franck-Condon-artiger Anregungen mit unterschiedlicher Population der Schwingungsniveaus.

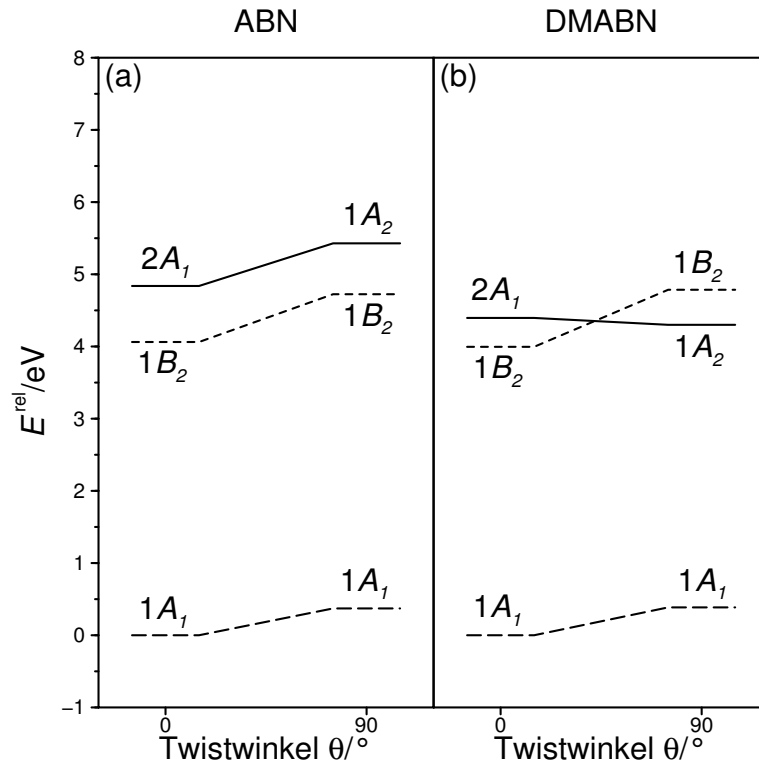


Abb. 7.6: Profile der mit der CASPT2-Methode berechneten relativen Energien für die verschiedenen elektronischen Zustände von ABN und DMABN an den MP2-Geometrien des Grundzustands in C_{2v} - und C'_{2v} -Symmetrie. Langgestrichelte Linien für den S_0 -, kurzgestrichelte Linien für den L_b - und durchgezogene Linien für den L_a -Zustand. (a): Energien von ABN; (b): Energien von DMABN. Energien relativ zu den CASPT2-Energien des Grundzustands an den MP2-Geometrien in C_{2v} -Symmetrie.

L_b - und L_a -Zustände, so daß bei $\theta = 90^\circ$ $1B_2$ und $1A_2$ in umgekehrter Reihenfolge vorliegen; dennoch bleibt der $1B_2$ -Zustand bei C_{2v} -Geometrie hier der global stabilste angeregte Singulettzustand. Die Dipolmomente und Oszillatorstärken der einzelnen Zustände konnten nicht in zweiter Ordnung der Störungsentwicklung ermittelt werden (siehe Kap. 6.2.2) und sind daher nicht angegeben; näherungsweise bestimmte Dipolmomente entsprechen in der Regel den CASSCF-Werten. Von Ausnahmen abgesehen liegen die Referenzgewichte der CASSCF-Wellenfunktionen um 0.7^* und sind für DMABN aufgrund der größeren Anzahl nicht korrelierter Elektronen in inneren Schalen etwas kleiner als für ABN; die Bedingung einer „geringen Störung“ ist somit erfüllt.

Zum Abschluß sollen die Ergebnisse der TDDFT-Rechnungen in Abb. 7.7 diskutiert werden. Bei $\theta = 0^\circ$ treten wiederum die bekannten angeregten $1B_2$ - und $2A_1$ -Zustände auf. Ihre energetische Reihenfolge ist im Verhältnis zum Experiment korrekt; die Absorptionsenergien werden jedoch insbesondere für den L_b -artigen Zustand um bis zu mehr als 0.5 eV überschätzt. Entlang des Aminogruppentwists in C_2 -Symmetrie erreicht man von

*Man vergleiche mit den abgeschätzten Werten in Kap. 6.2.2.

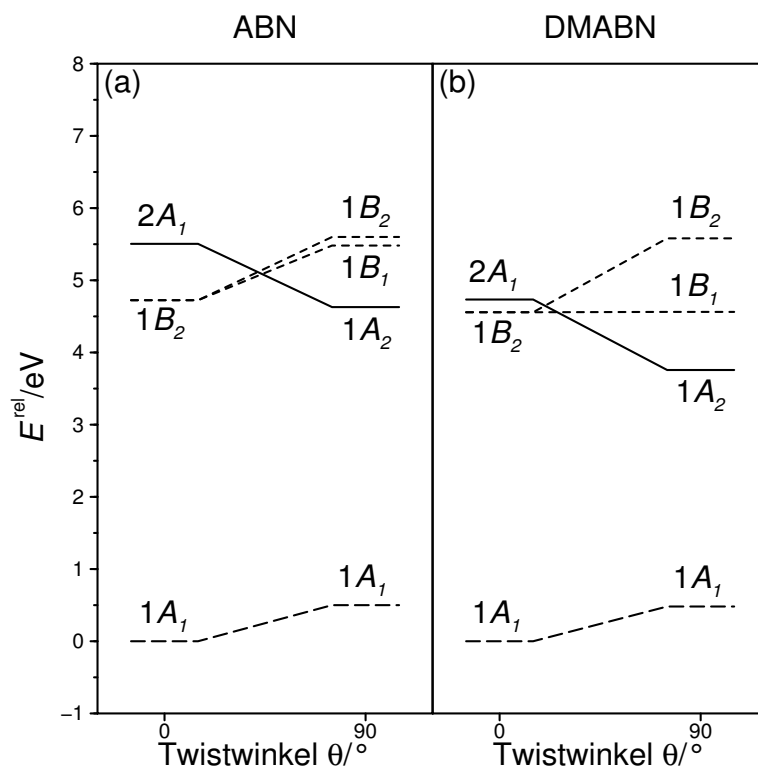


Abb. 7.7: Profile der mit der TDDFT-Methode berechneten relativen Energien für die verschiedenen elektronischen Zustände von ABN und DMABN an den MP2-Geometrien des Grundzustands in C_{2v} - und C'_{2v} -Symmetrie. Langgestrichelte Linien für den S_0 -, kurzgestrichelte Linien für den L_b - und durchgezogene Linien für den L_a -Zustand. (a): Energien von ABN; (b): Energien von DMABN. Energien relativ zu den DFT-Energien des Grundzustands an den MP2-Geometrien in C_{2v} -Symmetrie.

dort aus nicht mehr direkt den $1B_2$ -, sondern einen $1B_1$ -Zustand, der in ABN um 0.12 eV und in DMABN bereits um 1.02 eV tiefer liegt. Dadurch steigt das L_b -Potential nur noch in ABN an, in DMABN ist es mit der planaren Struktur nahezu isoenergetisch. Die Energie des L_a -Zustands sinkt durch die Verdrillung in beiden Molekülen, so daß jeweils $1A_2$ bei $\theta = 90^\circ$ der niedrigste angeregte Singulettzustand an den betrachteten Geometrien wird. Seine Stabilisierung ist allerdings in DMABN erheblich größer als in ABN. Leider konnten mit der TDDFT-Methode im GAUSSIAN 98-Programm keine Dipolmomente berechnet werden. Die Oszillatorstärken folgen grob den CIS-Werten für die elektronischen Zustände mit gleicher Symmetrie; in den $1B_1$ -Zuständen an den getwisteten Geometrien sind sie nahezu null.

Es läßt sich also zusammenfassen, daß nur die CASPT2-Berechnungen die gemessenen Anregungsenergien an isoliertem ABN und DMABN bei planarer Geometrie quantitativ reproduzieren können. Auch ist es das einzige der untersuchten Verfahren, das entlang des TICT-Reaktionsweges in C_2 -Symmetrie für beide Verbindungen qualitativ unterschiedliche Potentialverläufe der betrachteten elektronisch angeregten Zustände vorhersagt: Während die Energien der L_b - und L_a -Zustände in ABN parallel ansteigen, kreuzen sich ihre Profile

in DMABN. Im Gegensatz dazu zeigen die CASSCF- und TDDFT-Methoden zwischen den zwei Molekülen nur Differenzen in den Energieabständen der einzelnen Zustände: In CASSCF wird der L_a -Zustand von DMABN bei $\theta = 90^\circ$ stark stabilisiert; in TDDFT ist die gesamte L_a -Potentialkurve zu niedrigeren Energien als in ABN verschoben. Die TDDFT-Resultate werfen allerdings die Frage auf, warum nicht zumindest bei DMABN bereits in der Gasphase Fluoreszenz aus dem L_a -Zustand mit getwisteter Geometrie auftritt, der als global stabilster angeregter Singulettzustand berechnet wird. Der Vergleich der berechneten mit den experimentellen Dipolmomenten für ABN und DMABN aus Tab. 3.5 und 3.6 wird durch Lösungsmittelleffekte und die große Variationsbreite der Ergebnisse erschwert. Dennoch können die CASSCF-Ergebnisse sowohl deren Größenordnungen als auch die Haupttendenzen wiedergeben, daß das L_a - größer als das L_b -Dipolmoment ist und von der Absorption zur Fluoreszenz ansteigt, während das S_0 -Dipolmoment abnimmt. Dies gilt auch für die relativen Oszillatorstärken der Zustände und ihre Richtungen, die darin deutlich werden, daß die querpolarisierte L_b -Absorption immer nur eine Schulter der längspolarisierten L_a -Absorptionsbande darstellt. Im Gegensatz zu den Oszillatorstärken variieren in der CIS-Methode die Energien und Dipolmomente der niedrigsten L_a - und L_b -Zustände nur graduell; nur bei C'_{2v} -Symmetrie hat der energetisch nächsthöher liegende L_a -Zustand in DMABN CT-Charakter. Ähnlich wie das CIS-Verfahren einen L_a -artigen $1A_1$ - stabilisiert das TDDFT-Verfahren einen L_b -artigen $1B_1$ -Zustand bei $\theta = 90^\circ$ stärker als die entsprechenden $1A_2$ - bzw. $1B_2$ -Zustände. Damit werden zusätzliche elektronische Zustände am TICT-Prozeß beteiligt, die in den CASSCF- und CASPT2-Berechnungen keine Rolle spielen.

Der Grund für das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Methoden ist im berücksichtigten Anteil der Elektronenkorrelation zu sehen, die für elektronisch angeregte Zustände eine bedeutende Rolle spielt (siehe Kap. 4.1). Dieser Aspekt wird ausführlich in Kap. 8.1 diskutiert. Hier soll der Vergleich zunächst um bereits publizierte *ab initio*- und Dichtefunktionalstudien anderer Forschergruppen an ABN und DMABN erweitert werden, die oftmals ebenfalls an C_{2v} - und C'_{2v} -Grundzustandskonformationen durchgeführt wurden (siehe Tab. 3.10, 3.11, 3.12 und 3.13). So stimmen die Ergebnisse zuvor durchgeführter CIS- [37, 164, 216], CASSCF- [34, 42, 44, 47], CASPT2- [34, 42, 47] und TDDFT- [270] Rechnungen qualitativ mit den hier ermittelten überein; vorhandene Abweichungen lassen sich in der Regel durch unterschiedliche Geometrien, Basissätze, aktive Räume usw. (s. u.) erklären. Eine Ausnahme stellt der von Serrano-Andrés *et al.* [42] mit der CASPT2-Methode an einer unrelaxiert getwisteten Grundzustandsstruktur berechnete, energetisch stark stabilisierte L_a -Zustand von ABN bei $\theta = 90^\circ$ dar, der auch in dieser Verbindung zu einer Durchkreuzung der elektronisch angeregten Zustände führt. Da dieser Punkt jedoch vom Rest der dort angegebenen Potentialkurve abweicht, ist dies möglicherweise auf eine Konvergenz der CASSCF-Wellenfunktion in ein anderes Minimum des Energiefunktionals oder eine Instabilität in den CASPT2-Korrekturen zurückzuführen. Die in dieser Arbeit mit CASPT2 für die Energien und CASSCF für die Dipolmomente und Oszillatorstärken erhaltenen Daten von ABN und DMABN werden zudem durch ihre gute Übereinstimmung mit aufwendigen STEOM-CCSD-Rechnungen [43] unterstützt. MR-MP2-, MR-MP3- und MR-MP4(SD)-Ergebnisse für DMABN [272] zeigen, daß zumindest bei $\theta = 0^\circ$ durch einen

Multireferenzansatz oder höhere Ordnungen der Störungstheorie keine Verbesserungen mehr erzielt werden können. Interessante, weniger rechenintensive Alternativen zu den CASSCF- und CASPT2-Methoden, die immer noch qualitativ vergleichbare Resultate erzielen, stellen *ab initio*-CIPSI [39] und DFT/MRCI [273–275] dar. Auf CISDT-Niveau [45] tritt anscheinend ein ähnlicher zusätzlicher L_a -artiger Zustand wie in CIS auf. DFT/SCI-Berechnungen [38, 155] zeigen bei getwisteter Geometrie ebenso wie TDDFT die Beteiligung eines weiteren L_b -artigen Zustands, auch wenn ihre Ergebnisse sonst näher am Experiment liegen.

Die vorliegenden CASPT2-Daten für die Energien und CASSCF-Daten für die Ein-elektroneneigenschaften eignen sich auch dazu, die Qualität verschiedener semiempirischer Verfahren für die Berechnung des photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfers abzuschätzen: In Hückel- bzw. EHT-Näherung wurden bisher Dipolmomente [198] und Oszillatorstärken [254] für DMABN veröffentlicht, die nur sehr grob den Tendenzen aus den CASSCF-Resultaten folgen. Etwas bessere Übereinstimmungen und qualitativ richtige Absorptionsenergien bei $\theta = 0^\circ$ erzielt man mit der PPP-Methode [23, 255, 256], die jedoch die Energiedifferenz zwischen S_0 - und L_a -Zustand bei $\theta = 90^\circ$ stark unterschätzt. CNDO-Rechnungen [35, 225, 257–262] liefern in Abhängigkeit von der Parametrisierung und den Geometrien ein uneinheitliches Bild, überschätzen jedoch vielfach die Übergangsenergien, insbesondere für den L_a -Zustand in getwistetem DMABN. Weit genug an die *ab initio*-Ergebnisse heran, um ihre Anwendung vertretbar erscheinen zu lassen, kommen spektroskopisch parametrisierte INDO-Verfahren in Kombination mit unterschiedenen CI-Ansätzen [123, 151, 246, 263, 264, 267]. Bereits im Grundzustand vollkommen abweichende Ergebnisse erhält man mit der MNDO-Methode [260, 261] aufgrund ihrer bekannten Probleme bei der Beschreibung konjugierter π -Elektronensysteme [290]. AM1-Rechnungen [36, 119, 151, 240, 269] liefern zwar oft qualitativ richtige Potentialkurven und Eigenschaften, unterschätzen die Anregungsenergien in die L_b - und L_a -Zustände jedoch deutlich.

Nachdem bisher die Unterschiede zwischen den einzelnen Methoden betrachtet wurden, sollen nun die Auswirkungen von Änderungen bestimmter Parameter innerhalb einer Methode untersucht werden. Hierzu sind z. B. Basissatzeffekte zu zählen. Innerhalb des CIS-Verfahrens wurden diese bereits von Scholes *et al.* studiert [216] (siehe Tab. 3.12). Sie konnten zeigen, daß mit einem *valence triple-zeta* Basissatz und mehreren Polarisations- und diffusen Funktionen auf allen Atomen bei $\theta = 0^\circ$ die Energie des L_b - knapp unter die des L_a -Zustands gedrückt werden kann. Allerdings bleibt fraglich, ob dies noch ein geeignetes Gleichgewicht zwischen Methode und Basissatz darstellt und die anderen Schwierigkeiten der CIS-Rechnungen (s. o.) damit behoben werden können. Da eine Vergrößerung des Basissatzes innerhalb der CASSCF- und CASPT2-Rechnungen technisch nicht möglich war, wurden die Basissatzeffekte hier am Beispiel des TDDFT-Verfahrens in DMABN untersucht. Wie in Tab. 7.5 und 7.6 zu sehen ist, erzeugt eine Änderung des Basissatzes keine qualitativen und nur schwache quantitative Änderungen der Ergebnisse. Am meisten wirkt sich die Einführung diffuser Funktionen noch vor der Erweiterung zu *triple zeta* aus, die beide die Absorptionsenergien bei planarer Geometrie etwas näher an das Experiment heranführen. Auch ein Austausch des Dichtefunktional hat nur geringe Folgen. Deshalb werden im weiteren Verlauf der Arbeit nur noch

CIS/6-31G(d,p)- und TDDFT-B3LYP/6-31G(d,p)-Rechnungen verwendet und vereinfacht als „CIS“ und „TDDFT“ bezeichnet.

Für die CASSCF- und CASPT2-Methoden ist die Größe des aktiven Raums von entscheidender Bedeutung. Als minimaler aktiver Raum für Single-Point-Rechnungen kommen die senkrecht auf der Molekülebene stehenden π_{\perp} - und π_{\perp}^* -Orbitale von Benzolring und Nitrilgruppe sowie das freie n-Elektronenpaar des Aminstickstoffs (CAS(10,9)) in Frage. Dieser kann schrittweise um die in der Molekülebene liegenden π_{\parallel} - und π_{\parallel}^* -Orbitale der Nitrilgruppe (CAS(12,11)) und ein π^* -artiges Orbital in den Aminsubstituenten (CAS(12,12)) erweitert werden (siehe Kap. 6.2.2). Änderungen des aktiven Raums innerhalb dieser Grenzen wirken sich nur moderat auf die Resultate aus. So nähern sich mit seiner Vergrößerung die CASSCF- nur langsam und in Teilen den relativ konstanten CASPT2-Energien an, und der Charakter der Dipolmomente und Oszillatorstärken in den einzelnen Zuständen bleibt erhalten. Ein größerer Potentialsprung von bis zu um die 0.3 eV zeigt sich — wohl durch die flexiblere Beschreibung der Aminogruppen — beim Übergang von CAS(12,11) zu CAS(12,12) im L_a -Zustand. Insbesondere steigen seine Energien in den CASSCF-Rechnungen bei $\theta = 90^\circ$ und in den CASPT2-Rechnungen bei $\theta = 0^\circ$. Dadurch neigen sich die L_a -Potentialverläufe bei ersteren weniger und bei letzteren mehr in Richtung der getwisteten Geometrien, gleichen sich also an. Die Ergebnisse in CASPT2D- unterscheiden sich fast nicht von denen in CASPT2F-Näherung (siehe Kap. 6.2.2). Ausnahmen treten dann auf, wenn das Referenzgewicht insbesondere im L_b -Zustand stark absinkt. Im folgenden werden deshalb — falls nicht anders erwähnt — CASSCF(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]- und CASPT2D(12,12)/ANO-L[3s2p1d/2s(1p)]-Rechnungen verwendet und vereinfacht als „CASSCF“ und „CASPT2“ bezeichnet.

7.1.3 Charakter der L_b - und L_a -Zustände

Nun sollen die besten Ergebnisse des vorhergehenden Kapitels dazu benutzt werden, ein qualitatives Bild vom Charakter der an den C_{2v} - und C'_{2v} -Geometrien auftretenden elektronischen Zustände zu erhalten. Wie aus Abb. 6.3 ersichtlich, besitzen diese Molekülstrukturen auch eine zentrale Bedeutung für alle im weiteren Verlauf der Arbeit berechneten Reaktionswege. Die CASPT2-Energien und CASSCF-Einelektroneneigenschaften gehören aufgrund ihrer theoretischen Fundierung (siehe Kap. 4.2), wegen ihrer Übereinstimmung mit dem Experiment und im Vergleich mit anderen quantenchemischen Verfahren (siehe Kap. 7.1.2) zu den z. Z. genauesten Daten über den photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer von DMABN und seinen Derivaten im Vakuum. Deshalb führt Tab. 7.7 bei $\theta = 0^\circ$ und 90° die relativen CASPT2-Energien und -Energiedifferenzen $E_n^{\text{rel}}(S_0; \theta, 0^\circ, \text{opt})$ und $\Delta E_{S_0 \rightarrow n_f}(S_0; \theta, 0^\circ, \text{opt})$ sowie die CASSCF-Dipolmomente und -Oszillatorstärken aus dem Grundzustand $\mu_n(S_0; \theta, 0^\circ, \text{opt})$ und $f_{S_0 \rightarrow n_f}(S_0; \theta, 0^\circ, \text{opt})$ (siehe Kap. 6.3) für den niedrigsten angeregten Singulettzustand in jeder Punktgruppe, d. h. für $n = n_f = 1A_1, 2A_1, 1A_2, 1B_1$ und $1B_2$, an den MP2-Grundzustandsgeometrien von ABN und DMABN (siehe Tab. 7.2) zusammen.

Die auftretenden Zustände gleichen sich in beiden Verbindungen, nur die Dipolmomente sind in ABN jeweils etwas niedriger als in DMABN: Bei $\theta = 0^\circ$ findet man zunächst

Tab. 7.7: Eigenschaften der verschiedenen elektronischen Zustände von ABN und DMABN an den MP2-Geometrien des Grundzustands in C_{2v} -Symmetrie bei $\theta = 0^\circ$ und in C'_{2v} -Symmetrie bei $\theta = 90^\circ$. Relative Energien und Übergangenergien aus CASPT2-, Dipolmomente und Übergangsdipolmomente aus CASSCF-Rechnungen.

$\theta/^\circ$	Zustand	ABN				DMABN			
		E^{rel}/eV	$\Delta E/\text{eV}$	μ/D	f	E^{rel}/eV	$\Delta E/\text{eV}$	μ/D	f
0	$1A_1^{\text{a}}$	0.00		6.20		0.00		6.71	
	$1B_2^{\text{b}}$	4.06	4.06	6.11	0.010	3.99	3.99	6.95	0.015
	$2A_1^{\text{c}}$	4.84	4.84	12.00	0.433	4.39	4.39	13.65	0.408
	$1A_2$	7.11	7.11	1.94	0.000	7.11	7.11	2.32	0.000
	$1B_1$	8.05	8.05	3.49	0.053	8.17	8.17	-1.52	0.000
90	$1A_1^{\text{a}}$	0.37		4.78		0.38		4.67	
	$1B_2^{\text{b}}$	4.72	4.35	4.71	0.002	4.78	4.40	4.55	0.002
	$1A_2^{\text{c}}$	5.43	5.06	13.89	0.000	4.30	3.91	15.43	0.000
	$2A_1$	5.93	5.56	7.59	0.226	5.91	5.53	7.86	0.237
	$1B_1$	6.18	5.81	13.54	0.000	4.97	4.58	14.70	0.000

^a S_0 -Zustand

^b L_b -Zustand

^c L_a -Zustand

ca. 4 eV oberhalb des mit 6 D bis 7 D moderat polaren S_0 -Zustands mit $1A_1$ -Symmetrie den L_b -artigen $1B_2$ -Zustand mit einem ähnlichem Dipolmoment und geringer, entlang der kurzen Molekülachse polarisierter Oszillatorstärke. Etwa 0.8 eV in ABN und 0.4 eV in DMABN darüber liegt der L_a -artige $2A_1$ -Zustand mit einem Dipolmoment von 12 D bis 14 D und großer, entlang der langen Molekülachse polarisierter Oszillatorstärke. Man kann also erwarten, daß in kondensierter Materie in erster Linie dieser Zustand populiert wird; polare Lösungsmittel werden zudem L_a durch sein erhöhtes Dipolmoment erheblich stärker als S_0 und L_b stabilisieren. Erst bei Anregungsenergien von ca. 7 eV bzw. 8 eV folgen die schwach polaren und dunklen oder nahezu dunklen $1A_2$ - und $1B_1$ -Zustände, die also für den Ladungstransferprozeß keine Rolle mehr spielen. Das Dipolmoment des letzteren ist in DMABN dem in ABN entgegengerichtet, da hier anscheinend zwei B_1 -Zustände nahe beieinanderliegen und je nach aktivem Raum und Startwellenfunktion der eine oder der andere als stabiler ermittelt wird. Zu $\theta = 90^\circ$ hin steigt die Energie des $1A_1$ -Grundzustands um etwa 0.4 eV an und seine Polarität nimmt auf unter 5 D ab (siehe auch Abb. 7.2 und 7.3). Ein ebenfalls auf diesen Wert gesunkenes Dipolmoment und eine weiter verringerte Oszillatorstärke besitzt der L_b -artige $1B_2$ -Zustand im Abstand von ca. 4.4 eV. In ABN etwa 0.7 eV darüber und in DMABN etwa 0.5 eV darunter befindet sich der — aus Symmetriegründen — dunkle, L_a -artige $1A_2$ -Zustand mit einem auf 14 D bis 15 D angewachsenen Dipolmoment. Entsprechend wird in polaren Lösungsmitteln auch seine Stabilisierung relativ zu S_0 und L_b zunehmen. In ähnlicher Weise könnte mit $1B_1$ ein weiterer stark polarer Zustand mit fast verschwindender Oszillatorstärke beeinflusst werden, der jedoch in ABN etwa 0.8 eV und in DMABN etwa 0.7 eV oberhalb des L_a -Zustands liegt. Wiederum in

beiden Molekülen mit ca. 5.5 eV gleich weit vom Grundzustand entfernt, tritt ein moderat polarer $2A_1$ -Zustand mit hoher Oszillatorstärke auf, der voraussichtlich nicht mehr in den Ladungstransferprozeß eingreifen kann.

Insgesamt läßt sich also folgern, daß entsprechend den CASSCF- und CASPT2-Ergebnissen an den planaren und vollständig getwisteten Grundzustandskonformationen von ABN und DMABN von den verschiedenen elektronisch angeregten Zuständen in erster Näherung nur L_b und L_a für den Ladungstransferprozeß von Bedeutung sind. Deshalb werden im weiteren Verlauf der Arbeit — mit Ausnahme von Kap. 7.3 — nur noch diese beiden betrachtet. Um einen tieferen Einblick in ihren Zustandscharakter zu erhalten, werden im folgenden am Beispiel von DMABN die wichtigsten sie konstituierenden Orbitale und Elektronenkonfigurationen diskutiert. Dazu sind in Abb. 7.8, 7.9, 7.10 und 7.11 alle CASSCF-MOs geplottet, die zu mehr als 5% zur jeweiligen Zustandswellenfunktion beitragen. Da die Orbitale des aktiven Raums nicht anhand ihrer Energien geordnet werden können, sind sie hier entsprechend ihrer Symmetrien und Besetzungszahlen aufgelistet; gleichzeitig werden die zugehörigen Elektronenkonfigurationen angegeben.

Die Wellenfunktion des L_b -Zustands ($1B_2$ bei $\theta = 0^\circ$ und 90°), dargestellt in Abb. 7.8 und 7.9, ist sowohl bei planarer als auch bei getwisteter Geometrie vor allem durch zwei π_\perp, π_\perp^* -Einfachanregungen aus a_2 - in b_1 -Orbitale und umgekehrt charakterisiert. Dabei wird anteilig jeweils deutlich weniger als ein Elektron transferiert. Die involvierten p_\perp -AOs sind vorrangig im Benzolring lokalisiert; die Beteiligung des Aminstickstoff-n-Orbitals an den b_1 -Orbitalen bei $\theta = 0^\circ$ ist aus Symmetriegründen bei 90° verschwunden. In gleicher Richtung nimmt auch die Bedeutung der a_2, b_1^* - gegenüber den b_1, a_2^* -Anregungen zu. Durch die geringere Elektronendelokalisierung und stärkere Besetzung der b_1 -Orbitale in der verdrillten Konformation ist also möglicherweise der Energieanstieg des L_b -Zustands bei der Torsion der Dimethylaminogruppe zu erklären.

Die Wellenfunktion des L_a -Zustands ($2A_1$ bei $\theta = 0^\circ$, $1A_2$ bei $\theta = 90^\circ$), gezeigt in Abb. 7.10 und 7.11, baut sich hingegen in erster Linie aus n, π_\perp^* -Einfach- und Doppelanregungen auf. Die beteiligten Orbitale haben beide b_1 - bzw. b_1 - und b_2 -Symmetrie bei planarer bzw. getwisteter Geometrie; die $5b_1$ - bzw. $8b_1$ -Orbitale entsprechen dabei den $6b_1$ - bzw. $8b_1$ -Orbitalen des L_b -Zustands bei $\theta = 0^\circ$ bzw. 90° . Insgesamt wird jeweils nahezu ein ganzes Elektron übertragen. Bei $\theta = 0^\circ$ mischt das Aminstickstoff-n- noch stark mit p_\perp -AOs in Benzolring* und Nitrilgruppe; bei $\theta = 90^\circ$ umfaßt das b_1 -Orbital fast nur Benzol- und Nitrilteil, während das b_2 -Orbital überwiegend dem nun in der Molekülebene liegenden freien Elektronenpaar der Dimethylaminogruppe entspricht. Mit der Veränderung von einem delokalisierten b_1, b_1^* - zu einem lokalisierten b_2, b_1^* -Übergang läßt sich also die weitere Zunahme des L_a -Dipolmoments mit der Torsion des Elektronendonors verstehen.

Die L_b - und L_a -Wellenfunktionen an den C_{2v} - und C'_{2v} -Grundzustandsgeometrien werden folglich vorrangig durch insgesamt fünf π_\perp -, n- und π_\perp^* -Orbitale beschrieben. Diese — oder bei individueller Optimierung der elektronisch angeregten Zustände die vier führenden Orbitale des L_b - bzw. zwei des L_a -Zustands — definieren den kleinsten sinnvollen aktiven Raum für DMABN. In den CASSCF-Berechnungen von Dreyer *et al.* [44, 212, 213] werden diese Bedingungen nur knapp erfüllt, während alle übrigen CASSCF- und CASPT2-Studien

*In $6b_1$ kann man sogar eine Art π_\perp -Bindung zwischen C_4 - und N_1 -Atom erkennen.

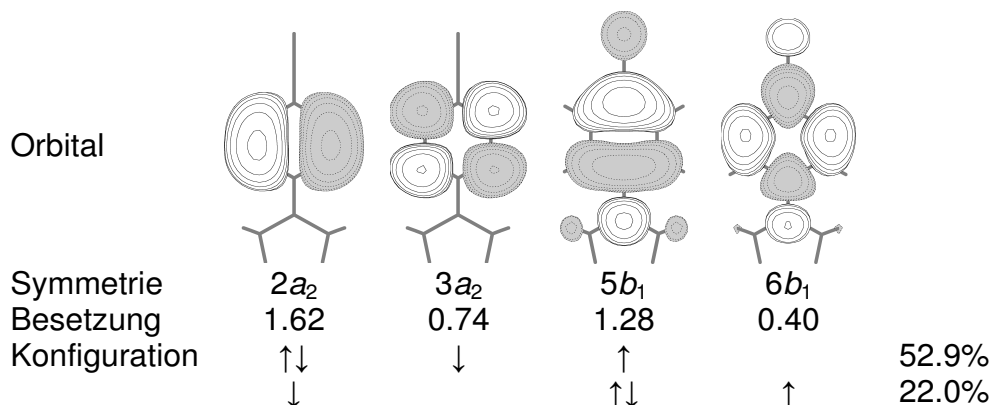


Abb. 7.8: Mit der CASSCF-Methode berechnete MOs und Elektronenkonfigurationen des L_b -Zustands von DMABN an der MP2-Geometrie des Grundzustands in C_{2v} -Symmetrie bei $\theta = 0^\circ$, die in der Wellenfunktion ein Gewicht von mehr als 5% haben. Die Phasen wurden nicht verändert. Isoflächendichtewert ist 0.02.

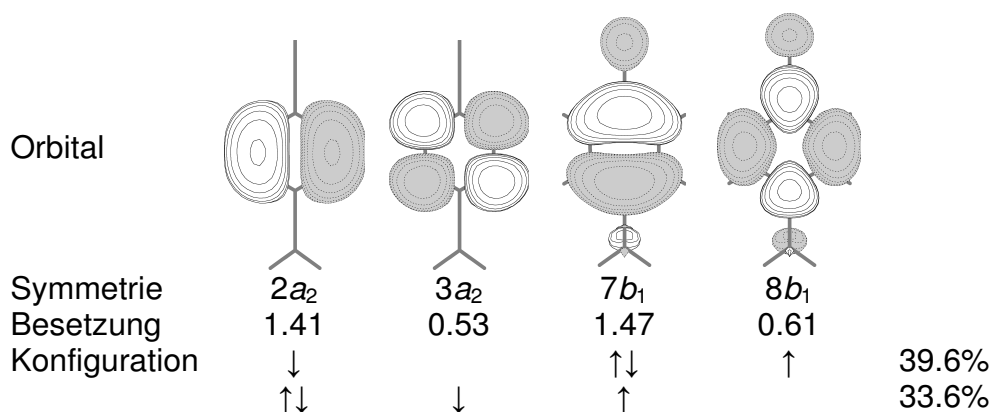


Abb. 7.9: Mit der CASSCF-Methode berechnete MOs und Elektronenkonfigurationen des L_b -Zustands von DMABN an der MP2-Geometrie des Grundzustands in C'_{2v} -Symmetrie bei $\theta = 90^\circ$, die in der Wellenfunktion ein Gewicht von mehr als 5% haben. Die Phasen wurden nicht verändert. Isoflächendichtewert ist 0.02.

— so wie diese Arbeit — weitaus größere aktive Räume benutzen [34, 42, 47, 271]. Der Vergleich mit durch andere quantenchemische Methoden entlang des Twistwinkels berechneten Orbitalschemata ist z. T. schwierig, da sich die MOs dort üblicherweise nach ihren Energien anordnen lassen und die Wellenfunktionen nicht in jedem Zustand individuell optimiert werden. Dennoch sehen — von Ausnahmen bei einigen einfachen semiempirischen Methoden [23, 254] abgesehen — die in L_b - und L_a -Zustand am Ladungstransferprozeß beteiligten Orbitale bei verschiedenen semiempirischen [36, 198, 240, 259, 269], *ab initio*- [43–45] und Dichtefunktional- [155, 274] Studien qualitativ vergleichbar* aus wie hier. Die CASSCF-Untersuchungen von Serrano-Andrés *et al.* [42] liefern zudem ähnliche Anteile der einzelnen Elektronenkonfigurationen an den Wellenfunktionen wie in Abb. 7.8, 7.9, 7.10 und 7.11.

*Die größten Abweichungen finden sich meist im L_a -Zustand bei planarer Konformation.

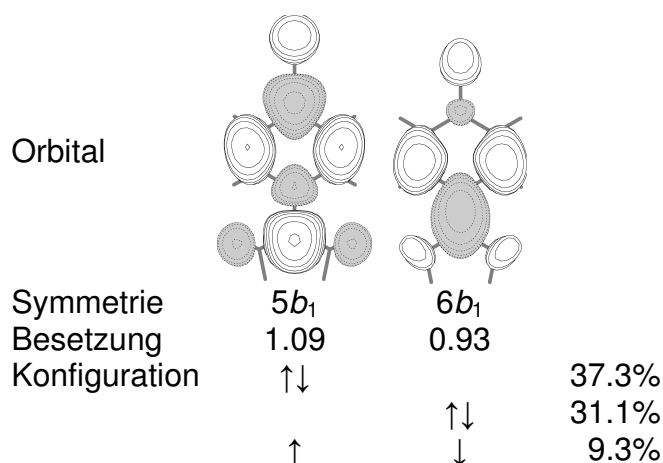


Abb. 7.10: Mit der CASSCF-Methode berechnete MOs und Elektronenkonfigurationen des L_a -Zustands von DMABN an der MP2-Geometrie des Grundzustands in C_{2v} -Symmetrie bei $\theta = 0^\circ$, die in der Wellenfunktion ein Gewicht von mehr als 5% haben. Die Phasen wurden nicht verändert. Isoflächendichtewert ist 0.02.

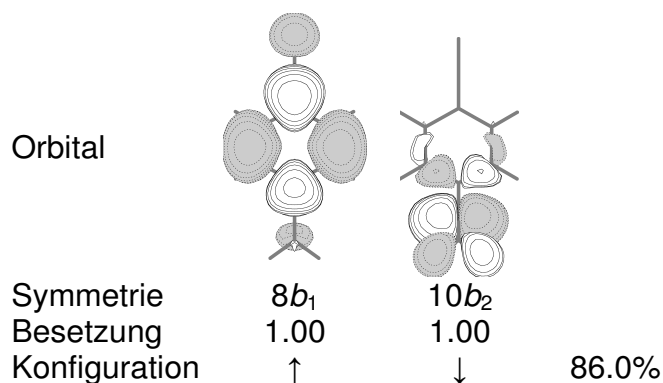


Abb. 7.11: Mit der CASSCF-Methode berechnete MOs und Elektronenkonfigurationen des L_a -Zustands von DMABN an der MP2-Geometrie des Grundzustands in C'_{2v} -Symmetrie bei $\theta = 90^\circ$, die in der Wellenfunktion ein Gewicht von mehr als 5% haben. Die Phasen wurden nicht verändert. Isoflächendichtewert ist 0.02.

Die Ergebnisse in diesem und dem vorherigen Kapitel — insbesondere die qualitativ unterschiedlichen Potentialverläufe für ABN und DMABN in CASPT2 und die mit CASSCF berechneten Eielektroneneigenschaften — liefern erste Argumente für den TICT-Mechanismus. Dabei würde man dem LE- den L_b -Zustand bei $\theta \approx 0^\circ$ und dem CT- den L_a -Zustand bei $\theta \approx 90^\circ$ zuordnen. Es wurden jedoch allein die durch ihre hohe Symmetrie ausgezeichneten Anfangs- und Endpunkte des Modells betrachtet, so daß mögliche Barrieren oder Minima entlang der Verbindungswege nicht erfaßt werden konnten. Außerdem dienten nur im Grundzustand optimierte Molekülstrukturen als Grundlage für die Single-Point-Berechnungen, wodurch zusätzliche Stabilisierungen in den elektronisch angeregten Zuständen vernachlässigt werden. Wie weit z. B. bei DMABN die Energie von L_a

durch Geometrieoptimierung der getwisteten Konformation in diesem Zustand abgesenkt werden kann, zeigen beispielhaft die CIS-Studien von Scholes *et al.* [37, 216], die CASSCF-Studien von Dreyer *et al.* [44] und die CASSCF- und CASPT2-Studien von Sobolewski und Domcke [34, 47] (siehe Tab. 3.12 und 3.13). Schließlich geben die bisherigen Resultate noch keine Informationen über die anderen vorgeschlagenen Ladungstransfermechanismen. Deshalb werden im weiteren Verlauf dieses Teils der Arbeit vollständige Minimumsenergieewege in den niedrigsten angeregten Singulettzuständen von DMABN entlang der verschiedenen in Kap. 6.1.2 definierten Reaktionskoordinaten untersucht.

7.1.4 C_2 -Reaktionsweg*

Für die schrittweisen Geometrieoptimierungen entlang der Minimumsenergieewege wurde trotz ihrer in Kap. 7.1.2 herausgestellten Schwierigkeiten die CIS-Methode benutzt. Dies erscheint gerechtfertigt, da mit CASSCF das einzige weitere *ab initio*-Verfahren, mit dem für die hier betrachteten Moleküle Optimierungen in elektronisch angeregten Zuständen technisch zugänglich wären, ebenfalls im Vergleich zu den CASPT2-Ergebnissen nicht die korrekten Energieprofile liefert. Allerdings ist es bei den CIS-Rechnungen wichtig, den Charakter der einzelnen Zustände im Auge zu behalten. Dies sei in Tab. 7.8 am Beispiel der CIS-Geometrien für die L_b - und L_a -Zustände von DMABN in C_{2v} - und C'_{2v} -Symmetrie demonstriert. Zunächst wird deutlich, daß sich bis auf abgesenkte Emissionsenergien und erhöhte Oszillatorstärken die Eigenschaften der Zustände nicht wesentlich von denen an den MP2-Molekülstrukturen (siehe Tab. 7.5 und 7.6) unterscheiden. Bei $\theta = 0^\circ$ lassen sich die Geometrien in $1B_2$ - und $2A_1$ -Symmetrie eindeutig den L_b - und L_a -Zuständen zuordnen (siehe Tab. 6.1). Vergleicht man diese mit den HF-Grundzustandskonformationen in C_s -Symmetrie aus Tab. 7.1, so fällt im Einklang mit dem π_\perp, π_\perp^* -Charakter des L_b -Zustands eine Verlängerung der Bindungen im Benzolring auf; zudem verkürzt sich der C_4N_1 -Abstand. Der n, π_\perp^* -Charakter des L_a -Zustands drückt sich in einer extrem verstärkten chinoiden Struktur aus, die sich von der Dimethylaminogruppe über den Benzolring bis zur Nitrileinheit erstreckt. Diese Geometrie kommt auch der von Dreyer *et al.* [44] mit CASSCF-Rechnungen optimierten sehr nahe (siehe Tab. 3.9). Allerdings kann keine der beiden dort angegebenen L_b -Strukturen nachvollzogen werden; möglicherweise reichen CIS-Optimierungen dazu nicht aus, oder der aktive Raum wurde in Ref. 44, 212, 213 zu klein gewählt (siehe Diskussion in Kap. 7.1.3).

Bei $\theta = 90^\circ$ hat der L_b -Zustand weiter $1B_2$ -Symmetrie. Ähnlich den MP2-Grundzustandsgeometrien in Tab. 7.2 gleichen sich durch die fehlende π_\perp -Elektronenkonjugation zwischen Dimethylaminogruppe und Benzolring die aromatischen Bindungslängen an, und der C_4N_1 -Abstand wird stark aufgeweitet. Für die L_a -Optimierung stehen in der CIS-Methode nun sowohl der $2A_1$ - als auch der $1A_2$ -Zustand zur Verfügung (siehe Abb. 7.4). Beide daraus resultierenden Strukturen besitzen weiterhin stark chinoiden Charakter. Im $2A_1$ -Zustand verkürzt sich jedoch der C_1C_7 - und verlängern sich die C_7N_2 - und besonders die C_4N_1 -Atomabstände, während sich der $1A_2$ -Zustand genau umgekehrt

*Ein Teil der Daten in diesem Kapitel wurde von Andrzej L. Sobolewski zur Verfügung gestellt [316].

Tab. 7.8: Eigenschaften der CIS-Geometrien für die angeregten Zustände von DMABN in C_{2v} -Symmetrie bei $\theta = 0^\circ$ und in C'_{2v} -Symmetrie bei $\theta = 90^\circ$. Es ist jeweils $\tau_1 = \tau_2 = \theta$ und $\delta = \beta = \gamma = 0^\circ$.

Zustand		L_b		L_a		
Twistwinkel	$\theta/^\circ$	0	90	0	90	
Symmetrie		$1B_2$	$1B_2$	$2A_1$	$2A_1$	$1A_2$
relative Energie	E^{rel}/eV	5.54	6.14	5.40	6.02	6.05
Übergangsenergie	$\Delta E/\text{eV}$	5.59	5.88	5.36	5.55	5.36
Dipolmoment	μ/D	8.79	5.76	9.07	5.61	13.71
Oszillatorstärke	f	0.050	0.014	0.639	0.387	0.000
Abstand	$R/\text{\AA}$					
	C_1C_2, C_1C_6	1.408	1.418	1.443	1.451	1.415
	C_2C_3, C_5C_6	1.410	1.413	1.357	1.363	1.353
	C_3C_4, C_4C_5	1.429	1.415	1.443	1.432	1.465
	C_1C_7	1.435	1.424	1.402	1.396	1.421
	C_7N_2	1.139	1.141	1.153	1.157	1.143
	C_4N_1	1.347	1.401	1.366	1.397	1.341
N_1C', N_1C''	1.454	1.442	1.446	1.446	1.455	
Methylgruppenkonformation		<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>

verhält. Dies ist auch der bisher einzige bekannte elektronische Zustand von DMABN, in dem bei getwisteter Geometrie die *syn*- stabiler als die *anti*-Konformation der Methylgruppen ist. Die CIS-Ergebnisse für den TICT-Zustand in Ref. 37, 47, 215, 216, 270 (siehe Tab. 3.8) sind damit ebenfalls $1A_2$ -artigen Zuständen zuzuordnen. Die CASSCF-Geometrie von Dreyer *et al.* [44] (siehe Tab. 3.9) kombiniert eine Nitrilstruktur wie hier im $1A_2$ - mit einer Aminstruktur wie hier im $2A_1$ -Zustand. Davon ist letzteres entscheidend, da lt. CIS-, CASSCF- und CASPT2-Rechnungen* die Energien der $2A_1$ - 251 cm^{-1} , 554 cm^{-1} und 603 cm^{-1} niedriger als die der $1A_2$ -Konformation[†] sind. Diese Abweichungen liegen jedoch so weit im Fehlerrahmen der einzelnen Verfahren, daß man entlang der verschiedenen niedersymmetrischen Reaktionswege CIS-optimierte Geometrien des jeweils stabilsten angeregten Singulettzustands in einer Symmetrie verwenden kann, solange man zwischen L_b - und L_a -artigen Zuständen differenziert.

Wie in den beiden vorangehenden Kapitel diskutiert, unterscheidet sich mit ABN das erste der hier studierten Derivate, das in polaren Lösungsmitteln nicht dual fluoresziert, bereits entlang der Twistkoordinate qualitativ von DMABN. Dies ist aufgrund seines anderen Elektronendonors auch verständlich. Die TICT- und WICT-Reaktionswege von ABN wurden bereits durch Serrano-Andrés *et al.* [42] ausführlich mit den CASSCF- und

*Dazu wurde der in jeder Methode tiefste L_a -Zustand, der auf CASSCF- und CASPT2-Niveau $1A_2$ -artig ist (siehe Kap. 7.1.2), herangezogen.

[†]Diese kann allerdings mittels Verzerrung Richtung C_2 -Symmetrie durch gegenläufige Rotation der Methylgruppen oder Richtung C_s -Symmetrie durch Abknicken der Dimethylaminogruppe [37, 216] noch etwas stabilisiert werden.

CASPT2-Methoden untersucht. Obwohl der Punkt bei $\theta = 90^\circ$ strittig bleibt (siehe Kap. 7.1.2), sollen diese Berechnungen hier nicht in ähnlicher Weise wiederholt werden. Stattdessen wird im folgenden wie in Kap. 7.1.1 für den Grundzustand das zweite DMABN-Derivat, DMABE, mit veränderter Akzeptorgruppe für den Vergleich herangezogen. Es ist besonders deshalb interessant, da hier zuvor von Sobolewski und Domcke [47, 48] in CASPT2-Studien der RICT-Zustand als globales Minimum der elektronisch angeregten Singulettzustände identifiziert wurde (siehe Tab. 3.14), davon motivierte experimentelle Studien [105] aber keine duale Fluoreszenz fanden.

Zunächst wird der TICT-Reaktionspfad bei planarer Dimethylaminogruppe, d. h. in C_2 -Symmetrie, betrachtet. Die Rasse des L_b -Zustands reduziert sich dabei zu $1B$, die des L_a -Zustands zu $2A$ (siehe Tab. 6.1). Dazu wurden bei $\delta = \beta = 0^\circ$ und schrittweiser Veränderung von $\tau_1 = \tau_2 = \theta$ die Geometrien der beiden Zustände mit dem CIS-Verfahren optimiert und daran anschließend CASSCF- und CASPT2-Single-Point-Rechnungen durchgeführt. Abb. 7.12 zeigt die erhaltenen CIS-, CASSCF- und CASPT2-Profile der relativen Energien $E_n^{\text{rel}}(n_{\text{opt}}; \theta, 0^\circ, \text{opt})$ mit $n = n_{\text{opt}} = L_b$ und L_a für DMABN und DMABE. Trotz individueller Geometrieoptimierung der elektronischen Zustände liegt in Abb. 7.12(a,b) die CIS-Kurve des L_b - wie in Abb. 7.4 für alle Twistwinkel oberhalb der des L_a -Zustands. Bei planarer Geometrie widerspricht dies wie für DMABN auch für DMABE dem Experiment (siehe Tab. 3.2 und Ref. 105). In beiden Systemen und Zuständen zeigen die Potentialfunktionen flache Minima an zumeist leicht verdrillten Geometrien — bei $\theta \approx 15^\circ$ für den L_b -Zustand, 30° für den L_a -Zustand in DMABN und 0° für den L_a -Zustand in DMABE — und Maxima bei vollständig getwisteter Geometrie. Auch bei den CASSCF-Profilen in (c,d) wiederholen sich die Ergebnisse aus Abb. 7.5: Die Reihenfolge der Zustände wird zwar korrigiert, ihre Energiedifferenz bei planarer Struktur ist aber zu groß. In beiden Molekülen bleibt die Form der L_b -Kurven mit Minima bei $\theta \approx 0^\circ$ und Maxima bei 90° ähnlich wie in der CIS-Näherung; im L_a -Zustand entspricht aber nun jeweils $\theta \approx 0^\circ$ einem Maximum und 90° einem Minimum.

Bei den CASPT2-Potentialfunktionen in Abb. 7.12(e,f) wurde zusätzlich der S_0 -Zustand an den in L_b und L_a optimierten Konformationen aufgenommen. Dessen Energien liegen in beiden Substanzen mit zunehmendem Twistwinkel an den L_a - etwas über den L_b -Geometrien — ein Indiz für die außergewöhnliche Struktur der L_a -Konformation (siehe Tab. 7.8). Die aus den HF- und MP2-Resultaten entlang des C_2 -Pfades in Abb. 7.2 bekannte Potentialform des Grundzustands mit Minima bei $\theta \approx 0^\circ$ und Maxima nahe 90° * bleibt aber im wesentlichen erhalten. Wie aus den bisherigen Ergebnissen zu erwarten, folgen auch die CASPT2-Energieprofile den generellen Trends aus Abb. 7.6: Die L_b - und L_a -Zustände treten nun in für DMABN und DMABE richtiger energetischer Reihenfolge und sinnvollem Abstand (siehe Tab. 3.2 und Ref. 105) zueinander auf. Der L_b -Zustand hat weiterhin sein Minimum bei jeweils $\theta \approx 15^\circ$ und in beiden Verbindungen bei 90° eine Energiebarriere von etwa 0.8 eV. Im Gegensatz zu den hohen Rotationsbarrieren für die Dimethylaminogruppe im S_0 - und L_b -Zustand wird das L_a -Potential auf dieser Energieskala zu einer jeweils sehr flachen Funktion des Twistwinkels, deren Schwankungen unter 0.2 eV

*Beim S_0 -Zustand an den L_a -Geometrien von DMABN liegt das Maximum bei $\theta \approx 75^\circ$.

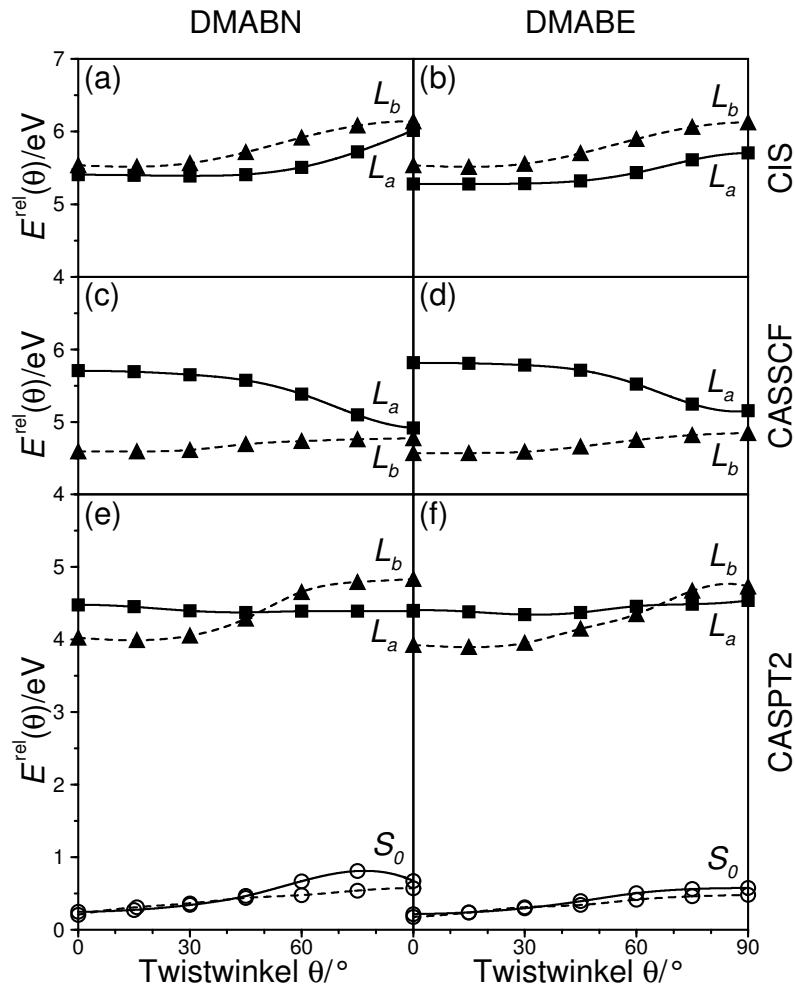


Abb. 7.12: Profile der mit unterschiedlichen quantenchemischen Methoden berechneten relativen Energien für die verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN (a,c,e) und DMABE (b,d,f) an den CIS-Geometrien der angeregten Zustände entlang des TICT-Reaktionsweges in C_2 -Symmetrie. Gefüllte Dreiecke mit gestrichelten Linien für den L_b -Zustand, gefüllte Quadrate mit durchgezogenen Linien für den L_a -Zustand, offene Kreise mit gestrichelten Linien für den S_0 -Zustand, berechnet an den Geometrien des L_b -Zustands, und offene Kreise mit durchgezogenen Linien für den S_0 -Zustand, berechnet an den Geometrien des L_a -Zustands. (a,b): CIS-Energien; (c,d): CASSCF-Energien; (e,f): CASPT2-Energien. Energien relativ zu den HF- (a,b), CASSCF- (c,d) und CASPT2- (e,f) Energien des Grundzustands an den MP2-Geometrien in C_{2v} -Symmetrie.

liegen. Es zeigt bei $\theta \approx 45^\circ$ in DMABN und 30° in DMABE ein schwaches Minimum, wobei die Torsionsbarriere in DMABN an der getwisteten und in DMABE an der planaren Konformation niedriger ist. Die Potentialfunktionen der L_b - und L_a -Zustände schneiden sich — linear interpoliert — bei $\theta \approx 49^\circ$ in DMABN etwas früher und näher am L_a -Minimum als bei 66° in DMABE. Dabei handelt es sich natürlich nicht um wirkliche Kreuzungen der Zustände, da diese individuell optimiert wurden, sondern nur um ihre Projektion auf die Torsionskoordinate.

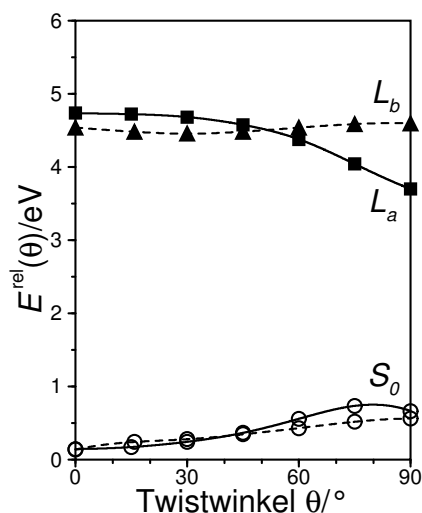


Abb. 7.13: Profile der mit den DFT- bzw. TDDFT-Methoden berechneten relativen Energien für die verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN an den CIS-Geometrien der angeregten Zustände entlang des TICT-Reaktionsweges in C_2 -Symmetrie. Gefüllte Dreiecke mit gestrichelten Linien für den L_b -Zustand, gefüllte Quadrate mit durchgezogenen Linien für den L_a -Zustand, offene Kreise mit gestrichelten Linien für den S_0 -Zustand, berechnet an den Geometrien des L_b -Zustands, und offene Kreise mit durchgezogenen Linien für den S_0 -Zustand, berechnet an den Geometrien des L_a -Zustands. Energien relativ zur DFT-Energie des Grundzustands an der MP2-Geometrie in C_{2v} -Symmetrie.

Die CASPT2-Resultate für DMABN entlang des TICT-Reaktionsweges in C_2 -Symmetrie in Abb. 7.12(e) stimmen qualitativ mit den CASPT2-Energieprofilen von Serrano-Andrés *et al.* für einen unrelaxierten Twist [42] und den DFT/SCI-Ergebnissen von Parusel *et al.* an Grundzustandsstrukturen [38] überein. Insbesondere finden diese Studien sowie die CI(3×3)-Berechnungen in Ref. 258 ebenfalls eine relativ flache L_a -Potentialkurve mit einem Minimum bei mittleren Twistwinkeln* — dort $\theta \approx 60^\circ$. Grober ist die Ähnlichkeit mit CIPSI- [39], DFT/MRCI- [274] und einigen semiempirischen [119, 259, 264, 267] Untersuchungen, die das L_a -Minimum nahe der vollständigen Verdrillung lokalisieren. Andere, in der Regel semiempirische oder einfache *ab initio*-Studien finden für den L_a -Zustand ansteigende Energieprofile [36, 240, 263, 269] oder sogar intermediäre Rotationsbarrieren [23, 257, 266]; gelegentlich bleibt wie bei den CIS- und CASSCF-Resultaten die Kreuzung mit dem L_b -Zustand aus [45, 258] (siehe auch die Diskussion in Kap. 7.1.2). Einigkeit besteht in der Literatur hingegen über die monotone Zunahme des L_b -Potentials in C_2 -Symmetrie; Minima bei kleinen Twistwinkeln wie hier wurden bisher nicht gefunden.

Der Vollständigkeit halber sind in Abb. 7.13 für DMABN zusätzlich die TDDFT-Energieprofile an den CIS-Geometrien entlang der TICT-Koordinate in C_2 -Symmetrie angegeben. Die mit einfacher Dichtefunktionaltheorie berechneten S_0 -Kurven verlaufen analog zu den CASPT2-Resultaten. Aufgrund der Beteiligung eines weiteren L_b -Zustands bei hohen Twistwinkeln (siehe Abb. 7.7) ist nun im Gegensatz zu seiner bisher

*Dieses ist in DFT/SCI-Näherung allerdings relativ tief.

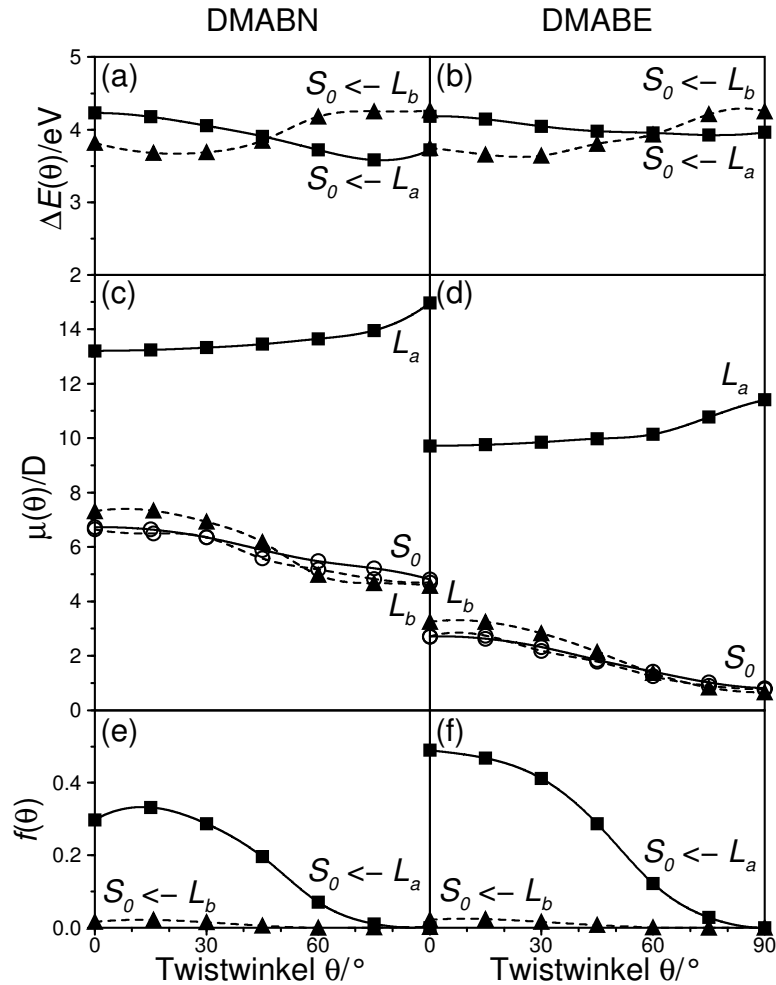


Abb. 7.14: Profile der mit den CASSCF- (c,d,e,f) und CASPT2- (a,b) Methoden berechneten Eigenschaften für die verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN (a,c,e) und DMABE (b,d,f) an den CIS-Geometrien der angeregten Zustände entlang des TICT-Reaktionsweges in C_2 -Symmetrie. Gefüllte Dreiecke mit gestrichelten Linien für den L_b -Zustand, gefüllte Quadrate mit durchgezogenen Linien für den L_a -Zustand, offene Kreise mit gestrichelten Linien für den S_0 -Zustand, berechnet an den Geometrien des L_b -Zustands, und offene Kreise mit durchgezogenen Linien für den S_0 -Zustand, berechnet an den Geometrien des L_a -Zustands. (a,b): CASPT2-Übergangsenergien; (c,d): CASSCF-Dipolmomente; (e,f): CASSCF-Oszillatorstärken.

festgestellten Form das L_b -Potential sehr flach mit einem Minimum bei $\theta \approx 30^\circ$. Der L_a - wird mit zunehmender Torsion stärker als der L_b -Zustand stabilisiert und stellt bei $\theta \approx 90^\circ$ erwartungsgemäß das globale Minimum der elektronisch angeregten Singulettzustände dar. Die Energieverläufe entsprechen quantitativ den TDDFT-Ergebnissen im Vakuum von Cammi *et al.* [270].

Abb. 7.14 zeigt mit den CASPT2-Emissionsenergien $\Delta E_{S_0 \leftarrow n_i}(n_{\text{opt}}; \theta, 0^\circ, \text{opt})$ sowie den CASSCF-Dipolmomenten $\mu_n(n_{\text{opt}}; \theta, 0^\circ, \text{opt})$ und -Oszillatorstärken $f_{n_i \rightarrow S_0}(n_{\text{opt}}; \theta, 0^\circ, \text{opt})$ für $n = S_0, L_b$ und L_a sowie $n_i = n_{\text{opt}} = L_b$ und L_a einige weitere Eigenschaften der

Tab. 7.9: Eigenschaften der verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN und DMABE an den CIS-Geometrien der angeregten Zustände entlang des TICT-Reaktionsweges in C_2 -Symmetrie. Relative Energien und Übergangsenergien aus CASPT2-, Dipolmomente und Übergangsdipolmomente aus CASSCF-Rechnungen.

$\theta/^\circ$	Zustand	DMABN				DMABE			
		E^{rel}/eV	$\Delta E/\text{eV}$	μ/D	f	E^{rel}/eV	$\Delta E/\text{eV}$	μ/D	f
0	L_b	4.03	3.82	7.31	0.017	3.93	3.75	3.25	0.023
	L_a	4.48	4.23	13.21	0.298	4.40	4.18	9.71	0.490
90	L_b	4.84	4.26	4.57	0.002	4.73	4.25	0.66	0.000
	L_a	4.40	3.72	14.97	0.000	4.54	3.96	11.40	0.000

CIS-optimierten, elektronisch angeregten Zustände von DMABN und DMABE entlang des TICT-Reaktionspfades in C_2 -Symmetrie. Die Energiedifferenzen in Abb. 7.14(a,b) steigen für den L_b -Zustand jeweils mit dem Twistwinkel an und nehmen für den L_a -Zustand mit dem Twistwinkel ab. Dennoch liegen sie zu eng zusammen, um selbst bei Population einer stark verdrillten L_a -Konformation duale Fluoreszenz zu erzeugen. Die in (c,d) geplotteten S_0 - und L_b -Dipolmomente sind in beiden Systemen sehr ähnlich und nehmen mit der Dimethylaminotorsion ab, liegen in DMABE aber jeweils etwa 4 D unter denen von DMABN (siehe auch Abb. 7.3). Die Polarität des L_a -Zustands ist in beiden Verbindungen um ca. 6 D höher und beweist dadurch seinen CT-Charakter; entlang der Reaktionskoordinate nimmt sie — wie für DMABN bereits zuvor beobachtet (siehe Kap. 7.1.2 und 7.1.3) — noch weiter zu. Die Oszillatorstärken für Übergänge in den Grundzustand aus (e,f) sind bei kleinen und mittleren Twistwinkeln im L_b - erheblich geringer als im L_a -Zustand. Auch reicht eine Drehung um wenige Grad aus, um das bei $\theta = 90^\circ$ im L_a -Zustand aus Symmetriegründen exakt verschwindende Übergangsdipolmoment wieder stark ansteigen zu lassen. In DMABE sind die Oszillatorstärken zumeist etwas höher als in DMABN.

Eine Zusammenstellung der CASSCF- und CASPT2-Ergebnisse aus diesem Kapitel an den wichtigen Punkten $\theta = 0^\circ$ und 90° gibt zum Abschluß Tab. 7.9. Vergleicht man für DMABN die Werte an den im jeweiligen angeregten Zustand optimierten CIS- mit denen an den im Grundzustand optimierten MP2-Geometrien in Tab. 7.7, so sind die Unterschiede insgesamt gering. Tendenziell steigen die relativen Energien sogar etwas, was mit der hier geringeren Symmetrie der Wellenfunktion — C_2 gegenüber C_{2v} — zusammenhängen mag; die Übergangsenergien sinken jedoch spürbar. Allerdings betragen die Abweichungen generell weniger als 0.2 eV, was ohnehin der maximalen Genauigkeit der CASPT2-Ergebnisse entspricht [58, 59, 315, 361]. Die in der Tabelle noch einmal zum Ausdruck kommenden parallelen Eigenschaften von DMABN und DMABE entlang des TICT-Reaktionsweges stehen ganz im Gegensatz zum Verhalten von ABN (siehe Tab. 7.7). Dies deutet darauf hin, daß der Aminogruppentwist allein nicht ausreicht, um das Fehlen der dualen Fluoreszenz sowohl in ABN als auch in DMABE zu erklären.

7.1.5 C_1 -Reaktionsweg

Bislang wurde die Dimethylaminogruppe entlang des TICT-Reaktionsweges planar gehalten, so daß der entstehende C_2 -Pfad die C_{2v} - und C'_{2v} -Konformationen in einem elektronischen Zustand jeweils „geradlinig“ verbindet (siehe Abb. 6.3). Wie die Grundzustände von DMABN und DMABE in Kap. 7.1.1 jedoch zeigen, kann die Kombination der Torsion mit einer Pyramidalisierung zu erheblichen Veränderungen in den Potentialkurven führen. Deshalb soll das entsprechende Verhalten auch in den elektronisch angeregten Zuständen untersucht werden. Die Durchführung erfolgte analog zum S_0 -Zustand, indem man den Diederwinkel τ_1 schrittweise variierte und sich τ_2 jeweils anpassen ließ. Nachteilig dabei ist, daß sich die Punktgruppe der Moleküle zu C_1 erniedrigt (siehe Tab. 6.1). Neben einem erheblich größeren Rechenaufwand hat dies zur Folge, daß während der CIS-Geometrieoptimierungen nicht mehr zwischen L_b - und L_a -Zustand differenziert werden kann, da sich das System üblicherweise im niedrigsten angeregten Singulettzustand stabilisiert (siehe Diskussion in Kap. 6.1.3). Deshalb können hier nur Minimumsenergiewege im S_1 -, d. h. $2A$ -Zustand präsentiert werden. Entsprechend den CIS-Energieprofilen in Abb. 7.4 und 7.12(a) wird es sich dabei überwiegend um einen L_a -artigen Zustand handeln, weshalb dieser im weiteren so bezeichnet wird. Den zugehörigen L_b -artigen Zustand erhält man durch CIS-Single-Point-Berechnungen an den erzeugten Geometrien. In den nachfolgenden CASSCF-Rechnungen kann man die L_b - und L_a -Zustände anhand ihrer energetischen Reihenfolge und ihrer unterschiedlichen Dipolmomente und Oszillatorstärken identifizieren (siehe Abb. 7.5, 7.12(c) und 7.14(c,e)); die CASPT2-Korrekturen bauen darauf auf (s. u.).

Abb. 7.15 zeigt in Analogie zu Abb. 7.1 zunächst eine Projektion der CIS-Minimumsenergiewege von DMABN und DMABE in die aus Twist- und Waggingwinkel aufgespannte Ebene. Während der C_1 -Reaktionspfad bei $\theta = 0^\circ$ in DMABN ebenfalls mit $\delta = 0^\circ$ beginnt, beträgt der Waggingwinkel in DMABE vergleichbar dem Verhalten im Grundzustand bereits 10° ; allerdings ist der Potentialverlauf in beiden Verbindungen

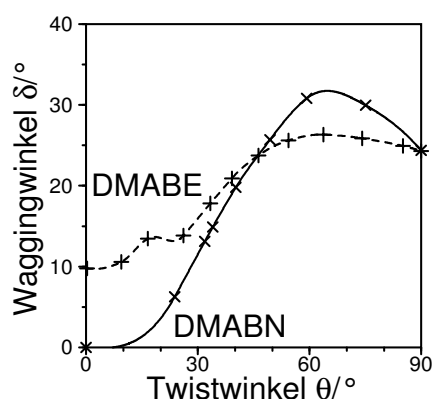


Abb. 7.15: Projektion der CIS-Geometrien des ersten angeregten Singulettzustands von DMABN und DMABE entlang des TICT-Reaktionsweges in C_1 -Symmetrie in die aus Twist- und Waggingwinkel aufgespannte Ebene. Kreuze mit durchgezogener Linie für DMABN und Pluszeichen mit gestrichelter Linie für DMABE.

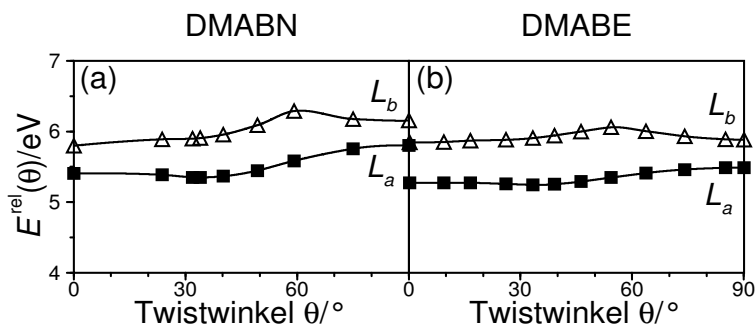


Abb. 7.16: Profile der mit der CIS-Methode berechneten relativen Energien für die angeregten Zustände von DMABN und DMABE an den CIS-Geometrien des ersten angeregten Singulettzustands entlang des TICT-Reaktionsweges in C_1 -Symmetrie. Gefüllte Quadrate für den L_a -artigen Zustand, offene Dreiecke für den L_b -artigen Zustand, berechnet an den Geometrien des L_a -artigen Zustands. (a): Energien von DMABN; (b): Energien von DMABE. Energien relativ zu den HF-Energien des Grundzustands an den MP2-Geometrien in C_{2v} -Symmetrie.

zu Anfang recht flach (s. u.). Davon ausgehend steigt die Pyramidalisierung in DMABN stärker als in DMABE an und erreicht bei $\theta \approx 59^\circ$ bzw. $\delta \approx 31^\circ$ in DMABN und $\theta \approx 64^\circ$ bzw. $\delta \approx 26^\circ$ in DMABE ein Maximum. Bei $\theta = 90^\circ$ treffen sich dann ähnlich wie in S_0 beide Kurven bei $\delta \approx 24^\circ$. Auch hier wird also bei vollständiger Verdrillung die Dimethylamino-Gruppe vom Rest des Systems entkoppelt, wobei ihre Konformation interessanterweise stark mit derjenigen im Grundzustand übereinstimmt.

Die dazugehörigen Profile der relativen Energien $E_n^{\text{rel}}(n_{\text{opt}}; \theta, \delta, \text{opt})$ mit $n_{\text{opt}} = L_a$ und $n = L_b$ und L_a enthält Abb. 7.16. Mit Ausnahme der durch die fehlende Geometrieoptimierung geringeren Stabilisierung des L_b -artigen Zustands ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede zu den Potentialkurven entlang des C_2 -Reaktionsweges in Abb. 7.12(a,b). Der entlang der gesamten Torsionskoordinate energiereichere L_b -artige Zustand zeigt ein Maximum bei $\theta \approx 59^\circ$ in DMABN und 54° in DMABE, also nahe der größten Waggingwinkel. Demgegenüber bildet der optimierte L_a -artige Zustand ein flaches Minimum bei $\theta \approx 34^\circ$ in DMABN und 33° in DMABE aus. Dieses erreicht man auch direkt, wenn man von den Grundzustandsstrukturen in Tab. 7.1 eine CIS-Geometrieoptimierung startet. Die Berechnung der Normalschwingungen führte nicht zu imaginären Frequenzen; es handelt sich also um wahre Minima in allen internen Koordinaten. Tab. 7.10 gibt die wesentlichen Eigenschaften dieser Geometrien wieder.

Anhand der hohen Oszillatorstärken und stark chinoiden Molekülstrukturen lassen sich die Minima in DMABN und in DMABE z. B. durch Vergleich mit Tab. 7.8 als zum L_a -Zustand zugehörig identifizieren. Sehr ähnliche CIS-Geometrien für DMABN wurden zuvor bereits von Scholes *et al.* [37, 216] und Lommatzsch und Brutschy [164] ermittelt (siehe Tab. 3.8), dort aber jeweils als LE-Zustand angesehen. Nach den vorliegenden Erkenntnissen ist diese Zuordnung* nicht haltbar. Ob die optimierten Strukturen nur auf die bekannten Artefakte der CIS-Methode — wie die falsche Zustandsreihenfolge — zurückzuführen sind oder eine reale Bedeutung haben, läßt sich nur schwer abschätzen. Interessanterweise

*Die von beiden Autoren auch teilweise eingeschränkt wurde [164, 216].

Tab. 7.10: Eigenschaften der mit der CIS-Methode optimierten Geometrien des L_a -artigen Zustands von DMABN und DMABE in C_1 -Symmetrie.

Molekül		DMABN	DMABE
relative Energie	E^{rel}/eV	5.35	5.24
Übergangsenergie	$\Delta E/\text{eV}$	5.20	5.03
Dipolmoment	μ/D	8.59	3.16
Oszillatorstärke	f	0.529	0.596
Abstand	$R/\text{Å}$		
	$C_1C_2, C_1C_6^a$	1.438	1.445
	$C_2C_3, C_5C_6^a$	1.359	1.359
	$C_3C_4, C_4C_5^a$	1.446	1.435
	C_1C_7	1.408	1.388
	$C_7N_2; C_7C_8$	1.149	1.217
	C_4N_1	1.366	1.379
	$N_1C', N_1C''^a$	1.449	1.448
Winkel	$\tau_1/^\circ$	48.9	51.2
	$\tau_2/^\circ$	19.1	15.6
	$\theta/^\circ$	34.0	33.4
	$\delta/^\circ$	14.9	17.8
	$\beta/^\circ$	22.0	26.7
	$\gamma/^\circ$	0.4	0.5
Rotationskonstante	A/MHz	3406.3	3437.3
	B/MHz	576.3	576.0
	C/MHz	508.6	508.6
Methylgruppenkonformation		<i>gauche</i>	<i>gauche</i>
Frequenz ^b	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		
	θ	99 (1)	95 (2)
	δ, β	139 (4)	151 (3)
	γ	600 (2)	572 (3)
	C_1C_7	1275 (21)	1346 (16)
	C_4N_1	1536 (15)	1524 (124)
	C_2C_3, C_5C_6	1740 (26)	1742 (95)
$C_7N_2; C_7C_8$	2378 (25)	2023 (89)	

^a Mittelwerte

^b unskaliert, IR-Intensitäten in km mol^{-1} in Klammern

wird dem LE-Zustand von isoliertem DMABN mit verschiedenen experimentellen Auswerteverfahren ein Twistwinkel von bis zu 30° zugesprochen [172, 176, 187, 188]; aufgrund der gleichzeitig festgestellten L_b -artigen Symmetrie scheint diese Übereinstimmung aber nur zufällig zu sein. Es ist eher zu vermuten, daß die gefundenen Abweichungen von der planaren Konformation mit dem flachen CASPT2-Minimum des L_b -Zustands bei $\theta \approx 15^\circ$ entlang des C_2 -Reaktionspfades in Abb. 7.12(e) zusammenhängen. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß auch Mennucci *et al.* [39] in ihren vollständigen CIPSI-Potentialflächen für den L_b -Zustand eine flache Region bei $\theta \approx 20^\circ$ und $\delta \approx 12^\circ$ lokalisieren.

Auch mit Hilfe der Rotationskonstanten in Tab. 7.10 läßt sich keine eindeutige Antwort erhalten, da eine Ausdehnung senkrecht zur längsten Hauptdrehachse ein zu allgemeingültiges Merkmal für einen elektronisch angeregten Zustand ist. Die Tabelle enthält außerdem wiederum einige ausgewählte Vibrationsfrequenzen. Deren Zuordnung war aufgrund der fehlenden Symmetrie noch schwieriger als im Grundzustand (siehe Kap. 7.1.1), so daß die Angaben als grob qualitativ zu verstehen sind. Insgesamt treten nur moderate Änderungen im Vergleich zu den Grundzuständen in Tab. 7.1 auf; die größten sind ein Rotshift der C_7N_2 - bzw. C_7C_8 -Streckschwingungen um 214 cm^{-1} bzw. 379 cm^{-1} in DMABN bzw. DMABE und das deutliche Absinken einiger IR-Intensitäten in DMABN im Verhältnis zu den HF-Werten. Ein ähnlicher Rotshift findet sich auch bei den von Dreyer *et al.* [44, 212, 213] auf CASSCF-Niveau optimierten Geometrien für den L_a -Zustand. Eine ausführliche Diskussion der Schwingungsfrequenzen und -intensitäten am CIS-Minimum von DMABN geben Ref. 37, 164, 216.

Wegen des hohen Aufwands wurden nur für DMABN CASSCF- und CASPT2-Single-Point-Berechnungen entlang des CIS-Minimumsenergieweges in C_1 -Symmetrie durchgeführt. Obwohl sich die L_b - und L_a -Zustände aufgrund ihrer gleichbleibenden energetischen Reihenfolge in der CASSCF-Lösung (siehe Abb. 7.5 und 7.12(c)) als erste und zweite Wurzel der CI-Matrix identifizieren lassen, können sie durch die fehlende Symmetrie nun miteinander mischen. Um dies zu kontrollieren, wurden zwei verschiedene Strategien zur Optimierung der CASSCF-Wellenfunktionen angewendet: Zum einen wurde die Wellenfunktion wie bisher in jedem elektronischen Zustand individuell bestimmt; zum anderen wurde eine gemittelte Wellenfunktion konstruiert, an der die S_0 -, L_b - und L_a -Zustände zu gleichen Teilen beteiligt waren (siehe Kap. 6.2.2). Die daraus resultierenden Profile für die relativen Energien $E_n^{\text{rel}}(L_a; \theta, \delta, \text{opt})$ mit $n = L_b$ und L_a in CASSCF- und CASPT2-Näherung zeigt Abb. 7.17.

Am meisten unterscheiden sich die beiden Optimierungsansätze in den CASSCF-Potentialfunktionen des L_a -Zustands in Abb. 7.17(a,b), die bei gemittelt optimierten merklich über denen bei individuell optimierten Wellenfunktionen liegen. Der Charakter der L_a -Wellenfunktion setzt sich also etwas von denen der S_0 - und L_b -Zustände ab. Die Form der Kurven bleibt jedoch vergleichbar, und bei den CASPT2-Ergebnissen in (c,d) hat sich auch ihre relative Lage wieder angeglichen*, was die Qualität der störungstheoretischen Korrekturen belegt. Insgesamt finden sich zwischen den C_1 - und den C_2 -Energieprofilen in Abb. 7.12(c,e) nur wenige qualitative Differenzen; vor allem bleibt die energetische Reihenfolge der Zustände im wesentlichen erhalten. Allerdings sind die hier dargestellten Kurven durch die zusätzlichen Freiheitsgrade bei den Geometrieoptimierungen weniger glatt. Die Form der L_b -Potentialfunktionen ändert sich wiederum nur geringfügig mit der Methode; insbesondere treten überall das Maximum bei $\theta \approx 59^\circ$ und Minima bei kleinen und großen Twistwinkeln auf. Demgegenüber hängt das Aussehen der L_a -Energieprofile nicht mehr so stark von der Art der Elektronenstrukturechnung ab wie zuvor, sondern ist insgesamt

*Die größte Abweichung bei $\theta \approx 75^\circ$ ist auf ein niedriges Referenzgewicht des L_a -Zustands bei der gemittelt optimierten Wellenfunktion zurückzuführen, so daß dieser Punkt in den folgenden Betrachtungen vernachlässigt wird.

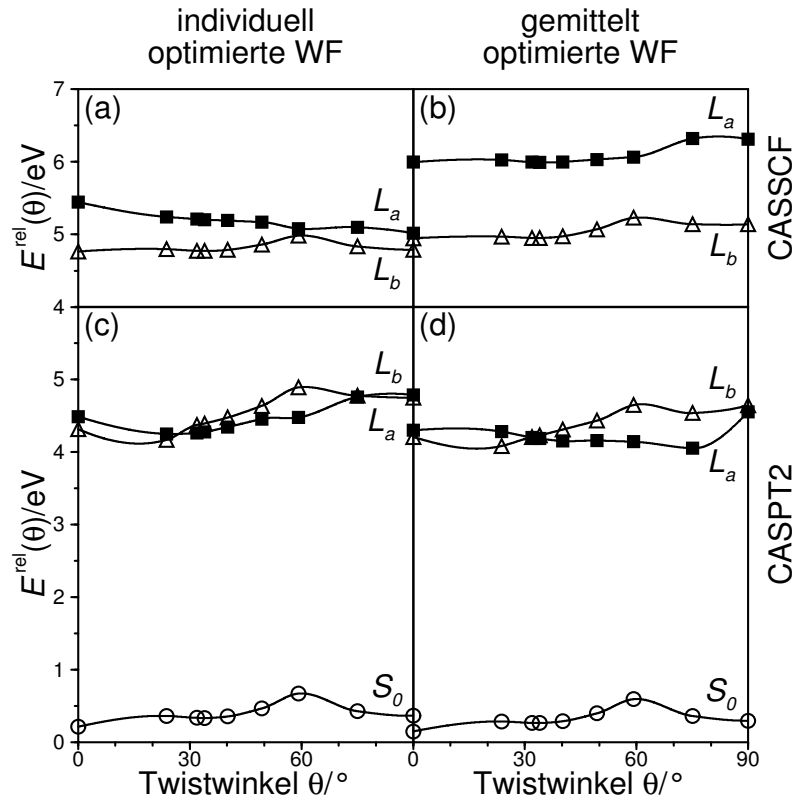


Abb. 7.17: Profile der mit individuell (a,c) und gemittelt (b,d) optimierten CAS-Wellenfunktionen berechneten relativen Energien für die verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN an den CIS-Geometrien des ersten angeregten Singulettzustands entlang des TICT-Reaktionsweges in C_1 -Symmetrie. Gefüllte Quadrate für den L_a -artigen Zustand und offene Dreiecke für den L_b -artigen Zustand, berechnet an den Geometrien des L_a -artigen Zustands. (a,b): CASSCF-Energien; (c,d): CASPT2-Energien. Energien relativ zu den CASSCF- (a,b) und CASPT2- (c,d) Energien des Grundzustands an der MP2-Geometrie in C_{2v} -Symmetrie.

wenig ausgeprägt. Im Vergleich mit den Torsionspotentialen bei planarer Dimethylaminogruppe in Abb. 7.12(c,e) fällt auf, daß der L_a -Zustand bei mittleren Twistwinkeln — also auch mittleren Waggingwinkeln (siehe Abb. 7.15) — eher stabilisiert und bei großen Twistwinkeln — also auch großen Waggingwinkeln — eher destabilisiert wird; für den L_b -Zustand gilt das umgekehrte. Auf der einen Seite kreuzen sich die CASPT2-Kurven für L_b - und L_a -Zustand dadurch relativ früh bei — linear interpoliert — $\theta \approx 27^\circ$ bzw. 32° ; auf der anderen Seite entarten ihre CASPT2-Energien nahezu zwischen $\theta \approx 75^\circ$ und 90° . Diesmal handelt es sich dabei um wirkliche Schnittpunkte der Zustandsfunktionen, da die Geometrien nun in allen elektronischen Zuständen gleich sind. Man kann vermuten, daß sich der Charakter des CIS-Reaktionspfades von L_a -artig zu Beginn, wo sich sein Minimum befindet, nach dem Maximum im Waggingwinkel bei $\theta \approx 59^\circ$ tendenziell in Richtung L_b -artig entwickelt.

Abb. 7.18 stellt die Übergangsenergien in den Grundzustand $\Delta E_{S_0 \leftarrow n_i}(L_a; \theta, \delta, \text{opt})$, die Dipolmomente $\mu_n(L_a; \theta, \delta, \text{opt})$ und die Oszillatorstärken für Übergänge in den

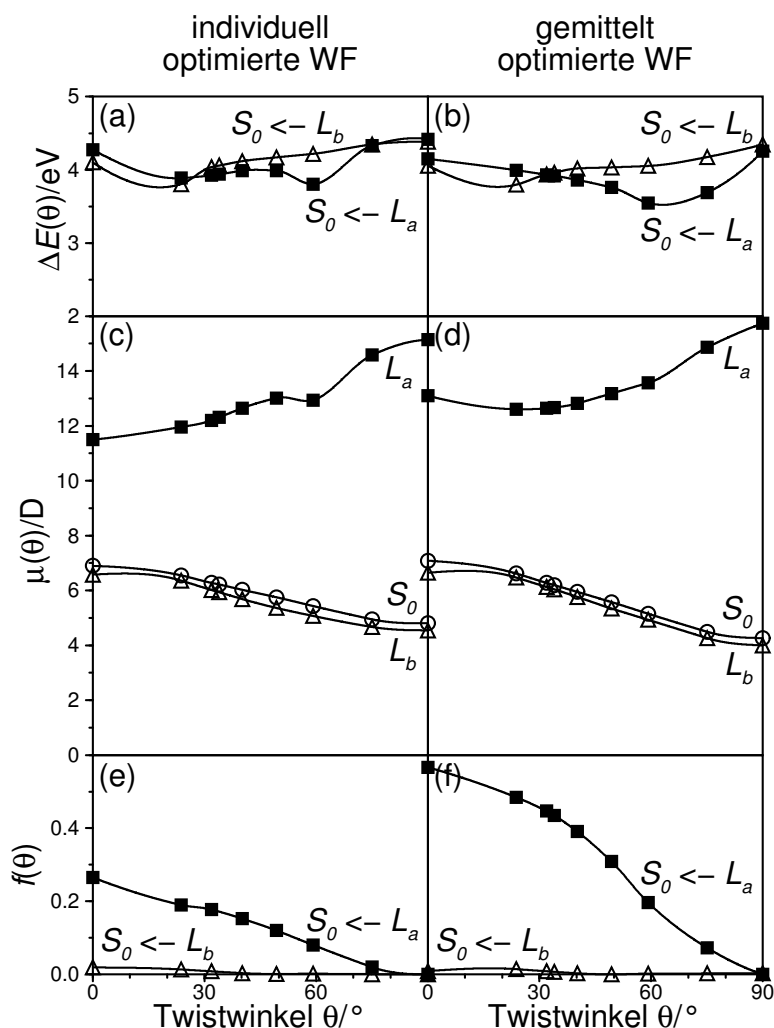


Abb. 7.18: Profile der mit individuell (a,c,e) und gemittelt (b,d,f) optimierten CAS-Wellenfunktionen berechneten Eigenschaften für die verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN an den CIS-Geometrien des ersten angeregten Singulettzustands entlang des TICT-Reaktionsweges in C_1 -Symmetrie. Gefüllte Quadrate für den L_a -artigen Zustand, offene Dreiecke für den L_b -artigen Zustand, berechnet an den Geometrien des L_a -artigen Zustands, und offene Kreise für den S_0 -Zustand, berechnet an den Geometrien des L_a -artigen Zustands. (a,b): CASPT2-Übergangsenergien; (c,d): CASSCF-Dipolmomente; (e,f): CASSCF-Oszillatorstärken.

Grundzustand $f_{S_0 \leftarrow n_i}(L_a; \theta, \delta, \text{opt})$ mit $n = S_0, L_b$ und L_a sowie $n_i = L_b$ und L_b für beide Optimierungsmethoden der Wellenfunktion entlang des C_1 -Minimumsenergieweges dar. Auch hier haben sowohl die unterschiedlichen CASSCF-Verfahren als auch die Anpassung des Waggingwinkels entlang des TICT-Reaktionspfades nur geringe Auswirkungen im Vergleich zu den Ergebnissen in C_2 -Symmetrie aus Abb. 7.14(a,c,e). Durch die verstärkten Schwankungen in den Potentialfunktionen sind die Energiedifferenzen in Abb. 7.18(a,b) recht unregelmäßig, geben aber weiterhin keine Anhaltspunkte für getrennte Emissionsfrequenzen von L_b - und L_a -Zustand. Durch seine hohen Dipolmomente und Oszillatorstärken

in (c,d,e,f) kann man den L_a - deutlich gegenüber dem L_b -Zustand mit niedrigen Dipolmomenten und Oszillatorstärken absetzen; für den Verlauf der einzelnen Profile gilt das bereits unter Kap. 7.1.4 gesagte. Die besonderen Auswirkungen der unterschiedlichen CASSCF-Optimierungen auf den L_a -Zustand werden noch einmal in seinen Oszillatorstärken in (e,f) reflektiert; diese sind spürbar vergrößert, wenn der Grundzustand an der Wellenfunktion beteiligt ist.

7.2 WICT-Reaktionsweg

7.2.1 C_s - und C'_s -Reaktionswege

In Kap. 7.1 wurden die Veränderungen der Eigenschaften der verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN und seinen Derivaten im wesentlichen entlang des TICT-Reaktionsweges studiert. Die Untersuchungen in Kap. 7.1.5 bezogen zwar auch die synchrone Änderung des Waggingwinkels mit ein, waren aber wegen fehlender Symmetrie unübersichtlich und schwer zu interpretieren. Im vorliegenden Kapitel wird nun isoliert der WICT- bzw. PICT-Mechanismus analysiert, der ebenfalls als alleiniger Auslöser für die duale Fluoreszenz von DMABN in polaren Lösungsmitteln vorgeschlagen wurde (siehe Kap. 3.3.2). Als Reaktionskoordinate dient, wie in Kap. 6.1.2 diskutiert, der Waggingwinkel δ ; die Betrachtungen wurden auf DMABN beschränkt. Gleichzeitig soll ein Eindruck von den vollständigen Potentialflächen der Zustände entlang der Twist- und Waggingkoordinaten gewonnen werden. Zu diesem Zweck wurde die Dimethylaminogruppe nicht nur bei $\theta = 0^\circ$ über die Veränderung von $\tau_1 = -\tau_2 = \delta$ pyramidalisiert, was dem eigentlichen WICT-Reaktionsweg entspricht, sondern ebenfalls bei $\theta = 90^\circ$ über $\tau_1 - 90^\circ = 90^\circ - \tau_2 = \delta$ (siehe Kap. 6.1.3). Die daraus resultierenden Minimumsenergiewege in C_s - und C'_s -Symmetrie wurden wiederum durch schrittweise CIS-Geometrieoptimierungen erzeugt, denen CASSCF- und CASPT2-Single-Point-Berechnungen folgten. Abgeleitet von den Ergebnissen an den C_{2v} - bzw. C'_{2v} -Strukturen besitzen die pyramidalen S_0 -, L_b - und L_a -Zustände an den ungetwisteten Geometrien $1A'$ -, $1A''$ - und $2A'$ - und an den getwisteten Geometrien $1A'$ -, $2A'$ - und $1A''$ -Symmetrie (siehe Tab. 6.1).

Abb. 7.19 gibt die relativen CIS-, CASSCF- und CASPT2-Energien $E_n^{\text{rel}}(n_{\text{opt}}; 0^\circ, \delta, \text{opt})$ bzw. $E_n^{\text{rel}}(n_{\text{opt}}; 90^\circ, \delta, \text{opt})$ mit $n = n_{\text{opt}} = L_b$ und L_a entlang der beiden Reaktionspfade an. Bei $\theta = 0^\circ$ in Abb. 7.19(a,c,e) sind alle Potentiale relativ flache Funktionen des Waggingwinkels. Schwach ausgebildete Minima finden sich bei $\delta \approx 0^\circ$ in den CIS-Ergebnissen für beide angeregten Zustände, bei 10° für den L_a - und 20° für den L_b -Zustand in den CASSCF-Ergebnissen und bei 10° für den L_b - und 20° für den L_a -Zustand in den CASPT2-Ergebnissen. Obwohl die L_b - jeweils ein bißchen steiler ansteigen als die L_a -Energieprofile, findet innerhalb des berechneten Ausschnitts keine Zustandskreuzung statt; auch das Grundzustandspotential verläuft annähernd parallel. Für den L_a -Zustand sind bei $\delta = 40^\circ$ keine Punkte mehr angegeben, da die Molekülstruktur in den CIS-Geometrieoptimierungen dort derartig verzerrt wurde, daß die CASSCF-Rechnungen nicht mehr konvergierten. Die energetische Reihenfolge der L_b - und L_a -Zustände entspricht in jedem Verfahren derjenigen

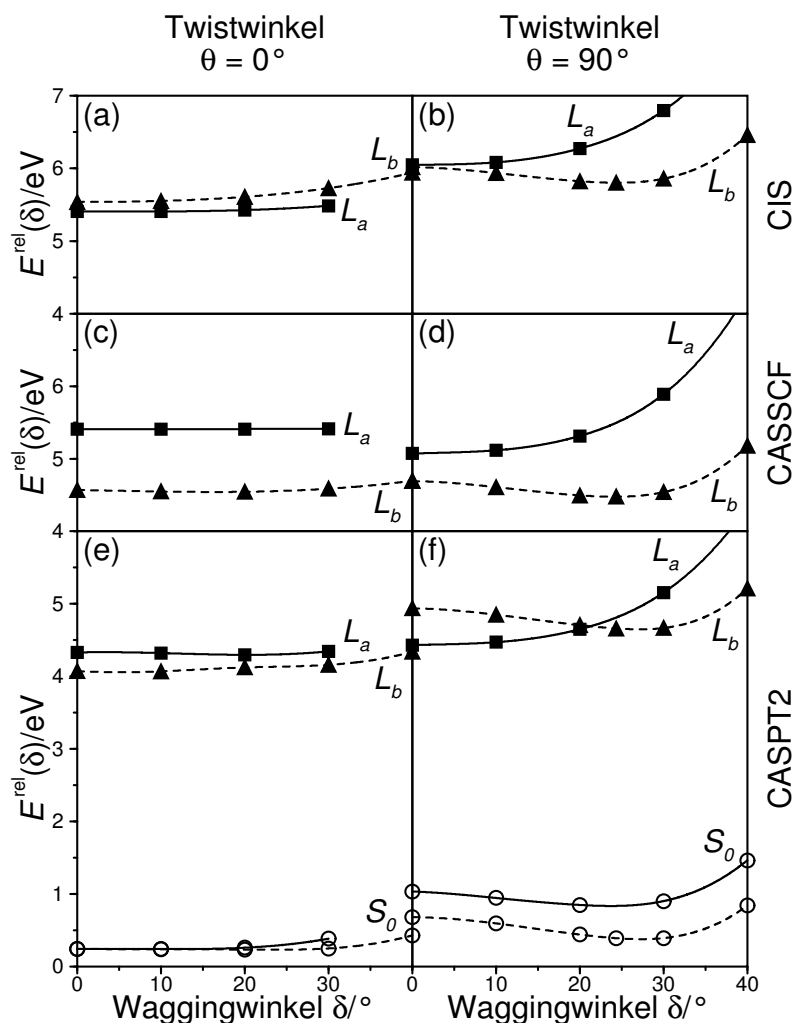


Abb. 7.19: Profile der mit unterschiedlichen quantenchemischen Methoden berechneten relativen Energien für die verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN an den CIS-Geometrien der angeregten Zustände entlang des WICT-Reaktionsweges in C_s - (a,c,e) und C'_s - (b,d,f) Symmetrie. Gefüllte Dreiecke mit gestrichelten Linien für den L_b -Zustand, gefüllte Quadrate mit durchgezogenen Linien für den L_a -Zustand, offene Kreise mit gestrichelten Linien für den S_0 -Zustand, berechnet an den Geometrien des L_b -Zustands, und offene Kreise mit durchgezogenen Linien für den S_0 -Zustand, berechnet an den Geometrien des L_a -Zustands. (a,b): CIS-Energien; (c,d): CASSCF-Energien; (e,f): CASPT2-Energien. Energien relativ zu den HF- (a,b), CASSCF- (c,d) und CASPT2- (e,f) Energien des Grundzustands an der MP2-Geometrie in C_{2v} -Symmetrie.

an der planaren C_{2v} -Geometrie, die bereits ausführlich diskutiert wurde (siehe Kap. 7.1.2 und 7.1.3).

Auch bei $\theta = 90^\circ$ in Abb. 7.19(b,d,f) beginnen die Potentialfunktionen mit ihren jeweiligen Werten an den C'_{2v} -Geometrien und haben bei allen verwendeten Elektronenstrukturmethoden die gleiche Form. Insgesamt sind die Kurven erheblich weniger flach als entlang des C_s -Reaktionspfades. Die L_b -Energieprofile werden zunächst durch die

Pyramidalisierung stabilisiert und zeigen jeweils bei $\delta \approx 24^\circ$ ein Minimum, um danach steil anzusteigen. Dieses Minimum entspricht gerade dem Endpunkt des C_1 -Reaktionsweges aus Kap. 7.1.5, der also, wie vermutet, zum Schluß L_b -artig wird. Die unter den CASPT2-Ergebnissen in (f) zusätzlich angegebenen S_0 -Kurven verlaufen ähnlich wie bei $\theta = 0^\circ$ in (e) nahezu parallel zum L_b -Zustand, wobei im Einklang mit dem TICT-Reaktionsweg die Energien an den L_a - höher als an den L_b -Konformationen sind (siehe Diskussion in Kap. 7.1.4). Alle L_a -Potentiale wachsen monoton mit dem Waggingwinkel an. Da die Energien bei planarer Dimethylaminogruppe in den CIS-Rechnungen nahezu entarten* und in den CASSCF-Rechnungen für den L_a - über dem L_b -Zustand liegen (s. o.), findet man nur in den CASPT2-Rechnungen eine Durchschneidung der beiden Potentialfunktionen bei — linear interpoliert — $\delta \approx 21^\circ$, knapp vor dem L_b -Minimum. Dies ist wiederum keine wahre Zustandskreuzung, da die Geometrien entlang der Kurven in jedem Zustand individuell optimiert wurden.

Abb. 7.20 zeigt das Verhalten der CASPT2-Fluoreszenzenergien $\Delta E_{S_0 \leftarrow n_i}(n_i; 0^\circ, \delta, \text{opt})$ bzw. $\Delta E_{S_0 \leftarrow n_i}(n_i; 90^\circ, \delta, \text{opt})$, CASSCF-Dipolmomente $\mu_n(n_{\text{opt}}; 0^\circ, \delta, \text{opt})$ bzw. $\mu_n(n_{\text{opt}}; 90^\circ, \delta, \text{opt})$ und CASSCF-Oszillatorstärken $f_{S_0 \leftarrow n_i}(n_i; 0^\circ, \delta, \text{opt})$ bzw. $f_{S_0 \leftarrow n_i}(n_i; 90^\circ, \delta, \text{opt})$ für $n = n_{\text{opt}} = n_i = L_b$ und L_a und $n = S_0$ mit zunehmender Pyramidalisierung der Dimethylaminogruppe. Die Emissionsenergien in Abb. 7.20(a,b) sind bei $\theta = 0^\circ$ für beide angeregten Zustände ähnlich und verändern sich aufgrund der flachen Potentiale so gut wie nicht; bei $\theta = 90^\circ$ ist die Fluoreszenz aus dem L_a -Zustand aufgrund seines starken Energieanstiegs für hohe Waggingwinkel sogar gegenüber derjenigen aus L_b blauverschoben. Die Dipolmomente in (c,d) und Oszillatorstärken in (e,f) spiegeln mit niedrigen Werten für S_0 - und L_b -Zustand sowie — mit Ausnahme des Übergangsdipolmoments bei verdrillter Konformation — hohen Werten für den L_a -Zustand in erster Linie die vom TICT-Reaktionsweg aus Kap. 7.1 bekannten Eigenschaften der verschiedenen elektronischen Zustände in DMABN wieder und verifizieren so ihre Zuordnung. Entlang des C_s -Pfades fallen alle Dipolmomente und Oszillatorstärken leicht ab; entlang des C'_s -Pfades sind sie nahezu unabhängig vom Waggingwinkel. Dies bedeutet, daß das bei vollständig getwisteter Geometrie verschwindende Übergangsdipolmoment des L_a -Zustands durch die Pyramidalisierung der Dimethylaminogruppe nur geringfügig angehoben wird.

Die CASPT2-Energien und CASSCF-Einelektroneneigenschaften entlang der reinen WICT-Koordinate ohne Torsion der Dimethylaminogruppe in Abb. 7.19(e) und 7.20(c,e) stimmen qualitativ mit anderen quantenchemischen Studien dieses Reaktionsweges in DMABN durch CASSCF- und CASPT2- [42], DFT/SCI- [38] sowie AM1- [36, 240] Rechnungen überein. Auch die Formen kompletter CISDT- [45] und CIPSI- [39] Potentialflächen für die verschiedenen elektronischen Zustände entlang der Twist- und Pyramidalisierungs- bzw. Waggingwinkel bei $\theta = 0^\circ$ sowie die Vergleiche von CASSCF- [44] und DFT/MRCI- [275] Daten an planaren und pyramidalen Einzelgeometrien führen zu ähnlichen Erkenntnissen. Das Wagging von DMABN bei vollständig verdrillter Geometrie wurde zuvor noch nicht isoliert untersucht. Aus dem Aussehen von TICT-Energieprofilen mit und ohne

*Aus Symmetriegründen beginnt der L_a -Minimumsenergieweg an der $1A_2$ -Struktur (siehe Tab. 7.8).

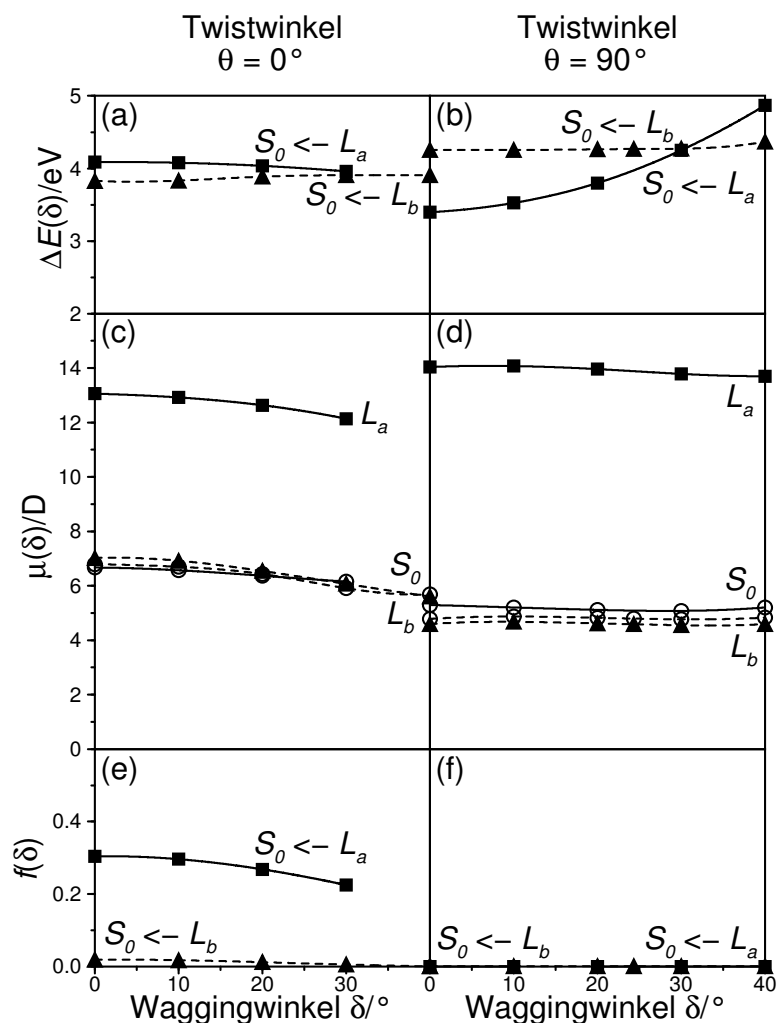


Abb. 7.20: Profile der mit den CASSCF- (c,d,e,f) und CASPT2- (a,b) Methoden berechneten Eigenschaften für die verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN an den CIS-Geometrien der angeregten Zustände entlang des WICT-Reaktionsweges in C_s - (a,c,e) und C'_s - (b,d,f) Symmetrie. Gefüllte Dreiecke mit gestrichelten Linien für den L_b -Zustand, gefüllte Quadrate mit durchgezogenen Linien für den L_a -Zustand, offene Kreise mit gestrichelten Linien für den S_0 -Zustand, berechnet an den Geometrien des L_b -Zustands, und offene Kreise mit durchgezogenen Linien für den S_0 -Zustand, berechnet an den Geometrien des L_a -Zustands. (a,b): CASPT2-Übergangsenergien; (c,d): CASSCF-Dipolmomente; (e,f): CASSCF-Oszillatorstärken.

Pyramidalisierung in Ref. 38 sowie den in Ref. 36, 39, 45 berechneten Flächen läßt sich jedoch ableiten, daß die CISDT-, CIPSI-, DFT/SCI- und AM1-Methoden bei $\theta = 90^\circ$ vergleichbare Potentialfunktionen entlang des Waggingwinkels erhalten wie diese Arbeit. Im Gegensatz dazu legen die CASPT2-Ergebnisse von Serrano-Andrés *et al.* [42] nahe, daß sowohl der L_b - als auch der L_a -Zustand an diesem Punkt durch Pyramidalisierung stabilisiert werden. Dies steht im Widerspruch zu den CASPT2-Energieprofilen in Abb. 7.19(f). Da nach den bisherigen Erkenntnissen der Einfluß unterschiedlicher Geometrien gering sein

sollte, liegt der Grund dafür — ähnlich wie bei der zu niedrigen Energie des L_a -Zustand an der getwisteten Struktur von ABN (siehe Diskussion in Kap. 7.1.2) — möglicherweise in der Konvergenz der Wellenfunktion in ein anderes Minimum des CASSCF-Energiefunktionals oder in Instabilitäten bei der CASPT2-Korrektur in Ref. 42.

7.2.2 L_b - L_a -Kopplung

Bislang wurde der Waggingwinkel nur in seiner Funktion als alleinige Reaktionskoordinate oder als Unterstützung des Twistwinkels für den intramolekularen Ladungstransferprozeß untersucht (siehe Kap. 7.1.5 und 7.2.1). Nimmt man — wie die meisten bisherigen Ergebnisse suggerieren — die Torsion der Dimethylaminogruppe als Hauptreaktionsweg für den photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer in DMABN an, könnte er auch die Rolle einer Kopplungskordinate einnehmen, die die L_b - und L_a -Zustände mischt. Dies würde zu einer konischen Durchschneidung der beiden elektronisch angeregten Zustände führen, wie sie für den TICT-Mechanismus vermutet wurde (siehe Abb. 2.3 und Kap. 3.3.2). An der planaren Geometrie von DMABN mit C_{2v} -Symmetrie hat die Aminoinversionsmode jedoch b_1 -Symmetrie und kann daher die L_b - und L_a -Zustände, die dort den $1B_2$ - und $2A_1$ -Rassen angehören, nicht mischen (siehe Abb. 7.19(a,c,e)). Ähnliches gilt für die vollständig getwistete C'_{2v} -Konformation, an der die L_b - und L_a -Zustände $1B_2$ - und $1A_2$ - und die Inversionsmode b_2 -Symmetrie haben (siehe Abb. 7.19(b,d,f)). Bei mittleren Twistwinkeln allerdings, wo die L_b - und L_a -Zustände $1B$ - und $2A$ - und die Inversionsmode a -Symmetrie hat, wäre eine Kopplung durch Pyramidalisierung der Dimethylaminogruppe symmetrieeerlaubt.

Die Effekte der vibronischen Kopplung zweier elektronischer Zustände sind an deren Kreuzungspunkt am größten. In den CASPT2-Potentialkurven von DMABN wurden solche Stellen bereits mehrfach bei moderater Verdrillung gefunden (siehe Abb. 7.12 und 7.17). Der Schnittpunkt bei $\theta \approx 49^\circ$ entlang des C_2 -Reaktionsweges in Abb. 7.12(e) entsteht jedoch nur durch die Projektion auf den Twistwinkel, da beide Profile zu individuellen Minimumsenergiewegen für die einzelnen Zustände gehören. Die analogen Stellen bei $\theta \approx 27^\circ$ bzw. 32° auf den C_1 -Pfad in Abb. 7.17(c,d) entsprechen zwar wahren Durchschneidungen, doch sind die Molekülstrukturen hier bereits pyramidal. Um also das Kopplungsverhalten der Waggingbewegung betrachten zu können, muß zunächst eine Durchkreuzungsgeometrie in C_2 -Symmetrie gefunden werden. Diese Konformation stellt zwar nur ein einziges Beispiel aus der vieldimensionalen Hyperlinie von Kreuzungspunkten dar, sollte aber ausreichen, eine mögliche Aktivität der Pyramidalisierung als L_b - L_a -Kopplungskordinate wiederzugeben. Zur Gewinnung einer Schnittpunktsgeometrie wurden mit Hilfe der CIS-Methode in den L_b - und L_a -Zuständen Geometrieoptimierungen bei einem Waggingwinkel von $\delta = 0^\circ$ und einem dem CASPT2-Durchkreuzungspunkt entsprechenden Twistwinkel von $\theta = 49^\circ$ durchgeführt und aus den erhaltenen Strukturen das arithmetische Mittel der internen Koordinaten gebildet. An dieser Konformation wurden die CASPT2-Energien der beiden angeregten Zustände mit einer über S_0 , L_b und L_a gemittelten CASSCF-Wellenfunktion in C_1 -Symmetrie (siehe Kap. 7.1.5) als Referenz berechnet. Dann wurde der Twistwinkel ohne weitere Veränderung der übrigen geometrischen Parameter so lange variiert und die

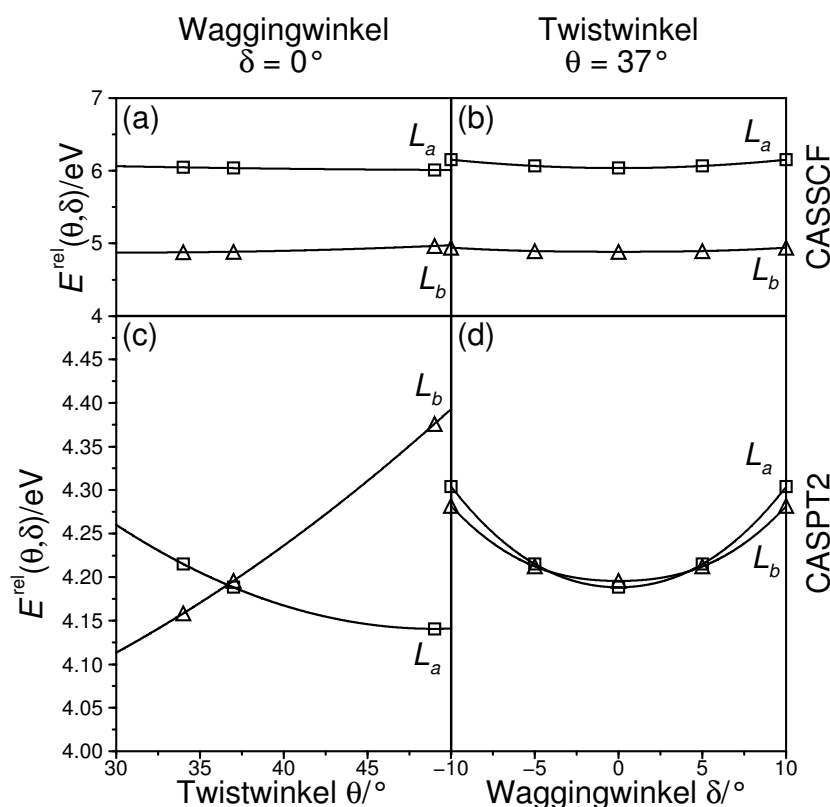


Abb. 7.21: Profile der mit den CASSCF- (a,b) und CASPT2- (c,d) Methoden berechneten relativen Energien für die elektronisch angeregten Zustände von DMABN an den gemittelten CIS-Geometrien der angeregten Zustände ohne Relaxation der übrigen Koordinaten. Dreiecke für den L_b -Zustand und Quadrate für den L_a -Zustand. (a,b): Energien entlang des Twistwinkels in C_2 -Symmetrie; (c,d): Energien entlang des Waggingwinkels in C_1 -Symmetrie. Energien relativ zu den CASSCF- (a,b) und CASPT2- (c,d) Energien des Grundzustands an der MP2-Geometrie in C_{2v} -Symmetrie.

CASSCF- und CASPT2-Durchläufe wiederholt, bis ein Schnittpunkt bei $\theta = 37^\circ$ gefunden wurde. Ausgehend von dieser Molekülstruktur wurden schließlich Berechnungen bei Waggingwinkeln von $\delta = 5^\circ$ und 10° durchgeführt.

Die resultierenden CASSCF- und CASPT2-Profile* der relativen Energien $E_n^{\text{rel}}(\text{avg}; \theta, 0^\circ, \text{opt})$ bzw. $E_n^{\text{rel}}(\text{avg}; 37^\circ, \delta, \text{opt})$ mit $n = L_b$ und L_a sind in Abb. 7.21 dargestellt. Der Schnitt entlang des Twistwinkels für $\delta = 0^\circ$ in Abb. 7.21(a,c) ist den Potentialfunktionen entlang des C_2 -Reaktionsweges in Abb. 7.12(c,e) sehr ähnlich und enthält bei den CASPT2-Ergebnissen in (c) die typische Kurvenkreuzung. Abb. 7.21(b,d) zeigt den Schnitt entlang des Waggingwinkels für $\theta = 37^\circ$. Bei den CASPT2-Energien in (d) tritt keine Abstoßung der L_b - und L_a -Potentiale durch die Pyramidalisierung der Dimethylaminogruppe auf, wie sie für eine vibronische Kopplung der beiden Zustände charakteristisch wäre. Die Inaktivität der Waggingbewegung als Kopplungsmodus in CASSCF und CASPT2 wird zudem von den — hier nicht gezeigten — Dipolmomenten

*Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Ordinatenachsen.

und Oszillatorstärken der L_b - und L_a -Zustände reflektiert, die im wesentlichen den Werten entlang des TICT-Reaktionspfades entsprechen und sich mit der Pyramidalisierung nur geringfügig ändern.

Im Gegensatz dazu fanden Mennucci *et al.* [39] auf ihren CIPSI-Flächen an der konischen Durchschneidung bei $\theta \approx 45^\circ$ ein — allerdings sehr flaches — Doppelminimum entlang des Waggingwinkels. Auch die hier präsentierten Resultate können diese Koordinate nicht vollständig als Kopplungsmodus ausschließen. Da das CASPT2-Verfahren nur eine störungstheoretische Korrektur für jeweils einen elektronischen Zustand darstellt, wechselwirken verschiedene Zustände nur auf CASSCF-Niveau. Wie Abb. 7.21(a,b) zeigt, liegen die Energien von L_b - und L_a -Zustand in den CASSCF-Rechnungen bei $\theta = 37^\circ$ jedoch um mehr als 1 eV auseinander, so daß die Kopplung der Zustände dort nur gering sein wird. Eine endgültige Klärung dieses Sachverhalts ist von Rechnungen mit der kürzlich entwickelten MS (*multi-state*)-CASPT2-Methode [400] zu erhoffen.

7.3 RICT-Reaktionsweg*

7.3.1 Charakter des S_3 -Zustands

In diesem Kapitel wird mit dem RICT-Reaktionsweg das letzte noch offenstehende Modell, das für den photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer von DMABN in polaren Lösungsmitteln vorgeschlagen wurde (siehe Kap. 3.3.2), im Vakuum untersucht. Als Vergleichssubstanz für DMABN wurde hier wiederum DMABE ausgewählt, da es mit der Ethinyl- statt der Nitrilgruppe einen anderen Elektronenakzeptor besitzt und entlang des TICT-Reaktionsweges nur geringe Unterschiede zu DMABN zeigte (siehe Kap. 7.1.1 und 7.1.4). In vorhergehenden quantenchemischen Studien von Sobolewski und Domcke [34, 47, 48] wurde in CIS-Rechnungen an isoliertem DMABN und DMABE und in CASPT2-Rechnungen an isoliertem DMABE der RICT-Zustand als das globale Minimum der elektronisch angeregten Singulettzustände im Vakuum lokalisiert. In davon initiierten Experimenten trat jedoch bei DMABE weder in unpolaren noch in polaren Lösungsmitteln duale Fluoreszenz auf [105].

Der „RICT-Zustand“, der im folgenden als S_3 bezeichnet wird, ist bei planarer C_{2v} -Geometrie ein zumindest in DMABN höher angeregter A_2 -Zustand und tauchte daher nicht bereits in Tab. 7.7 auf. Da er an diesem Punkt und entlang des TICT-Reaktionsweges deutlich größere Energien als die L_b - und L_a -Zustände besitzt, spielt er für diesen Ladungstransfermechanismus keine Rolle. Gibt man bei einer Geometrieoptimierung mit der CIS-Methode im S_3 -Zustand die Symmetrieconstraints frei, stabilisiert er sich zu einer C_s'' -Konformation mit der Symmetrie- in der Molekülebene, wobei er der Rasse $1A''$ einnimmt (siehe Tab. 6.1). Die Berechnung der Hesse-Matrix an den RICT-Geometrien von DMABN und DMABE zeigte nur reale Frequenzen; diese stellen also auf CIS-Niveau in

*Ein Großteil der Daten in diesem Kapitel wurde von Andrzej L. Sobolewski zur Verfügung gestellt [316].

Tab. 7.11: Eigenschaften der mit der CIS-Methode optimierten Geometrien des S_3 -Zustands von DMABN und DMABE in C_s'' -Symmetrie. Es ist jeweils $\tau_1 = \tau_2 = \theta = \delta = \beta = 0^\circ$.

Molekül		DMABN	DMABE
Abstand	$R/\text{Å}$		
	$C_1C_2, C_1C_6^a$	1.410	1.407
	$C_2C_3, C_5C_6^a$	1.367	1.371
	$C_3C_4, C_4C_5^a$	1.418	1.413
	C_1C_7	1.429	1.426
	$C_7N_2; C_7C_8$	1.278	1.350
	C_4N_1	1.355	1.363
	$N_1C', N_1C''^a$	1.451	1.449
Winkel	$\gamma/^\circ$	55.1	50.7
Methylgruppenkonformation		<i>anti</i>	<i>anti</i>
Rotationskonstante	A/MHz	3299.4	3330.6
	B/MHz	611.5	605.2
	C/MHz	519.2	515.4
Frequenz ^b	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		
	θ	58 (0)	57 (0)
	δ, β	72 (0)	46 (4)
	γ	594 (22)	571 (55)
	C_1C_7	1259 (766)	1258 (556)
	C_4N_1	1515 (634)	1511 (548)
	C_2C_3, C_5C_6	1770 (946)	1775 (863)
$C_7N_2; C_7C_8$	1649 (22)	1732 (64)	

^a Mittelwerte für symmetrieäquivalente Bindungen

^b unskaliert, IR-Intensitäten in km mol^{-1} in Klammern

beiden Systemen lokale Minima dar. Die entsprechenden Strukturparameter sind in Tab. 7.11 angegeben.

Die auffälligste Eigenschaft der S_3 -Geometrien und der Grund für ihre Verzerrung zur C_s'' -Symmetrie ist das Abknicken der $C_1C_7N_2$ - bzw. $C_1C_7C_8$ -Bindungswinkel $180^\circ - \gamma$ zu Werten von fast 120° . Damit verbunden ist eine Verlängerung der C_7N_2 - bzw. C_7C_8 -Atomabstände d um etwa 0.15 Å im Vergleich zum HF-Grundzustand (siehe Tab. 7.1). Die erhebliche Veränderung der Molekülstruktur spiegelt sich auch in deutlich verringerten A - und leicht erhöhten B - und C -Rotationskonstanten im Verhältnis zu den S_0 - und L_a -Geometrien in Tab. 7.1 und 7.8 wieder. Eine weiteres charakteristisches Merkmal der RICT-Konformationen ist das Fehlen der typischen Frequenz für Dreifachbindungs-Streckschwingungen. Während die anderen hier aufgelisteten Normalmoden bei ähnlichen Werten bleiben, sinkt die Wellenzahl der C_7N_2 - bzw. C_7C_8 -Schwingungen um 943 cm^{-1} bzw. 670 cm^{-1} im Vergleich zu den HF-Vibrationsfrequenzen des Grundzustands sowie um 729 cm^{-1} bzw. 291 cm^{-1} im Vergleich zu den CIS-Vibrationsfrequenzen des L_a -Zustands von DMABN bzw. DMABE. In dieser Größenordnung liegt auch die von Dreyer *et al.* [44, 212, 213] mit der CASSCF-Methode gefundene Rotverschiebung am RICT-Minimum

Tab. 7.12: Eigenschaften des S_3 -Zustands von DMABN und DMABE an der CIS-Geometrie in C_s'' -Symmetrie.

Methode	DMABN					DMABE				
	E^{rel}/eV	$\Delta E/\text{eV}$	μ/D	f	w	E^{rel}/eV	$\Delta E/\text{eV}$	μ/D	f	w
CIS/6-31G(d)	5.02	3.03	8.76	0.001		3.99	1.70	5.48	0.003	
CASSCF(16,12)/ ANO-L[3s2p1d/2s]	6.77	4.32	14.48	0.000		5.83	3.47	7.38	0.006	
CASPT2(16,12)/ ANO-L[3s2p1d/2s]	4.42	3.23			0.659	3.67	2.51			0.660

von DMABN. Gleichzeitig steigen die Intensitäten der entlang der Längsachse der Moleküle verlaufenden Bewegungen stark an. Deshalb kann man im S_3 -Zustand von einer „Rehybridisierung“ der C₇- und N₂- bzw. C₈-Atome von sp zu sp² und einem Elektronentransfer auf die Nitril- bzw. Ethinylgruppe ausgehen. Der Benzolring hat wiederum eine chinoide Struktur, die jedoch nicht ganz so ausgeprägt wie im L_a -Zustand ist. Insgesamt unterscheiden sich die hier angegebenen RICT-Geometrien qualitativ nicht von den zuvor mit kleinerem Basissatz [34, 47] oder mit CASSCF [44] optimierten (siehe Tab. 3.8 und 3.9). Auch für den S_3 -Zustand in DMABN abgeschätzte Veränderungen von d und γ [38, 246] (siehe Tab. 3.14) treffen diese wesentlichen Größen recht gut.

Führt man an den oben diskutierten Strukturen von DMABN und DMABE zusätzlich zu den CIS-Optimierungen CASSCF- und CASPT2-Single-Point-Berechnungen durch, erhält man die in Tab. 7.12 aufgelisteten Daten. Der aktive Raum wurde dabei im Vergleich zu den TICT- und WICT-Reaktionspfaden leicht abgewandelt* (siehe Kap. 6.2.2). Auch wenn sich die relativen Energien zwischen den einzelnen Verfahren deutlich unterscheiden, kommen alle zu dem Ergebnis, daß der S_3 -Zustand in DMABE stärker als in DMABN stabilisiert wird. Dabei weisen die insbesondere auf CIS- und CASPT2-Niveau kleinen Emissionssenergien auf hohe S_0 -Energien an den RICT-Minima hin. Der CT-Charakter der S_3 -Zustände spiegelt sich in für beide Systeme großen CASSCF-Dipolmomenten wieder; die CIS-Werte liegen etwas niedriger. Gleichzeitig bedeuten die geringen Oszillatorstärken in den Grundzustand, daß der Zustand nahezu dunkel ist. Qualitativ, wenn auch mit den genannten Abhängigkeiten von der Methode, stimmen die Resultate mit den vorhergehenden INDO- [246], CASSCF- [34, 44, 47, 48], CASPT2- [34, 47, 48] und DFT/SCI- [38] Betrachtungen des RICT-Zustands aus Tab. 3.14 überein. Insbesondere die Ähnlichkeit der CASPT2-Energien und CASSCF-Dipolmomente zu den DFT/SCI-Werten für DMABN ist bemerkenswert; das INDO-Verfahren unterschätzt nur das Dipolmoment. Im Vergleich mit den Ergebnissen entlang des C_2 -Reaktionsweges in Tab. 7.9 zeigt sich, daß die Energie des S_3 -Zustands in DMABN etwa auf Höhe des L_a -Potentials liegt, in DMABE aber sogar

*Zur Ermittlung der Werte an den Minimumsgeometrien in Tab. 7.12 wurde in Grund- und angeregten Zuständen beider Moleküle der gleiche CAS(16,12)-Raum benutzt; entlang der Minimumsenergiewege in Abb. 7.23 und 7.24 gelten die Anmerkungen in Tab. 6.3.

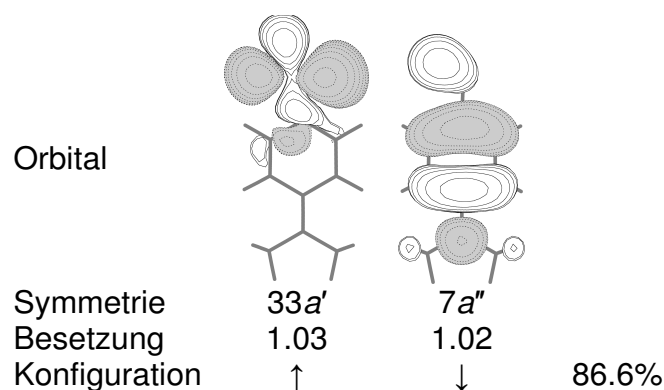


Abb. 7.22: Mit der CASSCF-Methode berechnete MOs und Elektronenkonfigurationen des S_3 -Zustands von DMABN an seiner CIS-Geometrie in C_s'' -Symmetrie, die in der Wellenfunktion ein Gewicht von mehr als 5% haben. Die Phasen wurden nicht verändert. Isoflächendichtewert ist 0.02.

unter die des L_b -Zustands bei planarer Geometrie sinkt; eine ausführliche Diskussion dazu erfolgt im nächsten Kapitel.

Um den Charakter des S_3 -Zustands besser zu verstehen, ist in Abb. 7.22 am Beispiel von DMABN die seine CASSCF-Wellenfunktion dominierende Elektronenkonfiguration angegeben. Die Elektronenverteilung auf die MOs mit a' - und a'' -Symmetrie entspricht einer $\pi_{\perp}, \pi_{\parallel}^*$ -Einfachanregung, bei der insgesamt ein ganzes Elektron übertragen wird. Während das π_{\perp} -Orbital über das gesamte System delokalisiert ist, entspricht das π_{\parallel}^* - dem antibindenden *in plane*-Orbital der Nitrilgruppe. In der Verschiebung eines Elektrons zwischen beiden ist also der CT-Charakter des RICT-Zustands begründet.

7.3.2 C_s'' - bzw. C_{2v} -Reaktionsweg

Zum Abschluß dieses Kapitels wird der vollständige, zum RICT-Minimum führende Reaktionspfad untersucht. Aufgrund der Veränderungen von der S_0 - zur S_3 -Struktur bieten sich zwei Reaktionskoordinaten an, der die Abweichung von der gestreckten Konformation beschreibende Winkel γ und die Dreifachbindungslänge d (siehe Kap. 6.1.2). Vergrößert man γ , reduziert sich die Symmetrie des Systems auf C_s'' (siehe Abb. 6.3). L_b und L_a würden an einer solchen Geometrie zu $1A'$ - und $2A'$ -Zuständen werden und somit in einer Symmetrierasse zusammenfallen. Bei einer Verlängerung des C_7N_2 - bzw. C_7C_8 -Atomabstands d tendieren die beiden Zustände hingegen dazu, ihre gestreckten Konformationen beizubehalten, wodurch sie weiterhin getrennt beschrieben werden können. Deshalb wird im folgenden d als Reaktionskoordinate benutzt. Die L_b - und L_a -Minimumsenergieewege verlaufen dann in C_{2v} -Symmetrie und entsprechen den $1B_2$ - und $2A_1$ -Zuständen; der S_3 -Minimumsenergieeweg verläuft in C_s'' -Symmetrie und entspricht dem $1A''$ -Zustand (siehe Tab. 6.1).

Die entlang der mit der CIS-Methode optimierten RICT-Reaktionspfade für die einzelnen elektronischen Zustände von DMABN und DMABE erhaltenen relativen Energien $E_n^{\text{rel}}(n_{\text{opt}}; 0^\circ, 0^\circ, d)$ mit $n = n_{\text{opt}} = L_b, L_a$ und S_3 sind in Abb. 7.23 dargestellt. Bei der CIS-Näherung in Abb. 7.23(a,b) findet sich wiederum die bekannte falsche

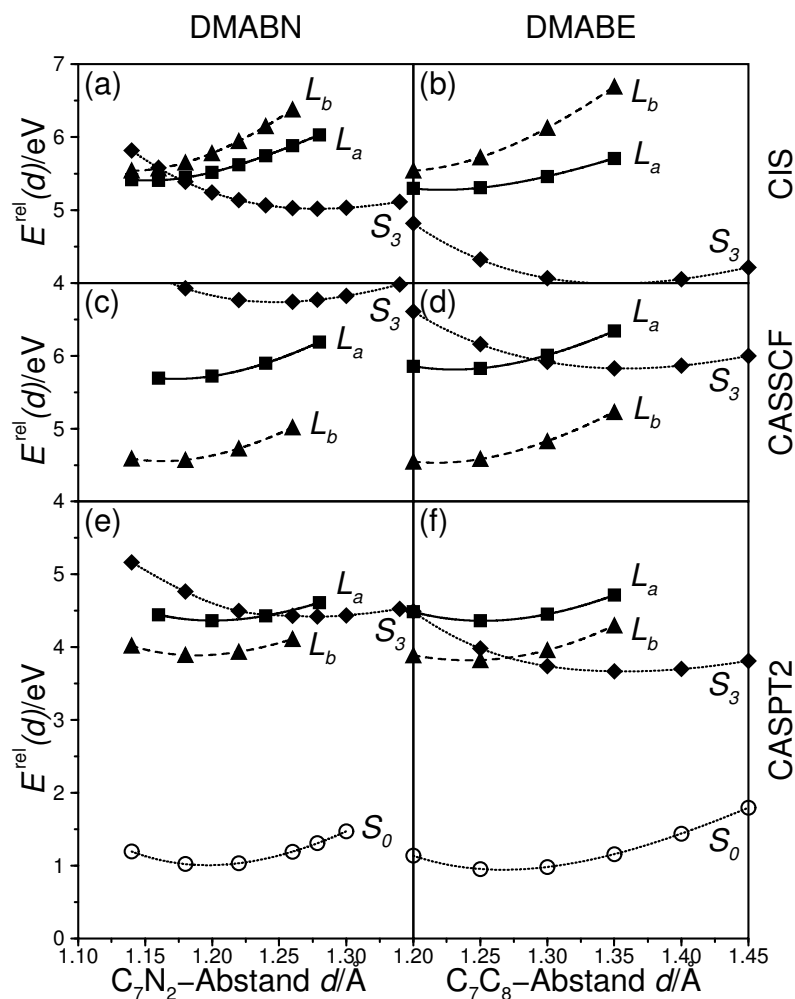


Abb. 7.23: Profile der mit unterschiedlichen quantenchemischen Methoden berechneten relativen Energien für die verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN (a,c,e) und DMABE (b,d,f) an den CIS-Geometrien der angeregten Zustände entlang der RICT-Reaktionswege in C_{2v} -Symmetrie für die L_b - und L_a -Zustände und in C_s'' -Symmetrie für die S_0 - und S_3 -Zustände. Gefüllte Dreiecke mit gestrichelten Linien für den L_b -Zustand, gefüllte Quadrate mit durchgezogenen Linien für den L_a -Zustand, gefüllte Rhomben mit gepunkteten Linien für den S_3 -Zustand und offene Kreise mit gepunkteten Linien für den S_0 -Zustand, berechnet an den Geometrien des S_3 -Zustands. (a,b): CIS-Energien; (c,d): CASSCF-Energien; (e,f): CASPT2-Energien. Energien relativ zu den HF- (a,b), CASSCF- (c,d) und CASPT2- (e,f) Energien des Grundzustands an den MP2-Geometrien in C_{2v} -Symmetrie.

Zustandsreihenfolge von L_b und L_a (siehe Abb. 7.4 und 7.12(a,b)). Die Potentialfunktionen beider Zustände steigen entlang der Reaktionskoordinate an. Im Gegensatz dazu erniedrigt sich die Energie des S_3 -Zustands sowohl durch die Optimierung in C_s'' -Symmetrie als auch durch die Verlängerung der Dreifachbindungen deutlich. Bereits für relativ kleine Auslenkungen wird er auf diesem quantenchemischen Niveau zum niedrigsten angeregten Singulettzustand, wobei seine Stabilisierung in DMABE größer als in DMABN ist. Die Ergebnisse der CASSCF-Single-Point-Berechnungen an den CIS-Geometrien enthält (c,d).

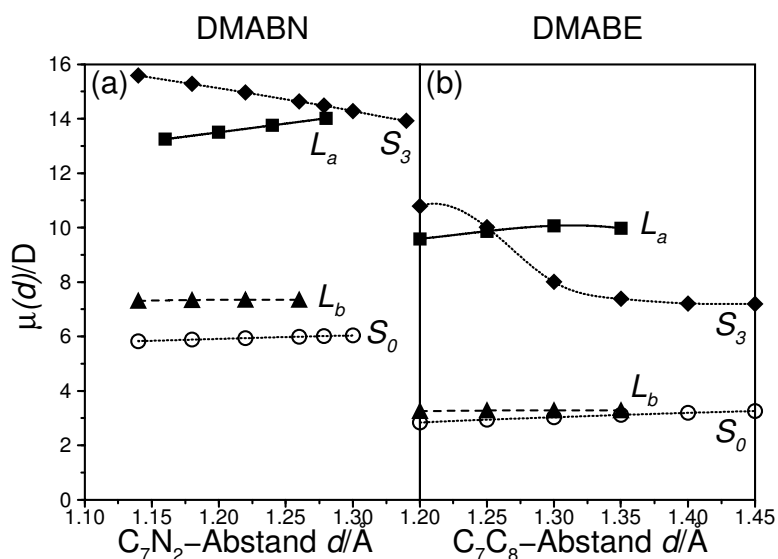


Abb. 7.24: Profile der mit der CASSCF-Methode berechneten Dipolmomente für die verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN (a) und DMABE (b) an den CIS-Geometrien der angeregten Zustände entlang der RICT-Reaktionswege in C_{2v} -Symmetrie für die L_b - und L_a -Zustände und in C_s'' -Symmetrie für die S_0 - und S_3 -Zustände. Gefüllte Dreiecke mit gestrichelten Linien für den L_b -Zustand, gefüllte Quadrate mit durchgezogenen Linien für den L_a -Zustand, gefüllte Rhomben mit gepunkteten Linien für den S_3 -Zustand und offene Kreise mit gepunkteten Linien für den S_0 -Zustand, berechnet an den Geometrien des S_3 -Zustands.

Die Lage der L_b - und L_a -Potentialfunktionen in zwar richtiger Zustandsreihenfolge, aber mit zu großem Abstand steht erneut im Einklang mit den vorherigen Ergebnissen auf diesem Niveau (siehe Abb. 7.5 und 7.12(c,d)). Der S_3 -Zustand ist nun zu erheblich größeren Energien verschoben und kommt nur noch in DMABE bis auf die Höhe des L_a -Minimums herab. Im Gegensatz zum TICT- und ähnlich den WICT-Reaktionspfaden verändert sich die Form der Potentialkurven in den einzelnen Zuständen im Vergleich zum CIS-Niveau kaum. Dies gilt auch für die CASPT2-Energieprofile in (e,f), so daß der S_3 -Zustand in allen Elektronenstrukturrechnungen ein Minimum zwischen $d \approx 1.26 \text{ Å}$ und 1.28 Å in DMABN und bei 1.35 Å in DMABE hat (siehe auch Tab. 7.11). Die L_b - und L_a -Potentiale befinden sich nun an ihren gut mit dem Experiment übereinstimmenden und in DMABN und DMABE vergleichbaren Positionen (siehe Abb. 7.6 und 7.12(e,f)). Der S_3 -Zustand wird zwar relativ zu den CASSCF-Resultaten wieder stabilisiert, verhält sich aber dadurch jetzt in beiden Systemen differenziert: Während sein Energieminimum in DMABN knapp über dem des L_a -Zustands entlang der RICT-Koordinate liegt, befindet es sich in DMABE sogar noch unter dem des L_b -Zustands. Dort stellt der S_3 -Zustand an seiner optimalen Konformation also das globale Minimum der angeregten Singulettzustände dar. Es ist zu erwarten, daß dies signifikante Auswirkungen auf die Photophysik der beiden Verbindungen hat und möglicherweise das unterschiedliche Fluoreszenzverhalten von DMABN und DMABE in polaren Lösungsmitteln erklärt. Ein ausführlicher Vergleich aller untersuchten Reaktionspfade findet sich in Kap. 8.2. Die zusätzlich in die Abbildung aufgenommenen

Potentialkurven der Grundzustände entlang der S_3 -Minimumsenergiewege zeigen die erhebliche Destabilisierung des S_0 -Zustands bei einer Verzerrung der Nitril- bzw. Ethinylgruppen.

Abb. 7.24 enthält schließlich die Dipolmomente* $\mu_n(n_{\text{opt}}; 0^\circ, 0^\circ, d)$ für $n = n_{\text{opt}} = L_b, L_a$ und S_3 sowie für den Grundzustand an den S_3 -Geometrien. Man kann jeweils zwischen den stark polaren L_a - und S_3 - und den weniger polaren S_0 - und L_b -Zuständen unterscheiden. Dabei sind die Dipolmomente wie bisher in DMABE generell kleiner als in DMABN (siehe Kap. 7.1.1, 7.1.4 und 7.1.5). Obwohl die S_3 - im Gegensatz zu den L_a -Dipolmomenten entlang der Reaktionskoordinate abnehmen[†], bleiben sie immer noch deutlich größer als die konstant niedrigen der S_0 - und L_b -Zustände.

*Auf die Angabe von Energiedifferenzen und Oszillatorstärken wird hier verzichtet, da diese für den S_3 -Zustand bereits in Kap. 7.3.1 diskutiert wurden, in den Berechnungen teilweise für Grund- und angeregte Zustände unterschiedliche aktive Räume im Einsatz waren und nicht entlang der drei Reaktionswege für jedes Molekül alle Daten vorlagen.

[†]Ein möglicher Grund dafür ist, daß die Verlängerung der Dreifachbindung im S_3 -Zustand durch das Abknicken des Bindungswinkels überkompensiert wird.

8 Diskussion

8.1 Methodik

In diesem Kapitel werden die Konsequenzen besprochen, die sich aus den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten quantenchemischen Berechnungen zum photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer in DMABN und seinen Derivaten für die Güte der einzelnen Methoden ergeben. Wie Kap. 7.1.1 zeigt, werden die vorhandenen Meßdaten für den Grundzustand von ABN, DMABN und DMABE bereits mit *ab initio*-Standardmethoden wie HF und besser noch MP2 kombiniert mit einem *split-valence double-zeta* Basissatz mit Polarisationsfunktionen auf den wichtigsten Atomen ausreichend genau wiedergegeben. Dadurch können etwa die Geometrien von ABN und DMABN, die bisher nur im kristallinen Festkörper gut bekannt sind [181, 182, 184, 185], auch für die Gasphase abgeschätzt und für DMABE erstmals eine realistische Struktur angegeben werden. Ähnliches gilt für die Schwingungsfrequenzen, die hier nicht ausführlich diskutiert wurden (siehe aber z. B. Ref. 37, 164, 210, 216). Damit verhalten sich die behandelten Verbindungen trotz ihrer Donor-Akzeptor-Struktur, wie man es für übliche organische Verbindungen dieser Größenordnung erwartet. Dies läßt hoffen, in gleicher Weise auch ihr über die bisherigen experimentellen Untersuchungen hinausgehendes Verhalten im Grundzustand vorhersagen zu können. Da das eigentliche Interesse den elektronisch angeregten Zuständen gilt, wurden hier nur Profile der Energien und Dipolmomente von DMABN und DMABE entlang der Minimumsenergieewege der Dimethylaminotorsion betrachtet.

Bei der Berechnung elektronisch angeregter Zustände ist die Situation erwartungsgemäß erheblich schwieriger und unübersichtlicher. Wie aus Kap. 7.1.2 hervorgeht, sind von den in dieser Arbeit angewendeten CIS- [55], CASSCF- [56, 57], CASPT2- [58, 59] und TDDFT- [299–304] Verfahren nur die CASPT2-Energien und CASSCF-Einelektroneneigenschaften in der Lage, die vorhandenen Meßergebnisse für ABN und DMABN gut wiederzugeben. CASSCF- und TDDFT-Energien zeigen größere Abweichungen; die CIS-Resultate verhalten sich sogar qualitativ anders, indem sie mit dem hier verwendeten Basissatz eine falsche energetische Reihenfolge und kaum unterschiedliche Dipolmomente für die L_b - und L_a -Zustände liefern. In den CIS- und TDDFT-Näherungen werden zudem bei stark verdrillter Konformation Zustände am Ladungstransferprozeß beteiligt, die auf CASSCF- und CASPT2-Niveau zu erheblich höheren Energien verschoben sind. Bei den CIS-Rechnungen ist dies insofern gravierender, als daß dabei der adiabatisch mit dem TICT-Zustand verbundene L_a -Zustand involviert ist, der bei getwisteter Geometrie den niedrigsten angeregten Singulettzustand darstellt; hingegen ist bei den TDDFT-Rechnungen mit dem L_b -Zustand nur der zweite angeregte Singulettzustand betroffen. Im Gegensatz zu den Unterschieden

zwischen den verschiedenen Verfahren haben Veränderungen innerhalb der einzelnen Verfahren nur geringen Einfluß auf die Ergebnisse. Dazu zählen die Wahl des aktiven Raums, solange er die wichtigen Amino-n- sowie Benzonitril- π_{\perp} - und $-\pi_{\perp}^*$ -Orbitale enthält, die Art der Optimierung der CASSCF-Wellenfunktion für die einzelnen elektronischen Zustände, Näherungen in der CASPT2-Lösung und die Größe des Basissatzes, solange er mindestens von *valence double zeta*-Qualität mit Polarisationsfunktionen ist.

Wie bereits angedeutet, spielt der TICT-Reaktionsweg für das Verhalten der Elektronenstrukturmethoden eine zentrale Rolle und bestimmt wesentliche Teile der jeweiligen Potentialflächen für die L_b - und L_a -Zustände. So bleiben entlang der WICT- und RICT*-Reaktionswege in Kap. 7.2.1 und 7.3.2 die Formen der Energieprofile für die einzelnen elektronischen Zustände im wesentlichen erhalten, verschieben sich jedoch entsprechend den im jeweiligen quantenchemischen Niveau an den Anfangs- und Endpunkten der Dimethylaminotorsion berechneten Werten. Im Gegensatz dazu sehen die Potentialverläufe entlang des TICT-Pfades in Kap. 7.1.2 und 7.1.4 insbesondere für den L_a -Zustand in allen betrachteten Systemen zwischen den verschiedenen Verfahren qualitativ unterschiedlich aus. Dies wirkt sich auch auf die Geometrieoptimierungen in den elektronisch angeregten Zuständen aus. Da analytische Ableitungen der Energie nach den Molekülkoordinaten in der CASPT2-Methode noch nicht verfügbar sind, wurden die Minimumsenergiewege in der vorliegenden Arbeit trotz der oben dargestellten Schwierigkeiten mit der CIS-Methode ermittelt; Geometrieoptimierungen an einzelnen Punkten mit der CASSCF-Methode finden sich in Ref. 44, 212. Bei beiden Verfahren sind die Potentialflächen im Vergleich zu experimentellen Anregungsenergien und Ergebnissen höherwertiger quantenchemischer Verfahren wie CASPT2 qualitativ nicht korrekt (s. o.). Auf CIS-Niveau ist zusätzlich ein weiterer L_a -Zustand involviert, und durch die energetische Nähe der L_b - und L_a -Zustände kommt es ohne Symmetrieconstraints leicht zu *root flipping*, so daß nur der jeweils unterste angeregte Zustand einer Rasse optimiert werden kann. In den CASSCF-Optimierungen mußte hingegen der aktive Raum stark gegenüber den Single-Point-Rechnungen verkleinert werden [44, 212], wobei die Auswirkungen nicht ganz klar sind.

Gibt man in den Geometrieoptimierungen die wichtigsten Reaktionskoordinaten — wie Twist-, Wagging- und Rehybridisierungswinkel — bzw. die Symmetrie des Systems vor, unterscheiden sich die resultierenden Strukturen noch deutlich zwischen den einzelnen elektronischen Zuständen; die Ergebnisse verschiedener Elektronenstrukturmethoden für einen Zustand weichen nur partiell voneinander ab. Hierbei zeigen sich insbesondere die Artefakte der CIS-Näherung, die bei vollständig verdrillter Geometrie zwei L_a -Konformationen findet. Vergleicht man an beiden Punkten die Eigenschaften aus nachfolgenden CASSCF- und CASPT2-Single-Point-Berechnungen, so unterscheiden sich diese jedoch nicht wesentlich, wie die Diskussion in Kap. 7.1.4 belegt; selbst S_0 -Geometrien führen noch zu qualitativ richtigen Potentialflächen (siehe Kap. 7.1.2). Die Optimierung in den elektronisch angeregten Zuständen drückt sich dabei oft eher in einer Destabilisierung des Grundzustands als in der eigenen Stabilisierung aus; für sie wurden also noch keine optimalen Konformationen gefunden.

*Hier greift allerdings zusätzlich der S_3 -Zustand in das Geschehen ein.

Die Situation stellt sich anders dar, wenn die Geometrien frei, d. h. ohne Vorgabe von Koordinaten und Symmetrie optimiert werden. Da sowohl die CIS- als auch die CASSCF-Methode insbesondere entlang des TICT-Reaktionsweges qualitativ andere Potentialflächen als z. B. die genauere CASPT2-Methode besitzen (s. o.), können in den einfacheren Rechnungen artifizielle Energieminima entstehen. Insofern bleibt unklar, wie weit die Minimumstrukturen, die etwa auf CIS-Niveau bei leicht getwisteter und pyramidaler Geometrie im L_a -Zustand von DMABN und DMABE (siehe Kap. 7.1.5) und auf CASSCF-Niveau bei ungetwisteter und planarer oder pyramidaler Geometrie im L_b -Zustand von ABN und DMABN [44] auftreten, von realer Bedeutung für die Verbindungen sind. Hier muß abgewartet werden, bis Optimierungen mit quantenchemischen Verfahren praktisch durchführbar sind, die zumindest an den experimentell zugänglichen Punkten mit den Meßwerten gut übereinstimmende Daten liefern. Bis dahin ergibt sich als Konsequenz, durch festgehaltene Koordinaten oder Symmetrieconstraints bei Geometrieoptimierungen mit einfacheren Verfahren wie hier „künstlich“ die wahrscheinlichen Minima oder Minimumsenergieewege in aufwendigeren Verfahren nachzubilden und durch entsprechende Single-Point-Berechnungen zu verifizieren. Die Grenzen dieses Vorgehens durch das beschränkte Wissen über das reale Verhalten der Systeme liegen auf der Hand.

Das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Elektronenstrukturmethoden bei der Behandlung des photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfers von DMABN und seinen Derivaten ist in einer unterschiedlichen Berücksichtigung der Elektronenkorrelation begründet, die für angeregte Zustände eine entscheidende Rolle spielt (siehe Kap. 4.1). Die CIS-Näherung bezieht ausschließlich die Mischung aller einfach angeregten Elektronenkonfigurationen und so nur einen Bruchteil der Korrelationseffekte ein; sie entspricht nahezu HF für den Grundzustand. Das CASSCF-Verfahren hingegen erfaßt variationell mindestens die statische bzw. nichtdynamische Elektronenkorrelation, die durch die energetische Entartung einzelner Konfigurationen entsteht. Da für Moleküle von einer Größe wie in dieser Arbeit jedoch — wie in Kap. 6.2.2 erläutert — kompakte aktive Räume gewählt werden müssen, ist man auf zusätzliche störungstheoretische Korrekturen durch CASPT2 angewiesen. Diese ergänzen die auf die direkte Wechselwirkung der Elektronen zurückzuführende dynamische Korrelation. Dabei darf es sich allerdings nur um eine „kleine Störung“ handeln, wie man durch das Referenzgewicht überprüfen kann. Inwieweit die Elektronenkorrelation bei den TDDFT-Rechnungen berücksichtigt wird, läßt sich nur schwer abschätzen. Sicherlich hängt dies zu einem großen Teil auch von der Qualität des verwendeten Dichtefunktional — hier vom Hybridtyp — ab.

Innerhalb der quantenchemischen Methoden, die sowohl nichtdynamische als auch dynamische Korrelationseffekte angemessen berücksichtigen, können die Ergebnisse zumindest an den C_{2v} - und C'_{2v} -Konformationen an Anfang und Ende des TICT-Reaktionsweges von ABN und DMABN als qualitativ konvergiert angesehen werden. Dazu sind neben der CASPT2- die STEOM-CCSD- [43] und DFT/MRCI- [273–275] Methoden zu zählen (siehe Kap. 7.1.2). Beide gehen insofern umgekehrt zu CASPT2 vor, als daß sie zunächst auf Ansätzen zur Berücksichtigung der dynamischen Elektronenkorrelation wie Coupled Cluster- und Dichtefunktionaltheorie beruhen, die dann in Ansätze zur Berücksichtigung der nichtdynamischen Elektronenkorrelation wie STEOM und MRCI integriert wurden.

Die Daten aus allen drei Verfahren können somit als Benchmarks für die Einschätzung einfacherer theoretischer Näherungen dienen, wie sie für die Behandlung größerer Donor-Akzeptor-Moleküle und zur Berechnung vollständiger Potentialflächen erforderlich sind. Von den bisher an DMABN und seinen Derivaten getesteten Elektronenstrukturmethoden erscheint im *ab initio*-Bereich noch der CIPSI-Ansatz [39] empfehlenswert; im Dichtefunktionalbereich kommt das DFT/SCI-Verfahren [38, 155] in Frage, auch wenn es bei hohen Twistwinkeln ähnliche Schwächen wie die TDDFT-Methode zeigt. Beide Vorgehensweisen kombinieren einen CI-Ansatz, durch den der Charakter der einzelnen elektronischen Zustände erfaßt wird, mit einer störungstheoretischen bzw. Dichtefunktionalbeschreibung für die dynamischen Korrelationseffekte. Von den verschiedenen auf den photoinduzierten Ladungstransfer bereits angewendeten semiempirischen Näherungen sind z. Z. nur spektroskopisch parametrisierte INDO- [123, 151, 246, 263, 264, 267] und — mit Einschränkungen bei den Absolutwerten der Übergangsenergien — das AM1- [36, 119, 151, 240, 269] Verfahren als sinnvoll anzusehen. Beide Vereinfachungen bzw. Parametrisierungen scheinen die dynamische Elektronenkorrelation grob richtig zu berücksichtigen und müssen zur Beschreibung der statischen Korrelation in den angeregten Zuständen noch mit CI-Ansätzen gekoppelt werden.

Zum Abschluß dieses Kapitels soll herausgestellt werden, daß CASPT2 keine *black box*-Methode ist und in der hier verwendeten Form auch nicht alle in den elektronisch angeregten Zuständen auftretenden Effekte erfassen kann. Ersteres zeigt sich beim Vergleich der Ergebnisse für ABN und DMABN in Kap. 7.1.2, 7.1.5 und 7.2.1 mit denen der CASSCF- und CASPT2-Studie von Serrano-Andrés *et al.* [42], die einen ähnlichen Basissatz und aktiven Raum und nur geringfügig andere Geometrien als in der vorliegenden Arbeit einsetzen. Eine erste Fehlerquelle ist die Optimierung der CASSCF-Wellenfunktion, auf der die störungstheoretische Korrektur aufbaut. Deren Orbitalraum ist bei Molekülen der untersuchten Größenordnung angemessen, wenn er überwiegend aus den wichtigen π - und π^* -Orbitalen besteht. Bei niedriger Symmetrie*, insbesondere falls π - und σ -Orbitale mischen können, lassen sich jedoch die Orbitalrotationen am Rand des aktiven Raums nicht mehr kontrollieren, und unwichtige σ - und σ^* -Orbitale rotieren in ihn hinein. Dadurch wird die Optimierung stark von kleinen Änderungen in den Startorbitalen abhängig, und es kann zu Konvergenz an verschiedenen stationären Punkten des Energiefunktional kommen. Deren Signifikanz, d. h. ob es sich wirklich um ein Minimum bzw. um ein lokales oder das globale handelt, läßt sich in der Regel nur schwer überprüfen†. Einzige Anhaltspunkte sind eine möglichst niedrige variationelle Energie, die gleichmäßige Entwicklung der Ergebnisse entlang von Reaktionspfaden und ein möglichst hohes Referenzgewicht in der CASPT2-Lösung (siehe Kap. 6.2.2).

Niedrige CASSCF-Referenzgewichte sind ein Warnsignal, daß die störungstheoretische Näherung nicht mehr gültig ist; häufig werden die CASPT2-Energien an den betroffenen Geometrien stark unterschätzt (siehe z. B. Kap. 7.1.5). In der Regel wird dies mit *intruder states* in Verbindung gebracht, die zur Entartung von Energieniveaus und damit zu

*In Ref. 42 wurden die Rechnungen ausschließlich in C_1 -Symmetrie durchgeführt.

†Die GAUSSIAN-Programme bieten allerdings eine Stabilitätsprüfung der Wellenfunktion an [308].

Singularitäten führen [59, 356, 361, 385]. Verschiedene Vorschläge zu deren Beseitigung wurden gemacht; es ist jedoch fraglich, ob z. B. ihre Verschiebung durch *level shifts* [362] für die Berechnung polyatomarer Moleküle oder verschiedener Reaktionswege bzw. Potentialflächen ein geeignetes Mittel darstellt. Eine Erweiterung der Multikonfigurations-Störungstheorie zweiter Ordnung auf höhere Ordnungen erscheint z. Z. nicht sinnvoll, da dies nicht zu genaueren Werten führt [272] und die Störungsentwicklung ab der vierten Ordnung divergiert [401].

Die in dieser Arbeit verwendeten Versionen des CASPT2-Programmcodes in MOLCAS 3, 4.0 und 4.1 [358–360] stellen nur genäherte Wellenfunktionen zur Verfügung, weshalb die daraus berechneten Eielektroneneigenschaften hier nicht präsentiert wurden. Obwohl diese bei ausreichendem Referenzgewicht gut mit den CASSCF-Werten übereinstimmen, ist eine Überprüfung mit dem seit kurzem veröffentlichten exakten Code in MOLCAS 5.0 wünschenswert. Ein in Kap. 7.2.2 dargelegter prinzipieller Nachteil des normalen CASPT2-Verfahrens ist, daß verschiedene elektronische Zustände nur innerhalb der CASSCF-Näherung miteinander wechselwirken. Unterscheidet sich die energetische Lage der betroffenen Zustände wie hier qualitativ zwischen den beiden Methoden, wirkt sich dies auf die Aussagekraft der CASPT2-Ergebnisse etwa an konischen Durchschneidungen aus. Eine Kopplung auf störungstheoretischem Niveau ist inzwischen mit der kürzlich entwickelten MS-CASPT2-Methode [400] möglich. Dennoch erscheinen zumindest an einigen ausgewählten Punkten der DMABN-Potentialfläche Vergleichsrechnungen mit *ab initio*-MRCI-Verfahren wünschenswert. Bei den C_{2v} - und C'_{2v} -Konformationen könnte so auch die Konvergenz der Resultate unterschiedlicher Elektronenstrukturmethoden endgültig bewiesen werden.

8.2 Mechanismus

Als Konsequenz aus dem vorangehenden Kapitel werden nun die jeweils hochwertigsten quantenchemischen Ergebnisse dieser Arbeit — in der Regel CASPT2-Energien sowie CASSCF-Dipolmomente und Oszillatorstärken — im Vakuum benutzt, um Rückschlüsse auf den photophysikalischen Mechanismus des intramolekularen Ladungstransfers in DMABN und seinen Derivaten zu ziehen. Wie Kap. 7.1.1 zeigt, sind alle drei untersuchten Moleküle ABN, DMABN und DMABE im Grundzustand unverdrillt und unterschiedlich stark pyramidal; ihre Inversionsbarrieren und -schwingungsfrequenzen steigen dazu parallel in der Reihenfolge DMABN < DMABE < ABN an. Zumindest DMABN und DMABE können aufgrund ihrer Nullpunktsschwingungen und thermischen Bewegungen bei Raumtemperatur als effektiv planar angesehen werden. Entlang der Torsion der Dimethylaminogruppe besitzen DMABN und DMABE hohe Rotationsbarrieren, die durch Wagging deutlich abgesenkt werden. Dabei entsteht ein intermediäres Minimum, das zumindest in DMABE bei Raumtemperatur signifikant populiert sein könnte.

An den im Mittel planaren S_0 -Konformationen werden alle drei Verbindungen in erster Linie in die L_b - und L_a -Zustände elektronisch angeregt (siehe Kap. 7.1.2, 7.1.3 und 7.1.4): L_b ist der niedrigste angeregte Singulettzustand und daher der mit Lasern im

Molekularstrahl üblicherweise spektroskopierte Zustand. Er hat ein dem moderat polaren Grundzustand vergleichbares Dipolmoment, eine geringe, entlang der kurzen Molekülachse polarisierte Oszillatorstärke und $\pi_{\perp}, \pi_{\perp}^*$ -Charakter. In kondensierter Materie wird hingegen bei elektronischer Anregung überwiegend der L_a -Zustand populiert, der zwar — jedenfalls in unpolarem Medium — der nächsthöhere Singulettzustand ist, aber eine erheblich größere, entlang der langen Molekülachse polarisierte Oszillatorstärke besitzt; der L_b -Zustand tritt in der Regel nur noch als Schulter der Absorptionsbande auf. Der L_a -Zustand hat n, π_{\perp}^* -Charakter und ein erheblich höheres Dipolmoment als die S_0 - und L_b -Zustände. Es ist also prinzipiell keine geometrische Verzerrung der Systeme erforderlich, um einen CT-Zustand zu erzeugen. All diese Beobachtungen stimmen eng mit den experimentellen Ergebnissen aus Kap. 3.2 überein. Was danach mit dem elektronisch angeregten Molekül passiert, hängt davon ab, um welche der drei Substanzen es sich handelt und in welcher Umgebung der Prozeß stattfindet. Zunächst wird in einer vergleichenden Analyse der entscheidende photophysikalische Reaktionsweg herausgestellt.

An DMABN wurden in der vorliegenden Arbeit alle für die Entstehung der dualen Fluoreszenz in polaren Lösungsmitteln vorgeschlagenen Mechanismen im Vakuum untersucht. Am auffälligsten ändern sich die Eigenschaften der angeregten Zustände bei Verfolgung des TICT-Reaktionsweges in Kap. 7.1.4: Während die S_0 - und L_b -Zustände entlang der Dimethylaminotorsion hohe Rotationsbarrieren zeigen, wird der L_a -Zustand leicht stabilisiert; deshalb schneiden sich die L_b - und L_a -Energieprofile bei mittleren Twistwinkeln. Im Einklang mit dem Fehlen einer anomalen Fluoreszenzbande in der isolierten Verbindung bleibt das L_b -Potentialminimum das globale Minimum der elektronisch angeregten Singulettzustände. Hieraus erfolgt wahrscheinlich die LE-Fluoreszenz des freien DMABNs, mit dessen Emissionsenergie die CASPT2-Energiedifferenz von 3.68 eV auch gut übereinstimmt. In Lösung kann der L_b -Zustand auch durch interne Konversion aus dem L_a -Zustand populiert werden und so zu normaler Fluoreszenz führen. Entgegen dem ursprünglichen TICT-Modell [23, 31, 231, 232, 234] liegt das Minimum nicht bei $\theta = 0^\circ$, sondern bei $\theta \approx 15^\circ$. Dies stimmt mit einigen Auswertungen experimenteller Daten für freies DMABN überein, die für den L_b -Zustand einen Twistwinkel von bis zu $\theta = 30^\circ$ vorhersagen [172, 176, 187, 188].

Ein nächster Widerspruch zum vorgeschlagenen TICT-Mechanismus ist, daß sich das Potentialminimum des L_a -Zustands im Vakuum nicht bei $\theta = 90^\circ$, sondern bei $\theta \approx 45^\circ$ befindet. Da sein hohes Dipolmoment jedoch mit der Torsion noch weiter zunimmt, wird der L_a -Zustand mit der Polarität des Solvens voraussichtlich nicht nur generell zu niedrigeren Energien, sondern sein Minimum außerdem zu Geometrien mit stärkerer Verdrillung verschoben. Dagegen sollten die S_0 - und L_b -Zustände nicht nur wegen ihrer allgemein geringeren Dipolmomente weniger stabilisiert werden, sondern diese Stabilisierung sollte aufgrund der fallenden Dipolmomente entlang des Twistwinkels noch zusätzlich sinken. Die dadurch kleiner werdende Energiedifferenz zwischen S_0 - und L_a -Zustand könnte zu einer stark rotverschobenen Fluoreszenz aus dem L_a -Minimum führen. Eine nicht ganz vollständige Verdrillung an diesem Punkt würde dafür sorgen, daß die Oszillatorstärke nicht komplett verschwindet, obwohl in Lösung ohnehin mit einer Symmetriebrechung zu rechnen ist. Gleichzeitig kreuzen sich L_b - und L_a -Zustand bei niedrigeren Twistwinkeln,

was die Energiebarriere zwischen ihnen reduziert oder möglicherweise wegfallen läßt. Dies sowie das flache L_a -Potential erinnern an die experimentelle Feststellung in viskosen polaren Solvenzien, daß der intramolekulare Ladungstransfer von DMABN intern barriereelos verläuft [129, 130]. Mit den CASPT2-Profilen nicht erklärt werden können hingegen die Resultate von Pérez Salgado *et al.* [175], die bereits im isoliertem Molekül Fluoreszenz aus einem vollständig getwisteten L_a -artigen Zustand vermuten, der durch interne Konversion über den nur geringfügig energieärmeren L_b -Zustand populiert wird. Insgesamt stehen die Ergebnisse dieser Arbeit aber im Einklang mit dem TICT-Modell, auch wenn es in der Gasphase etwas modifiziert werden muß.

Im Gegensatz dazu führt ein Wagging der Dimethylaminogruppe beginnend an der planaren Geometrie von DMABN nur zu geringen Änderungen der Potentialflächen (siehe Kap. 7.2.1). Insbesondere finden keine Zustandskreuzungen zwischen L_b und L_a statt. Außerdem nehmen die Dipolmomente aller Zustände mit der Pyramidalisierung ab, so daß neben der generell überproportionalen Stabilisierung des L_a -Zustands hier keine zusätzlichen Lösungsmittelleffekte zu erwarten sind. Dies schließt den WICT-Mechanismus [32, 240] sowie seine Gegenrichtung, den PICT-Mechanismus [241, 243, 244], als Hauptreaktionswege zur Erzeugung der dualen Fluoreszenz von DMABN in polaren Solvenzien aus. Gegen das PICT-Modell spricht zudem, daß das Molekül im Grundzustand wahrscheinlich bereits quasi-planar ist (s. o.). Wie Kap. 7.1.5 zeigt, ändert auch eine Kombination von Twist und Wagging der Dimethylaminogruppe im Hinblick auf den TICT-Mechanismus wenig, da die Reihenfolge und die Dipolmomente der Zustände im wesentlichen erhalten bleiben. Nur bei Konformationen mit starker Verdrillung hat die Pyramidalisierung einen deutlichen Einfluß auf die Potentialflächen (siehe Kap. 7.2.1). Während dort der L_a -Zustand sein Minimum bei $\delta = 0^\circ$ hat, sinken die Rotationsbarrieren der S_0 - (s. o.) und L_b -Zustände bis zu einem Waggingwinkel von $\delta \approx 24^\circ$. Dadurch schneiden sich nahe bei diesem Minimum auch entlang dieses Reaktionsweges die L_b - und L_a -Zustände. Weil — selbst abgesehen von den Effekten der Dipolmomente — jedoch weiterhin die Energie des L_b - über der des L_a -Minimums liegt, sind hiervon keine größeren Einflüsse auf die prinzipiellen photophysikalischen Vorgänge zu erwarten.

Als weitere Funktion für die Waggingbewegung wurde die einer Kopplungsmode für die L_b - und L_a -Zustände vorgeschlagen. Bei den exakt planaren und getwisteten C_{2v} - und C'_{2v} -Strukturen ist dies bereits aus Symmetriegründen ausgeschlossen. Damit erhält man ein weiteres Argument, das gegen eine vibronische Kopplung durch pseudo-Jahn-Teller-Aufspaltung, eine Variante des PICT-Modells [33, 118], spricht. Nimmt man die Dimethylaminotorsion als treibende Koordinate für den intramolekularen Ladungstransfer in DMABN an, so könnte die Pyramidalisierung jedoch an der Durchschneidung der beiden elektronisch angeregten Zustände bei mittleren Twistwinkeln als Kopplungskoordinate wirken. In Kap. 7.2.2 wurde mit der hier angewendeten CASPT2-Methode darauf allerdings ebenfalls kein Hinweis erhalten, auch wenn diese Ergebnisse noch nicht vollständig abgesichert sind. Insgesamt fand sich innerhalb den untersuchten Molekülkoordinaten kein Hinweis auf die in Ref. 175 vermutete, bereits in der isolierten Verbindung starke Kopplung zwischen L_b - und L_a -Zustand.

Der letzte zur Erklärung der dualen Fluoreszenz von DMABN in polaren Solvenzien vorgeschlagene Mechanismus ist der RICT-Mechanismus [34, 47, 48]. Bei ihm greift neben L_b und L_a der S_3 -Zustand in den Prozeß ein, der $\pi_{\perp}, \pi_{\parallel}^*$ -Charakter hat und sich durch eine gewinkelte, „rehybridisierte“ Geometrie der Nitrilgruppe auszeichnet (siehe Kap. 7.3.1). Im Prinzip könnte dieser RICT- mit dem TICT-Zustand konkurrieren: Die Energie des S_3 - beträgt im Vakuum nur geringfügig mehr als die des L_a -Potentialminimums; gleichzeitig ist sein Dipolmoment höher, so daß eine noch stärkere Stabilisierung in Lösung zu erwarten ist. Dagegen spricht, daß S_3 als bei der planaren Grundzustandsgeometrie energetisch höher liegender Zustand nur indirekt aus dem L_a -Zustand populiert werden kann. Da sein Minimum bei stark verzerrten Geometrien liegt, ist die Energiebarriere zwischen beiden Zuständen jedoch möglicherweise größer, als dies die Minimumsenergiewege in Kap. 7.3.2 vermuten lassen. Zudem handelt es sich um einen nahezu dunklen Zustand, dessen Oszillatorstärke nicht durch kleine Bewegungen entlang des Reaktionspfades deutlich erhöht werden kann. Ob S_3 vielleicht mit dem in Ref. 175 vermuteten, im Molekularstrahl durch interne Konversion aus L_b populierten Zustand identifiziert werden kann, ist fraglich. Dennoch darf das RICT-Modell zunächst nicht vollständig zur Erklärung des photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfers ausgeschlossen werden.

Hierzu müssen zusätzlich die beiden untersuchten Derivate von DMABN, ABN und DMABE, zum Vergleich herangezogen werden, die auch in polaren Lösungsmitteln nur normale Fluoreszenz zeigen [32, 33, 105, 106, 147, 238, 239]. Für ABN wurden keine durchgehenden Minimumsenergiewege berechnet; die Ergebnisse an den planaren und vollständig getwisteten Grundzustandsgeometrien in Kap. 7.1.2 legen jedoch nahe, daß sich diese Verbindung entlang des TICT-Reaktionsweges qualitativ von DMABN unterscheidet: Zwar finden sich die gleichen L_b - und L_a -Zustände, und auch ihre Einelektroneneigenschaften ähneln denen von DMABN; ihr Energieabstand ist jedoch größer, und vor allem kreuzen sich ihre Potentiale entlang der Aminogruppentorsion nicht, sondern steigen beide an. Trotz des erhöhten Dipolmoments des L_a -Zustands bei $\theta = 90^\circ$ ist somit nicht mehr damit zu rechnen, daß seine Energie in polaren Solvenzien unter die des L_b -Zustands bei $\theta = 0^\circ$ geschoben wird. Da es auch aus dem Experiment keinen Hinweis auf einen intramolekularen Ladungstransfer in ABN gibt, stellt dies ein weiteres Argument für den TICT-Mechanismus dar.

Im Gegensatz dazu verhält sich DMABE im Vakuum entlang der Verdrillung der Dimethylaminogruppe sehr ähnlich wie DMABN (siehe Kap. 7.1.4). Die einzigen Unterschiede sind eine etwas geringere Stabilisierung des L_a -Zustands, sein Minimum bei $\theta \approx 30^\circ$ und damit bei einem etwas kleineren Twistwinkel sowie seine höhere Rotationsbarriere bei $\theta = 90^\circ$. Die Torsionsbarrieren in den S_0 - und L_b -Zuständen sind weniger groß, was den Schnittpunkt der L_b - und L_a -Potentialkurven zu höheren Twistwinkeln verschiebt und die Emissionsenergie aus dem L_a -Zustand bei verdrillter Konformation vergrößert. Allerdings sind die Dipolmomente von DMABE in allen elektronischen Zuständen erheblich geringer als die entsprechenden von DMABN, obwohl sie sich entlang des TICT-Reaktionsweges in die jeweils gleiche Richtung verändern. Dies kann dazu führen, daß der L_a -Zustand in polarer Lösung im Verhältnis weniger stark stabilisiert wird. Inwieweit dieser Unterschied in der

Polarität für das Fehlen der anomalen Fluoreszenz von DMABE in polaren Solvenzien verantwortlich ist, läßt sich jedoch ohne konkrete Berücksichtigung der Lösungsmittelleffekte nicht entscheiden.

Entlang der RICT-Minimumsenergiewege in Kap. 7.3.2 differieren die Potentialfunktionen hingegen qualitativ zwischen DMABN und DMABE: Bereits im isolierten Molekül liegt die Energie des S_3 -Zustands niedriger als die sowohl des L_a - als auch des L_b -Minimums. Auch wenn sein Dipolmoment mit der Reaktionskoordinate etwas unter das des L_a -Zustands sinkt, muß man nach der elektronischen Anregung von DMABE von einer raschen strahlungslosen Relaxation in den S_3 -Zustand ausgehen. Dieser ist wiederum nahezu dunkel; außerdem ist seine Energiedifferenz zum S_0 -Zustand am Minimum relativ klein und sollte sich in polaren Lösungsmitteln noch verringern. Deshalb könnte an diesem Punkt eine schnelle interne Konversion in den Grundzustand stattfinden. Das Nichtauftreten einer rotverschobenen Emissionsbande bei DMABE in polaren Solvenzien ist also vielleicht durch eine Löschung der CT-Fluoreszenz über den RICT-Zustand zu erklären. Damit würde das TICT-Modell weiterhin seine Gültigkeit behalten.

Die Überprüfung der in diesem Teil der Arbeit gewonnenen Daten durch Experimente ist schwierig. So tritt der photoinduzierte intramolekulare Ladungstransfer von DMABN erst in polarer Umgebung auf; die hier im Vakuum berechneten Kurven für Energien und Einelektroneneigenschaften können also in der Regel ausschließlich in einem kleinen Ausschnitt nahe der Franck-Condon-Geometrien durch Messungen im Molekularstrahl oder in der Gasphase nachvollzogen werden (siehe allerdings Ref. 175). Zudem sind die meisten Größen außer den Absorptions- und Emissionsenergien, die — wie etwa das Dipolmoment — für einen bestimmten elektronischen Zustand charakteristisch sind, experimentell nur indirekt zugänglich. Die vorliegende Studie stellt aber auch Ergebnisse zur Verfügung, die es ermöglichen, einen der vorgeschlagenen CT-Zustände grob zu identifizieren, die relativ direkt bestimmt werden können und gleichzeitig nicht zu sehr von Lösungsmittelleffekten abhängen. Dazu bieten sich z. B. transiente IR- bzw. Resonanz-Raman-Schwingungsfrequenzen und -intensitäten an. Leider konnten die Geometrien, Normalmoden und IR-Intensitäten der elektronisch angeregten Zustände hier nur auf CIS-Niveau berechnet werden; diese ähneln jedoch in vielen Punkten den CASSCF-Resultaten von Dreyer *et al.* [44, 212, 213]. Die moderate Energieabnahme der transienten C_7N_2 -Streckschwingung von DMABN in polarer Lösung im Verhältnis zum Grundzustand um 120 cm^{-1} [211], 103 cm^{-1} [212, 213] bzw. 114 cm^{-1} [217] ist also ein Indiz dafür, daß der anomal fluoreszierende Zustand wirklich ein getwisterter L_a -Zustand ist (siehe Kap. 7.1.5). Ein ausführlicherer Vergleich von quantenchemischen und gemessenen Werten findet sich in Ref. 44, 212, 213, 215. Die gleiche Methode vermag möglicherweise auch dazu benutzt werden, in DMABE die Beteiligung des S_3 -Zustands als kurzlebiges Intermediat nachzuweisen. Im RICT-Zustand verschwindet nämlich die typische Dreifachbindungsschwingungsfrequenz vollkommen, und die C_7C_8 -Mode findet sich mit nur noch moderater Intensität in einem charakteristischen Muster sehr IR-intensiver Streckschwingungen des aromatischen Systems wieder (siehe Kap. 7.3.1).

Eine andere Möglichkeit, mit den theoretischen näher an die experimentellen Daten heranzurücken, ist es, bereits in den Rechnungen Solvenseffekte zu berücksichtigen. Dadurch

kann man den Ablauf des intramolekularen Ladungstransfers in polarer Lösung unmittelbar nachvollziehen und muß ihn nicht mehr anhand der Dipolmomente abschätzen; die erhaltenen energetischen und dynamischen Ergebnisse sind direkt mit den entsprechenden Meßwerten zu vergleichen. Da die zusätzliche theoretische Erfassung des Mediums nicht einfach ist, wird dies hier nur für den TICT-Mechanismus in DMABN untersucht. Dieses Modell ist nach den bisherigen Betrachtungen im Vakuum das wahrscheinlichste und DMABN das einzige der betrachteten Moleküle, bei dem tatsächlich duale Fluoreszenz auftritt. Mit der Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten beschäftigt sich der folgende Teil dieser Arbeit.

Teil IV

Molekulardynamik-Simulationen

9 Motivation

9.1 Fragestellung

In Teil III der Arbeit wurde DMABN bislang als einzelnes Molekül am Temperaturnullpunkt betrachtet. Dies erlaubte eine detaillierte Untersuchung der am intramolekularen Ladungstransfer beteiligten elektronischen Zustände mit anspruchsvollen quantenchemischen Methoden und eine Analyse der möglichen Reaktionswege unter voller Ausnutzung der Symmetrie des Moleküls. Im Experiment jedoch tritt bei isoliertem DMABN keine CT-Fluoreszenz auf, und auch in Clustern mit wenigen Solvensmolekülen ist das Verhalten nicht eindeutig. Erst im Lösungsmittel zeigt sich die charakteristische, von der Polarität des Solvens abhängige duale Fluoreszenz (siehe Kap. 3.2.1). Eine Entscheidung, ob der von den *ab initio*-Ergebnissen favorisierte TICT-Reaktionsweg (siehe Kap. 8.2) der Realität nahe kommt, läßt sich also erst treffen, wenn dieser Einfluß berücksichtigt worden ist.

Die zusätzliche Einbeziehung des Lösungsmittels macht die theoretische Behandlung allerdings erheblich komplizierter. Grundsätzlich kann auf molekularer Ebene keine vollständige Lösung mehr berechnet werden, da es sich hierbei um ein System in der Größenordnung von 10^{23} Teilchen handeln würde. Dies bedeutet, daß ein geeigneter Ausschnitt gewählt und Randbedingungen festgelegt werden müssen. In jedem Fall wächst jedoch die Größe des Systems, was insbesondere bei den stark größenabhängigen quantenchemischen Methoden zu einem erheblichen Anstieg von Rechenzeit und Computerressourcenbedarf führt. Gleichzeitig nimmt die Anzahl der geometrischen Koordinaten und damit die Dimensionalität der zu betrachtenden Potentialhyperfläche zu, was das Auffinden des globalen Minimums durch Geometrieoptimierungsalgorithmen erschwert oder unmöglich macht. Auch Symmetrien bleiben i. allg. nicht erhalten und können nicht mehr ausgenutzt werden. Schließlich ist die Temperatur eines solchen Systems üblicherweise von null verschieden, was die Berücksichtigung einer geeigneten Verteilung von Konfigurationen — d. h. Positionen und Geschwindigkeiten aller Teilchen im System — erforderlich macht. Mit den für die qualitativ richtige Behandlung des TICT-Prozesses von DMABN notwendigen aufwendigen *ab initio*-Methoden (siehe Kap. 8.1) ist damit die molekulare Berechnung eines vollständigen Solute-Solvens-Systems nicht mehr möglich.

Um trotzdem Solvenseffekte berücksichtigen zu können, wurde eine Reihe von theoretischen Näherungsverfahren entwickelt, von denen jedoch bisher keines in allen Situationen uneingeschränkt anwendbar ist. Dabei kann man in erster Linie zwischen solchen mit einem „makroskopischen“ oder „impliziten“ und solchen mit einem „mikroskopischen“ oder „expliziten“ Lösungsmittelmodell unterscheiden: Erstere behandeln das Solvens als einheitliches Gebilde und benutzen nur Eigenschaften des Flüssigkeitsbults; letztere bauen auf

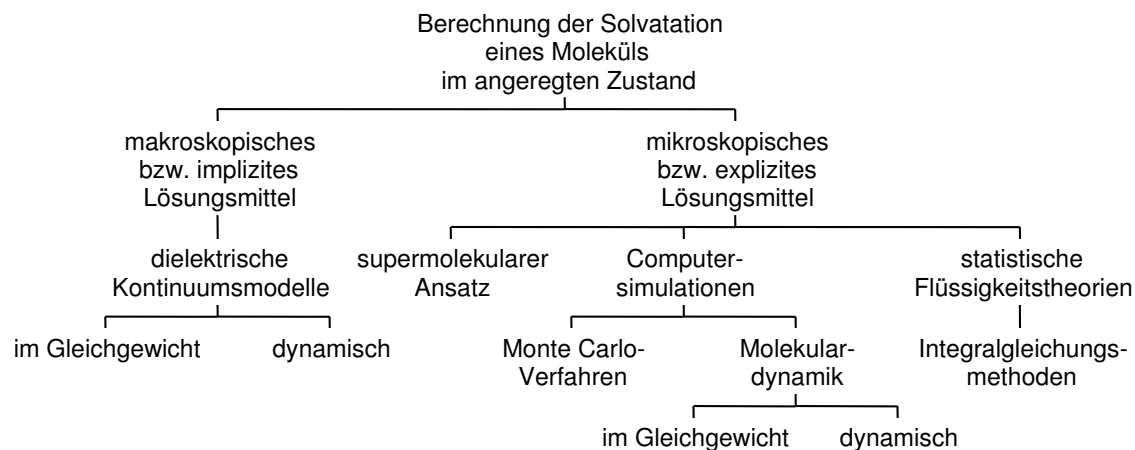


Abb. 9.1: Überblick über die Verfahren zur Berechnung der Solvatation eines Moleküls im angeregten Zustand.

der molekularen Struktur der Lösung auf und berücksichtigen die einzelnen zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Einige der Verfahren, die in der Literatur für die Berechnung des Verhaltens angeregter elektronischer Zustände in Lösung eingesetzt wurden, sollen im folgenden vorgestellt werden; einen Überblick gibt Abb. 9.1. Soweit vorhanden wird dabei auf Studien mit DMABN zurückgegriffen (siehe Kap. 3.4.2); ansonsten werden beispielhafte Untersuchungen anderer, meist organischer Moleküle in überwiegend polaren Lösungsmitteln angeführt. Hier werden nur die technischen Hintergründe behandelt; die Diskussion der photophysikalischen und photochemischen Aspekte der Solvatisierung erfolgte bereits in Kap. 2.4.

9.2 Methodenübersicht

9.2.1 Dielektrische Kontinuumsmodelle

Unter den makroskopischen Verfahren sind im besonderen die dielektrischen Kontinuumsmodelle [17, 290, 402, 403] zu verstehen, die auf die Gleichungen von Born [404], Kirkwood [405] und Onsager [406] zurückgehen. Sie beschreiben das in unendlicher Verdünnung gelöste Molekül als eingebettet in einen Hohlraum (*cavity*) innerhalb eines als polarisierbares dielektrisches Kontinuum angenäherten Lösungsmittels. Durch die Ladungsverteilung des Solute wird das umgebende Medium polarisiert; das polarisierte Kontinuum wiederum erzeugt ein elektrisches Feld, das sog. „Reaktionsfeld“, in dem nun das Verhalten des gelösten Teilchens untersucht wird; man spricht deshalb auch von Reaktionsfeldmethoden. Die wichtigste Größe ist dabei die statische Dielektrizitätskonstante ϵ , die die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels angibt. Sie umfaßt die Polarisierung durch die Verschiebung von Elektronen, durch die Verschiebung von Atomkernen und durch die Reorientierung der Solvensmoleküle [17, 189]. Im Fall der zumeist vertikal betrachteten elektronischen Übergänge spielen daher auch die optische Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ , die nur noch den

Verschiebungsanteil, bzw. das Quadrat des Brechungsindex n^2 , das nur noch die Elektronenpolarisation enthält, eine Rolle.

Es gibt eine Reihe von Möglichkeiten, wie diese Kontinuumsbeschreibung des Lösungsmittels mit der Berechnung des gelösten Moleküls verbunden werden kann (für einen Überblick siehe z. B. Ref. 402, 403 und darin zitierte Veröffentlichungen). Dabei kann man in erster Linie zwischen klassischer oder quantenmechanischer Berücksichtigung des Reaktionsfeldes und zwischen nichtpolarisierbarem oder polarisierbarem Solute unterscheiden. Werden Reaktionsfeld und Polarisierung des Solute iterativ bis zur Selbstkonsistenz gelöst, spricht man von SCRF-Verfahren. Weiterhin gibt es verschiedene Ansätze, wie die Ladungsverteilung des gelösten Teilchens charakterisiert und wie die elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem Kontinuumslösungsmittel berechnet werden können. Auch die Form des Hohlraums ist entscheidend. Schließlich ist es möglich, neben dem elektrostatischen Anteil andere Terme der Solvatationsenergie — wie die zum Aufbau des Hohlraums nötige Arbeit und die Dispersions- und Austauschwechselwirkungen zwischen Solute und Solvens — mit einzubeziehen. Aufwand und Genauigkeit der Ergebnisse sind dabei sowohl vom gewählten Kontinuumsverfahren als auch von der für die Berechnung des gelösten Teilchens verwendeten Methode abhängig.

Will man Energieprofile, Energiedifferenzen, Dipolmomente und Übergangsdipolmomente verschiedener elektronischer Zustände eines Moleküls im Lösung untersuchen, ist seine quantenchemische Behandlung erforderlich. Im Fall von DMABN (siehe Kap. 3.4.2) wurden dazu vor allem semiempirische Methoden benutzt und mit Kontinuumsverfahren verbunden, die die elektronischen Anregungen auf unterschiedliche Weise berücksichtigten (siehe Diskussion in Ref. 36). In den meisten Fällen wurde nachträglich ein klassisches Reaktionsfeld mit sphärischem Hohlraum zur Korrektur der quantenchemischen Ergebnisse eingesetzt [119, 240, 260, 263, 264]; erst neuere Studien benutzten quantenmechanische SCRF-Verfahren, in denen das Reaktionsfeld direkt in den Fock-Operator eingeht [36, 265, 266, 269]. Besonders hervorzuheben sind die SCRF-Implementierungen in aufwendigere quantenchemische Methoden für angeregte elektronische Zustände wie TDDFT [270], CIPSI [39] und CASSCF bzw. CASPT2 [271] und ihre Anwendung auf DMABN. Neben der quantenchemischen Methode für das Solute unterscheiden sich die SCRF-Verfahren in der sphärischen [265, 266, 271] oder an das Solute angepaßten [36, 39, 269, 270] Form des Hohlraums und in der Berücksichtigung der nichtelektrostatischen Energieanteile. Die Einbeziehung eines repulsiven Austauschterms ist möglicherweise der Grund dafür, daß die CASSCF- bzw. CASPT2-Implementierung des SCRF [271] bisher die solvatochromatischen Shifts unterschätzt.

Ist die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Oszillationsfrequenz des elektrischen Feldes $\varepsilon(\omega)$ — z. B. aus dem Experiment, mikroskopischen Simulationen oder theoretischen Betrachtungen — bekannt, kann man im Prinzip mit Kontinuumsmethoden auch die Solvatationsdynamik untersuchen [17, 53, 54]. So ist es allerdings schwierig, die einzelnen Solvatisierungsbeiträge zu trennen und Informationen über die zugrundeliegenden Mechanismen zu erhalten. Will man die Dynamik einer Reaktion des Solute im Kontinuumsolvans verfolgen, so muß man weitere theoretische Konzepte zur Hilfe nehmen; eine Übersicht gibt z. B. Ref. 403. Für den TICT-Prozeß von DMABN wurden dazu

etwa empirische zweidimensionale Energieflächen entlang der Twistkoordinate und einer Solvatationskoordinate im Reaktionsfeld entworfen (siehe Kap. 3.4.2). Die intramolekularen Potentialfunktionen und teilweise auch die Dipolmomente entlang der Twistkoordinate wurden einzeln [40, 277–283] oder im Rahmen eines empirischen *valence bond*-Bildes [41, 284, 285] an vorhergehende quantenchemische Rechnungen im Vakuum angepaßt; andere Parameter wie die Lösungsmittleigenschaften wurden dem Experiment entnommen. Die Dynamik auf diesen Flächen wurde dann stochastisch [40, 277–283] oder entlang von Reaktionswegen [41, 284, 285] untersucht.

9.2.2 Supermolekularer Ansatz

Ein grundsätzlicher Nachteil von Kontinuumsmodellen ist, daß spezifische Wechselwirkungen des gelösten Moleküls mit den Lösungsmittelmolekülen der ersten Solvatationsschale — wie z. B. Wasserstoffbrücken, Ladungstransfer oder die direkte Beteiligung an den Reaktionen des Solute — nicht auf einfache Weise berücksichtigt werden können [403]. Man kann dies u. a. dadurch umgehen, daß einige Lösungsmittelmoleküle mit in den Hohlraum einbezogen werden. Damit erreicht man bereits der Übergang zu den mikroskopischen Verfahren.

Im allgemeinen Fall der Berechnung eines Clusters aus dem Solute und einem oder mehreren Solvensmolekülen spricht man vom sog. „supermolekularen“ Ansatz zur Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten [17, 402, 403, 407, 408]. Für die Berechnung von solvatochromatischen Shifts in der Spektroskopie von DMABN und seinen Derivaten wurde dieser Ansatz jedoch bislang relativ selten (siehe Kap. 3.4.2) und nur verbunden mit molekularmechanischen [171, 223, 268, 286] und semiempirischen [156, 223, 225, 268] Methoden oder einem an *ab initio*-CISDT-Ergebnisse gefitteten Kraftfeld [45, 287] angewendet. Es soll jedoch angemerkt werden, daß solche Rechnungen im Prinzip auch mit den hier benutzten aufwendigen *ab initio*-Methoden möglich sind, wie an vergleichbaren Solutemolekülen gezeigt werden konnte (siehe z. B. Ref. 409, 410). Um den Rechenaufwand zu verringern, können Lösungsmittelmoleküle wie Wasser auch durch effektive Potentiale ersetzt werden (siehe z. B. Ref. 411, 412).

Die supermolekularen Verfahren sind jedoch ebenfalls mit Problemen verbunden. Diese sind zum einen technischer Natur wie gewisse Mindestanforderungen an die quantenchemischen Methoden*, die Abhängigkeit von Fehlerkompensationen bei der Energiedifferenzbildung zu den isolierten Molekülen und der BSSE [407, 408]. Zum anderen liegen sie im Ansatz selbst: Vor allem ist nicht von vornherein bekannt, an welchen Stellen und wieviele Lösungsmittelmoleküle berücksichtigt werden müssen. Geometrieoptimierungsalgorithmen reichen i. allg. nicht mehr aus, um die entstehenden hochdimensionalen Potentialhyperflächen vollständig zu erkunden. Deshalb beschränkt man sich meist auf einzelne Konfigurationen mit wenigen Molekülen in chemisch oder symmetrisch ausgezeichneten Positionen. Solche Rechnungen lassen sich jedoch experimentell am ehesten mit Clustern vergleichen.

*Diese müssen z. B. größenkonsistent sein und berücksichtigen je nach Niveau auch nur bestimmte Wechselwirkungsarten.

Ein erster Schritt in Richtung einer realistischeren Beschreibung der Lösung ist es, Randbedingungen für die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen um das Supermolekül einzuführen. Dafür bieten sich wiederum eine implizite Kontinuumsbeschreibung (siehe Kap. 9.2.1) oder systematisch platzierte explizite Solvensmoleküle, z. B. im Rahmen sog. „stochastischer“ oder „periodischer“ Randbedingungen, an; eine nähere Erläuterung dieses Aspekts findet sich in Kap. 10.2.6.

9.2.3 Computersimulationen

Will man Lösungen bei gewöhnlichen Temperaturen und z. B. die gesamte erste Solvatationssphäre betrachten, so ist eine große Anzahl von Konfigurationen des Systems in der richtigen Gewichtung zu berücksichtigen. Diese können in sinnvoller Weise nur mit geeigneten Simulationsmethoden wie den MC- oder MD-Verfahren erzeugt werden [17, 290, 292, 413–415]. Kurzgefaßt erzeugen dabei MC-Simulationen Zufallskonfigurationen, die energetisch gewichtet werden, während MD-Simulationen durch Integration der Kräfte über die Newtonschen Bewegungsgleichungen schrittweise der Zeitentwicklung des Systems folgen; eine detailliertere Diskussion erfolgt in Kap. 10.3. Üblicherweise geht man so vor, daß zunächst mittels Simulation auf Grundlage einfacher molekularmechanischer Potentiale (siehe Kap. 10.2) eine Reihe von Konfigurationen erzeugt wird, von denen ausgewählte dann für supermolekulare Rechnungen herangezogen werden. Ein Beispiel ist die semiempirische Berechnung solvatochromatischer Shifts auf Grundlage unkorrelierter MC-Strukturen für die erste Solvathülle (siehe Ref. 416 und darin zitierten Veröffentlichungen). In einigen älteren Studien [417–419] war es noch nicht möglich, die molekulardynamisch erzeugten Reihen von Supermolekülen vollständig zu berechnen. Deshalb wurden die einzelnen Zustände des gelösten Moleküls mit semiempirischen [417, 419] oder einfachen *ab initio*-Methoden [418] jeweils im Feld der Punktladungen der Lösungsmittelmoleküle berechnet.

Die oben genannten Beispiele zeigen, daß es auch bei mikroskopischen Modellen sinnvoll ist, das Solute auf einem höheren theoretischen Level zu behandeln als die Solvensmoleküle. Dies führt zu den sog. kombinierten oder „Hybrid“-quantenmechanischen und molekularmechanischen QM/MM-Methoden, die auf Ideen von Warshel [420], Kollman [421] und Karplus [422] zurückgehen (für einen Überblick siehe z. B. Ref. 49–52). Grundkonzept der QM/MM-Methoden ist eine Aufteilung des Systems in mindestens zwei Regionen, von denen der innere, elektronisch wichtige Teil quantenmechanisch und der äußere Rest mit klassischer Molekularmechanik behandelt wird. Die einzelnen QM/MM-Modelle unterscheiden sich dabei in verschiedenen Punkten: Die Gesamtenergie kann zum einen über „subtraktive“ Schemata, bei denen das gesamte System mit MM berechnet und für die innere Region die QM-Energie addiert und die MM-Energie abgezogen wird, und zum anderen über „additive“ Schemata, bei denen die QM-Energie des inneren Teils, die MM-Energie des äußeren Teils und einen QM/MM-Kopplungsterm addiert werden, ermittelt werden. Die einfachste Kopplung zwischen den QM- und MM-Regionen ist die „mechanische“ Einbettung (*embedding*), wobei die QM-Rechnung im Vakuum durchgeführt und die QM/MM-Wechselwirkungen vernachlässigt oder vom MM-Programm berechnet werden.

Um die Polarisierung des inneren Teils durch den elektrostatischen Einfluß der Umgebung zu berücksichtigen, kann die MM-Ladungsverteilung in den QM-Hamiltonian eingebaut werden; man spricht dann von „elektronischer“ Einbettung. Schließlich gibt es die „polarisierte“ Einbettung, bei der zusätzlich die Polarisierung der MM-Region durch die QM-Ladungsverteilung berücksichtigt wird; dies kann auch in selbstkonsistenter Weise erfolgen. Für ein Solute-Solvens-System läßt sich der QM-Teil einfach dem gelösten Molekül und der MM-Teil dem Lösungsmittel zuordnen; damit werden allerdings Quanteneffekte zwischen Solute und Solvens wie Ladungstransfer oder chemische Reaktionen vernachlässigt. Im allgemeinen Fall werden möglicherweise Bindungen zwischen den Regionen getrennt, die zumindest im QM-Teil abgesättigt werden müssen. Dies ist ein noch nicht befriedigend gelöstes Problem; man behilft sich entweder mit *link atoms*, die nur in der QM-Berechnung, nicht aber im Gesamtsystem auftreten*, oder mit einer Verbindungsregion, deren Zentren von beiden Methoden berücksichtigt werden†.

Soweit eine entsprechende Parametrisierung für den MM-Anteil verfügbar ist, gibt es im Prinzip keine Einschränkungen für die QM- und MM-Methoden, die angewendet werden können. In den MC- [423–426] oder MD- [427–429] Flüssigkeitssimulationen muß jedoch eine große Anzahl von Konfigurationen berücksichtigt werden‡, so daß für den QM-Teil bisher nur semiempirische [423, 427–429] oder einfache *ab initio*-Verfahren [425, 426] eingesetzt werden konnten. Da sich bei elektronischen Übergängen in Lösung insbesondere die elektrostatischen, aber auch die Induktions- und Dispersionswechselwirkungen zwischen Solute und Solvens ändern, kamen vor allem die elektronische [423, 429] und — z. T. selbstkonsistent — polarisierte [424–428] Einbettung zum Einsatz. Einen Übergang zwischen expliziten und impliziten Modellen stellt die Näherung der Solvensmoleküle als Langevin-Dipole in Ref. 427 dar. Ähnlich einzuordnen ist der — auch für aufwendigere *ab initio*-Verfahren geeignete — *averaged solvent electrostatic potential* (ASEP)-Ansatz [430, 431], bei dem die Wellenfunktion des Solute und die in den Hamiltonian eingehenden Atomladungen der Lösungsmittelmoleküle selbstkonsistent an das gemittelte elektrostatische Potential der aus MD-Simulationen erhaltenen Solvenskonfigurationen angepaßt werden.

Für die Berechnung von Lösungsmittelleffekten auf den TICT-Prozeß von DMABN ist besonders von Interesse, wie Reaktionswege in angeregten Zuständen mit QM/MM-Methoden beschrieben werden können: Beispielsweise studierten Berweger, van Gunsteren und Müller-Plathe mit Hilfe von MD-Simulationen die Photoisomerisierung von *cis*-Stilben in superkritischem Argon [432–434]. Durch die Verwendung eines auf finiten Elementen beruhenden Interpolationsverfahrens konnten sie in den Simulationen immerhin *ab initio*-CIS-Rechnungen für die Potentialfläche des angeregten Zustands verwenden. Allerdings reichte bei dem atomaren Lösungsmittel eine mechanische Einbettung ohne elektrostatische Effekte aus. In einem anderen Beispiel berechneten Lobaugh und Rossky auf Grundlage

*Hierbei handelt es sich meist um Wasserstoffatome.

†Auf der QM-Seite kann es sich hierbei z. B. um einen reparametrisierten semiempirischen Hamiltonian, ein Atom mit eingefrorener Dichtefunktional-Elektronendichte, ein *ab initio*-Pseudopotential oder ein spezielles Hybridorbital handeln.

‡In den meisten Fällen (mit Ausnahme von Ref. 426) dienen die QM/MM-Potentiale auch bereits zur Erzeugung der Konfigurationen.

von MD-Simulationen das Absorptionsspektrum von Betain-30 in MeCN und untersuchten die Dynamik der intramolekularen Torsionen, der Solvensrelaxation und nichtadiabatischer Übergänge des angeregten Zustands [435, 436]. Das polare Lösungsmittel verlangte die Verwendung von elektronischer Einbettung; die quantenchemische Beschreibung des Solutes erfolgte allerdings nur auf semiempirischem PPP-Niveau.

Im Rahmen von QM/MM-Rechnungen ist es also z. Z. noch nicht praktikabel, die für die qualitativ richtige Wiedergabe der L_b - und L_a -Potentialflächen von DMABN erforderlichen aufwendigen *ab initio*-Methoden in den Flüssigkeitssimulationen zu verwenden. Hier hilft die Näherung, für das gelöste Teilchen statt simultanen quantenchemischen Rechnungen anhand von Ergebnissen im Vakuum parametrisierte Kraftfelder zu verwenden. Diese Idee geht u. a. auf einen Vorschlag von Jorgensen für die Berechnung von Energieprofilen chemischer Reaktionen im solvatisierten Grundzustand zurück [437–439]. Für die Berechnung der Lösungsmiteleinflüsse auf optische Molekülspektren (siehe z. B. Ref. 440–444 und darin zitierte Veröffentlichungen) wurde dazu die Gleichgewichtsgeometrie des Solutes in den interessierenden elektronischen Zuständen im Vakuum mit quantenchemischen Methoden optimiert [440–442, 444] oder dem Experiment entnommen [443]. Diese Struktur wurde dann starr gehalten [442–444] oder mit zustandsabhängigen intramolekularen Kraftkonstanten gekoppelt, die an entsprechende Molekülschwingungsfrequenzen angepaßt worden waren [440, 441]. Für die Wechselwirkungen mit dem Solvens wurde einerseits eine Kombination aus Coulomb- und Lennard-Jones-Potentialen (siehe Kap. 10.2.3) verwendet [440, 441, 443, 444], wobei partielle atomare Punktladungen durch Populationsanalysen [440] oder Fits an das elektrostatische Potential (ESP) [441, 442, 444] aus den SoluteWellenfunktionen ermittelt und für alle Zustände gleiche Lennard-Jones-Parameter aus Standardkraftfeldern entnommen wurden. Andererseits kann man die jeweiligen Solute-Solvens-Potentialfunktionen auch direkt an *ab initio*-Potentialhyperflächen fitten [442]. Beide Möglichkeiten wurden zumeist mit bekannten molekularmechanischen Modellen für die Lösungsmittel kombiniert. Mit den so erhaltenen intra- und intermolekularen Potentialfunktionen für jeden elektronischen Zustand des gelösten Moleküls konnten dann MC- [442–444] oder MD- [440, 441] Simulationen des Systems durchgeführt werden, die die solvatochromatischen Shifts immer noch in akzeptabler Genauigkeit wiedergaben.

Besonders interessant sind hier die von Kato und Mitarbeitern durchgeführten MC- [45] und MD- [46] Simulationen von DMABN in Wasser [45] und MeOH [46]. Sie fitteten die intramolekularen Potentialfunktionen des Solutes in S_0 -, L_b - und L_a -Zustand entlang des Twist- und des Pyramidalisierungswinkels an Ergebnisse aus begrenzten *ab initio*-CISDT-Rechnungen im Vakuum. Der L_a -Zustand wurde dabei durch Superposition von drei diabatischen Zuständen beschrieben*. Für die Coulomb-Wechselwirkungen zum Solvens wurden an das elektrostatische Potential gefittete atomare Punktladungen verwendet, und für die van der Waals-Wechselwirkungen mit Hilfe eines Gordon-Kim-Modells Buckingham-Funktionen konstruiert; für die Lösungsmittel wurden Standardmodelle

*Aufgrund der eingesetzten einfachen *ab initio*-Methode unterscheiden sich allerdings insbesondere die Energien des L_a -Zustands entlang der Twistkoordinate qualitativ von den CASPT2-Ergebnissen dieser Arbeit (siehe Kap. 7.1.2).

verwendet. Eine andere erwähnenswerte Studie ist die MD-Simulation des TICT-Prozesses von Bianthryl in MeCN von Smith *et al.* [445]. Sie fitteten das Torsionspotential für S_0 -, LE- und CT-Zustand an ein Molekularstrahlspektrum und die Atomladungen an das elektrostatische Potential aus semiempirischen CI-Rechnungen, während für andere bindende Wechselwirkungspotentiale und die Lennard-Jones-Parameter des Solute sowie für das Solvens Standardparameter eingesetzt wurden.

Der reine Kraftfeldansatz bringt jedoch einige Nachteile mit sich: So kann nicht von vornherein angenommen werden, daß die Parametrisierung eines Moleküls in der Gasphase im Lösungsmittel weiterhin gültig ist; zudem werden alle Effekte, die über die ins Kraftfeld eingehenden Größen hinausgehen, von vornherein von den Ergebnissen ausgeschlossen. Oft vernachlässigt man auch schwierig zu parametrisierende Eigenschaften wie die Solute- und Solvenspolarisierbarkeit [440, 441, 445] und die Änderung der van der Waals-Wechselwirkungen mit dem elektronischen Zustand [440, 441, 443, 445]. Vorteile stellen allerdings die enorme Rechenzeit- und Computerressourcenersparnis sowie die enge Verbindung zu Simulationen dar, wie sie zur Untersuchung der Solvatationsdynamik eingesetzt werden (für einen Überblick siehe z. B. Ref. 53, 54).

Solche zeitabhängigen Studien können i. allg. nur mit Hilfe von MD-Simulationen durchgeführt werden, welche im Gegensatz zu den MC-Verfahren eine natürliche Zeitskala besitzen [17, 290, 292, 413–415]. Üblicherweise wird dazu ein klassischer Solute in einem über Standardkraftfelder beschriebenen Solvens plaziert, wobei die einzelnen elektronischen Zustände des gelösten Moleküls über unterschiedliche elektrostatische bzw. van der Waals-Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel charakterisiert werden. Nun gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten, die Solvatationsdynamik zu untersuchen [53, 54]: Der intuitivere Ansatz ist der, direkt die Antwort des Solvens auf einen Zustandsübergang im Solute zu verfolgen, wozu eine Reihe von NEMD-Simulationen verwendet werden. Oder man wertet im Rahmen der *linear response*-Näherung, die in vielen Fällen gut gilt, die dem Zustandsübergang entsprechenden Fluktuationen von MD-Simulationen im Gleichgewicht mit Anfangs- oder Endzustand aus. Einer der ersten, der diese Techniken einsetzte, ist Maroncelli [91, 446]; eine nähere Erläuterung findet sich in Kap. 10.3.11.

Seither haben Computersimulationen viel zum Verständnis der molekularen Mechanismen der Solvatation beigetragen (siehe Kap. 2.4.3) und die Entwicklung entsprechender spektroskopischer Studien auf Femtosekundenzeitskala stimuliert, mit deren Ergebnissen sie im Rahmen der in die Simulationen eingehenden Näherungen und der geringeren Zeitauflösung der Experimente übereinstimmen [53, 54]. Andererseits dienen sie als Vergleichsgrundlage für die Entwicklung neuer analytischer Theorien der zugrundeliegenden Prozesse, wie sie etwa im folgenden Kapitel vorgestellt werden. Neben einfachen monatomaren Ionen (siehe z. B. Ref. 91, 92, 94, 95, 446–449) und kleinen diatomaren Solute (siehe z. B. Ref. 92, 96, 450–455) wurden inzwischen auch realistische polyatomare Moleküle (siehe z. B. Ref. 92, 93, 97, 456–458) untersucht; als Lösungsmittel kamen dabei vor allem Wasser [446, 448–450, 454–456], MeCN [91–93] und MeOH [92, 94–97, 451, 456, 457] zum Einsatz. In den meisten Studien wurden nur Änderungen der Ladungsverteilung des gelösten Teilchens betrachtet; erst wenige Untersuchungen beschäftigten sich mit Änderungen der van der Waals-Parameter (siehe z. B. Ref. 447–449, 456) oder der Polarisierbarkeit

(siehe z. B. Ref. 92, 454, 455, 457) des Solutes. Über die reine Solvationsdynamik hinaus wurden NEMD-Simulationen in den bereits erwähnten Ref. 419, 432–435, 440, 445 auch zum Studium der Dynamik von Reaktionen angeregter Zustände in Lösung eingesetzt.

9.2.4 Statistische Flüssigkeitstheorien

Eine Alternative zu Computersimulationen bei der Betrachtung der Solvationsdynamik sind verschiedene analytische Theorien, die auf Grundlage der statistischen Mechanik zur Beschreibung von Flüssigkeiten entwickelt wurden [17, 459, 460]. Insbesondere sollen hier die sog. „Integralgleichungsmethoden“ erwähnt werden: Sie beruhen auf einer Reihe von Integralgleichungen, die es erlauben, aus den intermolekularen Paarpotentialen näherungsweise Paarverteilungsfunktionen (siehe Kap. 10.3.8) zu berechnen. Sind die Paarverteilungsfunktionen bekannt, kann daraus im Prinzip jede thermodynamische Größe des Systems abgeleitet werden [290, 413, 459]. Verbindet man diese molekularen Theorien mit der dynamischen Antwortfunktion $\varepsilon(\omega)$ eines dielektrischen Kontinuumssolvens* (siehe Kap. 9.2.1), so ergibt sich eine weitere Möglichkeit zur Berechnung der Solvationsdynamik; eine Übersicht findet sich ebenfalls in Ref. 53, 54.

Da hier vor allem die Verknüpfung mit quantenchemischen Rechnungen für Zustandsübergänge im gelösten Molekül von Interesse ist, soll von den Integralgleichungsmethoden nur das *reference interaction-site model self-consistent field* (RISM-SCF)-Verfahren [461–464] vorgestellt werden: Im RISM-Ansatz werden die Solute- und Solvensmoleküle jeweils als Ansammlungen von Zentren — z. B. Atome — beschrieben, die über frei wählbare intermolekulare Potentiale miteinander wechselwirken [17, 459, 461]. Dann werden der RISM-Integralformalismus für die Lösung und die Elektronenstrukturrechnung für das gelöste Teilchen im mikroskopischen mittleren Feld des Lösungsmittels so lange iteriert, bis Selbstkonsistenz von elektronischer Struktur des Solutes und geometrischer Struktur des Solvens erreicht ist. Diese Methode kann auch mit anspruchsvollen *ab initio*-Rechnungen kombiniert [462, 463] und um die Polarisierung des Lösungsmittels [462] und die Dynamik der Paarverteilungsfunktionen [463] bei der Solvation erweitert werden.

Insgesamt haben die Integralgleichungs- gegenüber den Simulationsmethoden die Vorteile geringen Rechenaufwands, guter Konvergenz und fehlender Abhängigkeit von Randbedingungen. Allerdings führen in den bisher entwickelten Formalismen die verschiedenen eingehenden rigiden Näherungen noch zu thermodynamischer Inkonsistenz und anderen schwer kontrollierbaren Fehlern in den Ergebnissen [17, 459]. Dies ist auch der Grund für die oft nur mäßige Übereinstimmung mit experimentellen und Simulationsresultaten [53, 54].

9.3 Vorgehensweise

Faßt man die obrige Darstellung verschiedener Methoden zur Berechnung der Solvation angeregter elektronischer Zustände zusammen und setzt sie in Bezug zur Untersuchung des

*Dabei wird i. allg. eine lineare Antwort angenommen.

TICT-Prozesses von gelöstem DMABN, so empfiehlt sich folgende Vorgehensweise (siehe auch Abb. 1.2): Die Lösungsmittelleffekte werden am sinnvollsten mit Hilfe von Simulationsmethoden berücksichtigt, da diese im Vergleich zu Kontinuums-, supermolekularen und Integralgleichungsmethoden die geringsten Näherungen in der Beschreibung des Lösungsmittels machen und damit das realistischste Bild der Gesamtlösung wiedergeben. Dies ist wichtig, weil nicht von vornherein bekannt ist, welche Rolle spezifische Wechselwirkungen und Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittelbulk bei der dualen Fluoreszenz von DMABN spielen, auch wenn dahingehend verschiedene Vermutungen geäußert wurden (siehe Kap. 3.3.1). Benutzt man MD-Simulationen, so hat man zudem die Möglichkeit, zusätzlich die Dynamik sowohl der Solvatation als auch des TICT-Prozesses zu untersuchen. Ein großer Nachteil dieses Ansatzes ist es jedoch, daß damit die parallele Berechnung der angeregten Zustände mit den erforderlichen aufwendigen *ab initio*-Methoden — selbst im Rahmen der QM/MM-Näherung — nicht mehr möglich ist. Es bleibt nur die Lösung, die *ab initio*-Ergebnisse entlang der Twistkoordinate soweit als möglich in einer Kraftfeldbeschreibung zu parametrisieren. Gegenüber ähnlichen Studien von Kato *et al.* [45, 46] besteht der Vorteil, daß die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse im Vakuum erheblich genauer sind (siehe Kap. 8.1); außerdem wurden ausgedehntere NEMD-Simulationen an DMABN durchgeführt.

Für die Parametrisierung boten sich in erster Linie die MP2-Geometrien für den Grundzustand bzw. CIS-Geometrien für die angeregten Zustände, CASSCF-Ladungsverteilungen und die MP2- bzw. CASPT2-Energien an. Die Ermittlung weiterer intramolekularer Parameter erwies sich als erheblich schwieriger, zumal nicht angenommen werden kann, daß die Kraftkonstanten in einem Zustand entlang der Reaktionskoordinate konstant bleiben. Deshalb wurden alle internen Koordinaten mit Ausnahme des Twistwinkels konstant gehalten. Um den Einfluß von Solvatation und Torsion auf den TICT-Prozeß getrennt untersuchen zu können, wurden zwei verschiedene Modelle für DMABN entwickelt, ein starres Modell mit schrittweise konstant gehaltenem Twistwinkel und ein flexibles Modell mit einem in das intramolekulare Kraftfeld eingehenden Torsionspotential. Der Aufwand, jeweils die van der Waals-Parameter und Polarisierbarkeiten der einzelnen elektronischen Zustände zu berechnen, kann nicht mit der zu erwartenden Genauigkeit der Ergebnisse gerechtfertigt werden; deshalb wurden dem Vorbild vorangehender Studien aus Kap. 9.2.3 folgend in allen Zuständen gleiche van der Waals-Parameter benutzt und die Polarisierbarkeit des Solute vernachlässigt; eine Diskussion dieser Näherungen erfolgt in den anschließenden Kapiteln. Es wurden Beispiele für unpolare, polare und wasserstoffbrückenbildende Lösungsmittel ausgesucht und diese mit nichtpolarisierbaren Standardkraftfeldern beschrieben. Die Solute-Solvens- und Solvens-Solvens-Wechselwirkungen setzten sich somit aus elektrostatischen sowie Dispersions- und Austauschwechselwirkungen zusammen. Mit diesen Modellen wurden dann geeignete Systeme von verdünnten DMABN-Lösungen konstruiert und MD-Simulationen im Gleichgewicht zur Ermittlung der Energetik des TICT-Prozesses und der Strukturen der Lösungen sowie Gleichgewichts-MD- und NEMD-Simulationen zur Verfolgung der Solvatations- und Reaktionsdynamik durchgeführt.

10 Theorie

10.1 Vorbemerkungen

Die folgenden Kapitel geben einen Überblick über die in der vorliegenden Arbeit benutzten MM- und MD-Methoden. Als Grundlage dienen die Darstellungen in den Lehrbüchern Ref. 290, 292, 413–415 und den Dokumentationen Ref. 465–467; diese werden im weiteren nicht mehr explizit aufgeführt. Darüber hinausgehende Monographien und Artikel sind an den entsprechenden Stellen im Text angegeben. Es wurde soweit wie möglich versucht, an die Nomenklatur des entsprechenden Kap. 5 im Quantenchemieteil anzuschließen; Unterschiede in einigen Punkten ließen sich jedoch nicht vermeiden. Die Indices a, b, c, d, \dots laufen über alle in Molekülen miteinander verbundenen Wechselwirkungszentren, die Indices i, j, k, l, \dots über alle nicht aneinander gebundenen Wechselwirkungszentren und die Indices p, q, r, s, \dots über alle starren Körper des Systems.

10.2 Molekularmechanik

10.2.1 Kraftfelder

Realistische Systeme — wie etwa Lösungen — sind zumeist zu groß, um vollständig durch quantenchemische Methoden behandelt werden zu können. Als Rechenzeit sparende Alternative bieten sich die sog. „molekularmechanischen“ oder „Kraftfeld“-Methoden an. Sie kennen keine expliziten Elektronen, sondern beschreiben das System klassisch als Ansammlung von Atomtypen, die über empirisch parametrisierte Potentiale miteinander wechselwirken. Insofern gibt es im eigentlichen Sinn keine elektronischen Zustände; diese lassen sich nur über unterschiedliche Parametrisierungen realisieren.

Die potentielle Energie U ist die Summe aller Wechselwirkungen und hängt von den Positionen \mathbf{r}^N der N vorhandenen Partikel ab. Ein typisches Kraftfeld hat die Form

$$\begin{aligned} U(\mathbf{r}^N) = & \sum_{\text{bond}} V_{\text{bond}}(a, b; r_{ab}) + \sum_{\text{angle}} V_{\text{angle}}(a, b, c; \gamma_{abc}) \\ & + \sum_{\text{tors}} V_{\text{tors}}(a, b, c, d; \theta_{abcd}) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N V_{\text{vdW}}(i, j; r_{ij}) \\ & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N V_{\text{elstat}}(i, j; r_{ij}) + \dots \end{aligned} \quad (10.1)$$

mit bindenden, intramolekularen Wechselwirkungen wie Bindungslängenpotentialen V_{bond} , Bindungswinkelpotentialen V_{angle} und Torsions- bzw. Diederwinkelpotentialen V_{tors} sowie nichtbindenden, intermolekularen Wechselwirkungen wie den van der Waals-Potentialen V_{vdW} und den elektrostatischen Potentialen V_{elstat} . Einfache Kraftfelder (siehe z. B. Kap. 10.2.5) bestehen oft nur aus nichtbindenden Termen zwischen starren Molekülen (siehe Kap. 10.3.3). Aufwendige Kraftfelder können zusätzlich intramolekulare Anteile wie Inversions- bzw. *out of plane*-Potentiale und Kreuzterme zwischen bindenden Wechselwirkungen sowie intermolekulare Anteile wie Drei- und Vierkörperwechselwirkungen enthalten.

Die Potentialfunktionen beschreiben üblicherweise die Abweichung der Geometrie von Referenzwerten eines hypothetischen, spannungslosen Systems; ihre Summe nennt man daher auch „sterische Energie“. Dies erlaubt zwar ein intuitives Verständnis der Energien und ihrer Anteile, aber nicht die Absolutwerte, sondern nur Energiedifferenzen z. B. zwischen verschiedenen Konformeren eines Moleküls haben eine physikalische Bedeutung*. Um einerseits eine angemessene Genauigkeit und andererseits eine gewisse Übertragbarkeit zu erreichen, erfolgt die Parametrisierung der Wechselwirkungen in der Regel auf der Basis sog. „Atomtypen“: Diese zeichnen sich neben ihrer Ordnungszahl durch ihre Hybridisierung und lokale Umgebung aus. Um die Anzahl der Wechselwirkungszentren zu verringern, werden häufig Atomgruppen zu sog. „*united atoms*“ zusammengefaßt. Dies betrifft vor allem an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome, da solche an Heteroatomen Wasserstoffbrücken bilden können. Üblicherweise assoziiert man das Zentrum des *united atom* mit der Position des schwereren Atoms und paßt Masse, van der Waals- und elektrostatische Parameter an die Existenz der Wasserstoffe an.

Verschiedene Kraftfelder unterscheiden sich nicht nur in den berücksichtigten Energieanteilen oder ihrer funktionellen Form (siehe Kap. 10.2.2 und 10.2.3), sondern vor allem in der Wahl der empirischen Parameter. Sie werden in der Regel so abgestimmt, daß sie einzelne Eigenschaften oder Verbindungsklassen besonders gut beschreiben, wobei sie in ihrem speziellen Anwendungsbereich durchaus so genau wie aufwendige quantenchemische Berechnungen sein können. Die Parametrisierung erfolgt häufig an experimentellen Strukturdaten wie Geometrien, Konformationsenergien und Schwingungsfrequenzen; fehlende Werte können Elektronenstrukturechnungen entnommen werden. Manche Kraftfelder versuchen auch, durch Computersimulationen thermodynamische Größen zu reproduzieren (siehe Kap. 10.2.5). Die Parameter werden aufgrund der Vieldimensionalität des Problems meist entweder durch eine schrittweise „*trial and error*“-Prozedur oder durch einen iterativen „*least squares*“-Fit (siehe auch Kap. 10.2.4) an den ausgewählten Datensatz angepaßt.

Es wurde eine große Bandbreite von molekularmechanischen Methoden entwickelt, die sich von auf ein Atom oder Molekül spezialisierten Kraftfeldern über Kraftfelder für bestimmte Substanzklassen bis zu allgemeinen Kraftfeldern für Verbindungen aus verschiedensten Bereichen erstreckt; neben den am weitesten verbreiteten Anpassungen für organische Moleküle gibt es etwa auch solche für Metallkoordinationskomplexe und Festkörper.

*Es gibt Kraftfelder, die darüber hinausgehen und sog. „Spannungsenergien“ oder Bildungsenthalpien parametrisieren, was den Vergleich unterschiedlicher Systeme erleichtert.

Von besonderem Interesse ist hier, daß für eine Reihe von Lösungsmitteln — allen voran Wasser — individuelle Kraftfelder unterschiedlicher Qualität vorliegen: Man unterscheidet zwischen starren Modellen, die eine vorgegebene Geometrie und nur zwischenmolekulare, paarweise van der Waals- und elektrostatische Ausdrücke besitzen (siehe Kap. 10.2.5), flexiblen Modellen, die auch intramolekulare Konformationsänderungen erlauben, und polarisierbaren Modellen, die zusätzlich die elektronische Polarisierbarkeit parametrisch berücksichtigen. Üblicherweise wurden ihre Parameter in MD- oder MC-Simulationen so lange variiert, bis eine ausreichende Übereinstimmung von thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften mit dem Experiment erreicht war. Eine weitere Kategorie sind die *ab initio*-Potentiale, die an Ergebnisse hochwertiger quantenchemischer Berechnungen für kleine Lösungsmittelcluster gefittet wurden; sie besitzen zumeist komplexe Potentialfunktionen und enthalten oft auch Drei- und Vierkörperwechselwirkungen.

10.2.2 Bindende Wechselwirkungen

Bindende Wechselwirkungen sind *through bond* zwischen allen Atomen oder *united atoms* a, b, c, d usw. aktiv, denen man in einer klassischen Strukturformel chemische Bindungen ab, bc, cd usw. zuschreiben würde. Der einfachste Ansatz für ein Bindungslängenpotential ist das Hooksche Gesetz

$$V_{\text{bond}}(a, b; r_{ab}) = \frac{k_{ab}}{2} \left(r_{ab} - r_{ab}^{(0)} \right)^2. \quad (10.2)$$

Die Kraftkonstante k_{ab} und die Referenzbindungslänge $r_{ab}^{(0)}$ stellen die empirischen Parameter dar, die für die Atomtypen von a und b parametrisiert sein müssen; r_{ab} ist die aktuelle Bindungslänge. Genauere, anharmonische Beschreibungen erreicht man z. B. durch die Hinzunahme von Termen höherer Ordnung oder die Verwendung von Morse-Potentialen.

Auch das Bindungswinkelpotential zwischen den Wechselwirkungszentren a, b und c läßt sich häufig als eine nach dem harmonischen Glied abgebrochene Taylor-Entwicklung

$$V_{\text{angle}}(a, b, c; \gamma_{abc}) = \frac{k_{abc}}{2} \left(\gamma_{abc} - \gamma_{abc}^{(0)} \right)^2 \quad (10.3)$$

mit der parametrisierten Kraftkonstante k_{abc} und dem Referenzwinkel $\gamma_{abc}^{(0)}$ sowie dem augenblicklichen Bindungswinkel γ_{abc} ausdrücken. Andere mögliche Funktionsformen umfassen vor allem höhere Polynome.

Torsions- bzw. Diederwinkelpotentiale unterscheiden sich von den beiden vorhergehenden, indem sie in der Regel periodisch und häufig recht flach sind, so daß auch weit vom Minimum entfernte Werte angenommen werden. Deshalb setzt man sie fast immer als Fourier-Reihe

$$V_{\text{tors}}(a, b, c, d; \theta_{abcd}) = \sum_{m=1}^{M_{abcd}} \frac{A_{abcd}^{(m)}}{2} \left[1 + \cos \left(m \theta_{abcd} - \theta_{abcd}^{(0)} \right) \right] \quad (10.4)$$

bis zur M_{abcd} -ten Ordnung an, die der Rotationssymmetrie der jeweiligen Bindung entsprechen muß. m ist die Multiplizität und $A_{abcd}^{(m)}$ die relative Barrierenhöhe der einzelnen

Terme, $\theta_{abcd}^{(0)}$ der Phasenfaktor der Drehung; θ_{abcd} gibt den gerade zwischen a , b , c und d vorliegenden Torsionswinkel an.

Auf Inversions- bzw. *out of plane*-Potentiale — die auch als „unechte“ Diederwinkel-potentiale bezeichnet und häufig harmonisch oder periodisch beschrieben werden — sowie Kreuzterme zwischen den verschiedenen bindenden Wechselwirkungen wird hier nicht eingegangen; stattdessen sei auf die in Kap. 10.1 angegebene Literatur verwiesen.

10.2.3 Nichtbindende Wechselwirkungen

Die nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen nicht über Bindungen, Winkel oder Torsionen verbundenen Atomen oder *united atoms* i , j usw. sind *through space*-Wechselwirkungen, die üblicherweise als inverse Potenzen des Atomabstands r_{ij} ausgedrückt werden. Die van der Waals-Wechselwirkungen bestehen aus einem attraktiven Anteil, der bei großen, und einem repulsiven Anteil, der bei kleinen Abständen bestimmend wird. Ersterer ist auf anziehende Londonsche Dispersionswechselwirkungen zwischen den Elektronenwolken zurückzuführen, deren führender Term sich wie r_{ij}^{-6} verhält, letzterer auf abstoßende Austauschwechselwirkungen, die üblicherweise mit $\exp(-r_{ij})$ abfallen. Die bekannteste Funktion zu ihrer Beschreibung ist das Lennard-Jones (LJ)-„12-6“-Potential [468]

$$V_{\text{vdW}}(i, j; r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (10.5)$$

mit dem Kollisionsdurchmesser σ_{ij} und der Potentialtopftiefe ϵ_{ij} als Parametern; der repulsive Anteil wird hier durch einen r_{ij}^{-12} -Term angenähert. Auch Lennard-Jones-Funktionen mit anderen Exponenten sind bekannt; so werden etwa in manchen Kraftfeldern Wasserstoffbrücken durch ein „12-10“-Potential beschrieben. Dem exponentiellen Abfall folgende, aber aufwendiger zu berechnende Funktionen sind z. B. das Buckingham- oder das Hill-Potential; auch ein Morse-Potential ist möglich.

Um in polyatomaren Systemen die Bestimmung der Lennard-Jones-Parameter zu erleichtern, wendet man i. allg. sog. „Kombinations-“ oder „Mischungsregeln“ an. Am häufigsten eingesetzt werden diejenigen von Lorentz-Berthelot

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \\ \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}; \end{aligned} \quad (10.6)$$

einige Kraftfelder ermitteln auch den Stoßdurchmesser als geometrisches Mittel (siehe z. B. Kap. 10.2.5).

Eine Möglichkeit, um elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Molekülen zu berücksichtigen, ist die zentrale Multipolentwicklung [407]. Ihre Werte können oft direkt aus Messungen oder der Wellenfunktion übernommen und die Energien effizient berechnet werden. Allerdings bricht u. a. ihre Konvergenz zusammen, wenn sich die Teilchen zu nahe kommen, und die Ableitung von — für Geometrieoptimierungen und MD-Simulationen

erforderlichen — Kräften ist schwierig. Im Prinzip lassen sich jedoch auch mit einer geeigneten Verteilung von Punktladungen alle elektrischen Momente eines Moleküls wiedergeben; der Einfachheit halber werden diese meist auf den Atomkernen plaziert. Die Partiaalladungen q_i und q_j wechselwirken dann über das Coulomb-Potential

$$V_{\text{elstat}}(i, j; r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{ij}} \quad (10.7)$$

miteinander; die Dielektrizitätskonstante wird zumeist $\epsilon = 1$ gesetzt.

Partielle atomare Punktladungen sind allerdings weder experimentell beobachtbar noch quantenmechanische Observable. Einerseits kann man sie daher als anpaßbare Parameter verstehen und an gemessene Moleküleigenschaften fitten oder anderweitig abschätzen (siehe z. B. Kap. 10.2.5). Andererseits wurden verschiedene Methoden vorgeschlagen, um sie aus Elektronenstrukturrechnungen abzuleiten: Ein Beispiel sind Populationsanalysen wie diejenige nach Mulliken [469]; diese geben jedoch eher die Konstitution einer Verbindung wieder und sind daher für die Charakterisierung von Wechselwirkungen zwischen Molekülen in der Regel ungeeignet. Da das elektrostatische Potential eine wichtige Rolle für die langreichweitigen zwischenmolekularen Wechselwirkungen spielt und zusätzlich eine quantenmechanische Observable darstellt, ist es besonders interessant, die Ladungen daraus abzuleiten. Hierzu existieren eine Reihe von Schemata; der in der vorliegenden Arbeit verwendete Algorithmus wird in Kap. 10.2.4 erläutert. Der größte Nachteil atomarer Punktladungen ist es, daß sie kugelsymmetrische Ladungsverteilungen um jedes Atom erzeugen. Anisotropien lassen sich einführen, indem man weitere Ladungszentren definiert oder auf verteilte Multipolentwicklungen übergeht [407]; diese Verfahren sind jedoch aufwendig.

Bei den hier vorgestellten van der Waals- und elektrostatischen Wechselwirkungen handelt es sich um Paarpotentiale. Für präzisere Studien müßten zudem Drei- und ggf. Vierkörperpotentiale berücksichtigt werden, was rechenzeitintensiv ist. Dies wäre jedoch insbesondere bei den elektrostatischen Wechselwirkungen wichtig, da die Ladungsverteilungen auf den Molekülen häufig durch die Umgebung polarisiert werden. Durch die Parametrisierung an experimentellen Werten enthalten die Paarpotentiale jedoch vielfach bereits implizit solche Mehrkörperwechselwirkungen; man spricht deshalb auch von „effektiven Paarpotentialen“. So werden z. B. in vielen Kraftfeldern für Flüssigkeiten die Dipolmomente höher als die der isolierten Moleküle und näher an den mittleren Dipolmomenten der Flüssigkeiten gewählt, um Polarisierungseffekte zu emulieren.

10.2.4 Charges from electrostatic potentials with grid

Das elektrostatische Potential* an einem Punkt \mathbf{r} ist definiert als erforderliche reversible Arbeit, um eine positive Elementarladung aus unendlicher Entfernung an diese Stelle zu

*Hierbei handelt es sich um ein wirkliches „Potential“ im physikalischen Sinn, nicht um die Abhängigkeit der Energie von den Kernkoordinaten entsprechend der Born-Oppenheimer-Näherung aus Kap. 5.2.1 wie sonst; daher das andere Symbol.

bringen. Es handelt sich um eine exakte Einelektroneneigenschaft, die in atomaren Einheiten als Summe

$$v_{\text{ESP}}^{\text{QM}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathcal{A}=1}^{\mathcal{N}} \frac{Z_{\mathcal{A}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathcal{A}}|} - \int \frac{|\Psi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (10.8)$$

der Anteile von Atomkernen und Elektronen direkt aus der quantenchemischen Wellenfunktion erhalten werden kann [470, 471]. Da das elektrostatische Potential eine kontinuierliche Funktion im Raum ist, die nicht einfach analytisch ausgedrückt werden kann, wird es üblicherweise an diskreten Punkten \mathbf{r}_n um das interessierende Molekül berechnet. Ziel ist es, einen Satz von zumeist an den Atomzentren plazierten partiellen Punktladungen $q_1, q_2, \dots, q_{\mathcal{N}}$ möglichst gut an diese Repräsentation des Potentials zu fitten. So erhaltene Ladungen geben auch andere molekulare Eigenschaften wie das Dipolmoment besser als andere Schemata zur Generierung von Punktladungen wieder [470, 471].

Eine Reihe von Verfahren zur Anpassung von Ladungen an das elektrostatische Potential wurden veröffentlicht (siehe z. B. Ref. 470–474 und darin zitierte Veröffentlichungen). In ihnen wird die Summe der Quadrate $\sum_n [v_{\text{ESP}}^{\text{QM}}(\mathbf{r}_n) - v_{\text{ESP}}^{\text{MM}}(\mathbf{r}_n; q_1, q_2, \dots, q_{\mathcal{N}})]^2$ für die Unterschiede zwischen dem elektrostatischen Potential aus der Wellenfunktion und demjenigen aus der Monopolnäherung für alle berechneten Punkte minimiert (*least squares*-Fit [475]). Das elektrostatische Potential der zu bestimmenden Atomladungen erhält man dabei in atomaren Einheiten als

$$v_{\text{ESP}}^{\text{MM}}(\mathbf{r}; q_1, q_2, \dots, q_{\mathcal{N}}) = \sum_{\mathcal{A}=1}^{\mathcal{N}} \frac{q_{\mathcal{A}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathcal{A}}|}. \quad (10.9)$$

Im Gegensatz zu den langsameren iterativen Prozeduren von Cox und Williams [470] und Singh und Kollman [472] benutzt der *charges from electrostatic potentials with grid* (CHELPG)-Algorithmus von Breneman und Wiberg [473] — wie sein Vorläufer, der CHELP-Algorithmus von Chirlian und Francl [471] — die Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren (siehe auch Kap. 10.3.4). Als Zwangsbedingung soll üblicherweise die Gesamtladung des Moleküls q_{tot} erhalten bleiben, d. h. $\sum_{\mathcal{A}=1}^{\mathcal{N}} q_{\mathcal{A}} - q_{\text{tot}} = 0$, aber auch zusätzliche Constraints wie die Wiedergabe des Dipols bzw. höherer elektrischer Momente oder von Symmetrieeigenschaften sind möglich. Extremwerte gewinnt man durch Differentiation der zugehörigen Lagrange-Funktion, was ein System von $\mathcal{N} + 1$ Gleichungen mit $\mathcal{N} + 1$ Unbekannten ergibt, das mit Standardmatrixmethoden gelöst werden kann.

Abgesehen von der Art und Weise, wie die Summe der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt wird, unterscheiden sich die verschiedenen Algorithmen auch in der Auswahl der Punkte, die für den Fit herangezogen werden. Um möglichst den für die intermolekularen Wechselwirkungen wichtigsten Bereich zu erfassen, aber einen Großteil der Elektronenverteilung zu umschließen, sollten sie knapp außerhalb der van der Waals-Radien der Atome liegen. Im CHELPG-Verfahren wird — ähnlich wie in Ref. 470 — ein kubisches Gitter um das Molekül gebildet, wobei alle Punkte innerhalb des van der Waals- und außerhalb eines bestimmten Radius um jedes Atom gelöscht werden. Diese Methode führt zu größerer Invarianz gegenüber Rotationen des Koordinatensystems und zu „glatteren“ Verläufen

der Ladungen entlang intramolekularer Torsionen als die kugelsymmetrisch um die Atome verteilten Punkte beim CHELP-Algorithmus. Es konnte gezeigt werden, daß CHELP- bzw. CHELPG-Fits an *ab initio*-HF-Rechnungen mit *split-valence double-zeta*-Basissätzen und Polarisationsfunktionen bei optimierten Geometrien sinnvolle Ladungsverteilungen ergeben [471, 473].

10.2.5 Optimized potentials for liquid simulations

Das *optimized potentials for liquid simulations* (OPLS)-Kraftfeld (siehe z. B. Ref. 476–486 und darin zitierte Veröffentlichungen) wurde von Jorgensen *et al.* mit dem Ziel entwickelt, schnell zu berechnende intermolekulare Potentialfunktionen für Flüssigkeitssimulationen zu erhalten, die akurate thermodynamische und strukturelle Daten liefern. Dazu werden die intermolekularen und die intramolekularen nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen um mehr als drei Bindungslängen getrennten Atomen durch Lennard-Jones- und Coulomb-Potentiale entsprechend Gl. 10.5 und 10.7 beschrieben. Es gelten die Kombinationsregeln

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}} \\ \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}.\end{aligned}\tag{10.10}$$

Kohlenstoffatome mit gebundenen Wasserstoffen (CH_n -Gruppen) werden zu auf den C-Atomen zentrierten *united atoms* zusammengefaßt. An Heteroatome oder Aromaten gebundene Wasserstoffe treten explizit auf, wovon aber nur letztere eigene Lennard-Jones-Parameter besitzen. Partialladungen erhalten ausschließlich die funktionellen Gruppen und direkt daran anschließende Kohlenwasserstoffeinheiten sowie aromatische Systeme unter Wahrung der Elektoneutralität. Die Geometrien wurden aus Mikrowellenmessungen übernommen und werden festgehalten. Bindende Wechselwirkungen fehlen bis auf Torsionspotentiale, die als Fourier-Reihe analog Gl. 10.4 beschrieben werden und an bekannte Potentiale gefittet wurden.

Mit diesen Potentialen führten Jorgensen *et al.* Serien von MC-Simulationen durch, bei denen die Parameter schrittweise insbesondere an thermodynamische Meßergebnisse für Molvolumina, Dichten, Verdampfungswärmen, Wärmekapazitäten, thermische Ausdehnungskoeffizienten und isotherme Kompressibilitäten der reinen Flüssigkeiten angepaßt wurden. Weiterhin untersuchte man Eigenschaften wie Energieverteilungen, Paarverteilungsfunktionen, Konformationsgleichgewichte und Wasserstoffbrückenbildung, für die nicht immer experimentelle Werte vorlagen. In einigen Fällen wurden auch Cluster und Lösungen in anderen Lösungsmitteln — etwa Wasser — betrachtet, um z. B. Strukturen und freie Solvations- bzw. Hydratationsenergien zu analysieren sowie mit Messungen und genaueren Rechnungen vergleichen zu können. Dazu ging man beginnend mit Methan schrittweise auf größere und komplexere Moleküle über, wobei Parameter bereits optimierter Atomtypen unverändert übernommen wurden. Die erhaltenen Parametrisierungen wurden auch für Verbindungen außerhalb des Trainingssets getestet. Inzwischen liegen Parametersätze für eine große Anzahl von Substanzklassen, u. a. für Wasser [476], Kohlenwasserstoffe [477], Alkohole [478], MeCN [480], Aromaten [483, 485, 486], viele weitere

organische Lösungsmittel und Ionen [481, 482] sowie Proteine [479] und Nukleotidbasen [484], vor. Dabei gingen Jorgensen *et al.* immer mehr von einem *united atom*- auf ein *all atom*-Kraftfeld über.

10.2.6 Langreichweitige Wechselwirkungen

In der vorliegenden Arbeit soll eine flüssige Lösung studiert werden. Wie in Kap. 9.1 diskutiert, ist die Simulation von 10^{23} Teilchen praktisch jedoch nicht möglich. Andererseits sind die berechenbaren supermolekularen Systeme von mehreren hundert Molekülen zu klein, um Eigenschaften des Flüssigkeitsbulks wiederzugeben; Randeffekte würden überwiegen und Partikel könnten „verdampfen“. Man behilft sich, indem man sog. „periodische Randbedingungen“ einführt, die in Abb. 10.1 schematisch für den zweidimensionalen Fall dargestellt sind: Eine zentrale Box mit dem zu simulierenden System wird von allen Seiten her mit ihren Kopien umgeben. Betrachtet wird nur die mittlere Box; sobald ein Teilchen aus ihr herausdriftet, tritt von der gegenüberliegenden Seite seine Kopie wieder in das System ein, so daß die Gesamtteilchenzahl N konstant bleibt. Dies läßt sich algorithmisch sehr leicht lösen. Auch eine solche Anordnung darf allerdings nicht zu klein sein, da sonst die

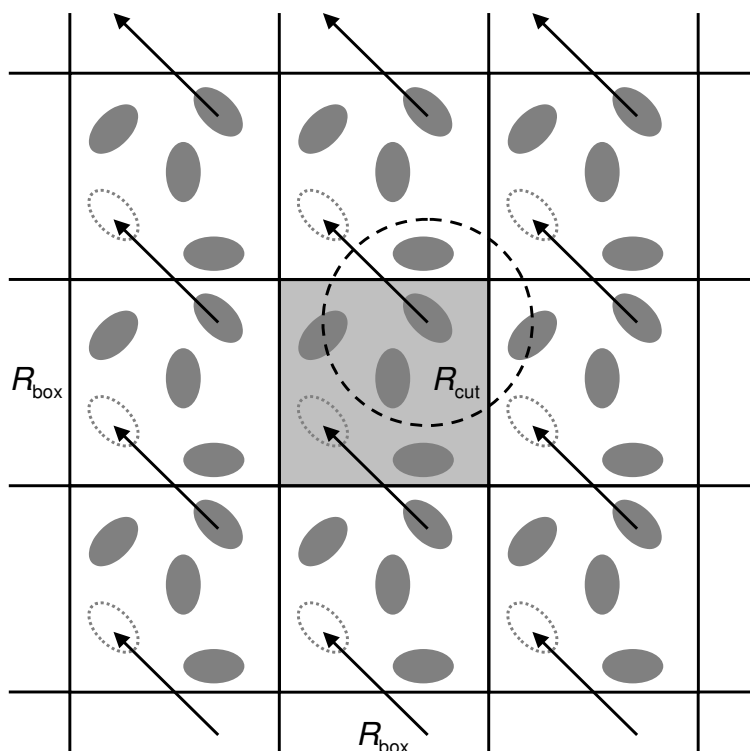


Abb. 10.1: Schematische Darstellung periodischer Randbedingungen für ein zweidimensionales System. Zentrale Simulationsbox grau unterlegt und *minimum image convention* bzw. Cutoffradius als gestrichelter Kreis.

periodische Symmetrie überhandnehmen und die Lösung z. B. „gefrieren“ würde. Über die Box hinausgehende langreichweitige Effekte können nicht mikroskopisch simuliert werden; die Wechselwirkungen werden aber üblicherweise dahingehend korrigiert (s. u.).

Es gibt eine Reihe unterschiedlicher periodischer Randbedingungen*, so daß man die Ausdehnungen des Systems den Erfordernissen anpassen kann. Die einfachsten und auch hier eingesetzten sind kubisch und beruhen auf einem Würfel mit der Kantenlänge R_{box} . Aus Konsistenzgründen führt man bei periodischen Randbedingungen die sog. „*minimum image convention*“ (siehe Abb. 10.1) ein: Die Partikel in der zentralen Box wechselwirken nur mit der jeweils nächstliegenden Kopie aller anderen Partikel. Damit ein Teilchen nicht sich selbst oder die übrigen doppelt sieht und künstliche Korrelationen entstehen, geht dies mit einem Cutoff der nichtbindenden Wechselwirkungen bei maximal der halben Boxlänge $R_{\text{cut}} \leq R_{\text{box}}/2$ einher. Dieser kann sowohl atom- als auch gruppen- oder molekülweise definiert werden. Letzteres hat insbesondere bei den elektrostatischen Wechselwirkungen den Vorteil, daß die Trunkierung von insgesamt neutralen Gruppen nicht zu so großen Unstetigkeiten führt wie die von einzelnen geladenen Atomen.

Für die kurzreichweitigen — weil proportional zu r_{ij}^{-6} verlaufenden — van der Waals-Potentiale (siehe Gl. 10.5) ist ein Cutoff in der Regel unproblematisch; gelegentlich wird er durch eine Verschiebung (*shift*) oder ein langsames Ausschalten (*switch*) der Funktion noch weiter abgemildert. Die vernachlässigten Anteile werden häufig auf Basis einer Gleichverteilung der Atome bei großen Abständen abgeschätzt und zusätzlich addiert. Im Gegensatz dazu besitzen die langreichweitigen — weil nur mit r_{ij}^{-1} abfallenden — Coulomb-Potentiale (siehe Gl. 10.7) beim Cutoff zumeist noch signifikant von null verschiedene Werte, die berücksichtigt werden müssen. Man hat dazu verschiedene Methoden vorgeschlagen; in der vorliegenden Arbeit wurden zwei der wichtigsten, bei den MD-Simulationen mit dem MDMPOL-Programm [487] die Ewald-Summe, bei denen mit DL_POLY [488] ein Reaktionsfeld, angewendet.

Die Ewald-Summe [489] ist eine Technik, um elektrostatische Wechselwirkungen in periodischen Systemen zu berechnen. Man betrachtet alle Coulomb-Wechselwirkungen der Atome in der zentralen und den sie umgebenden, um den Gittervektor \mathbf{n} — dessen Komponenten Vielfache der Boxlänge sind — verschobenen Boxen; das System muß neutral sein. Normalerweise konvergiert eine solche Reihe schlecht; deshalb verteilt man sie auf zwei Entwicklungen. Dazu wird jede Partialladung durch eine entgegengesetzt geladene sphärische Gauß-Ladungswolke am selben Punkt aus entfernter Sicht effektiv neutralisiert; ihre Weite wird durch den Parameter α bestimmt. Die gemeinsame Summe der Wechselwirkungen ist nun kurzreichweitig und konvergiert schnell; man bezeichnet dies als den Anteil im realen Raum. Um die Effekte des ersten Satzes von Gauß-Verteilungen wieder rückgängig zu machen, wird ein zweiter Satz addiert, der die gleiche Ladung und wiederum die gleichen Positionen wie die ursprünglichen Atome hat. Dessen Potential erhält man aus der Poisson-Gleichung und löst es als Fourier-Reihe im reziproken Raum mit dem reziproken Gittervektor $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/R_{\text{box}}^2$. Schließlich muß noch ein Selbstwechselwirkungsterm

*Realisierbar ist dies mit allen symmetrischen dreidimensionalen Körpern, durch die sich der Raum komplett ausfüllen läßt.

abgezogen werden, der die Gauß-Funktionen im realen Raum betrifft. Damit ergibt sich insgesamt

$$\begin{aligned}
U_{\text{elstat}} = & \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \\
& + \frac{1}{2\pi R_{\text{box}}^3} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi^2}{k^2} \exp\left(\frac{-k^2}{4\alpha^2}\right) \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij}) \\
& - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0};
\end{aligned} \tag{10.11}$$

der Strich am ersten Summenzeichen gibt an, daß für $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ $i = j$ nicht mitgezählt wird. $\text{erfc}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_x^\infty \exp(-x'^2) dx'$ ist die komplementäre Fehlerfunktion. Es können noch ein Oberflächenterm, wenn die Dielektrizitätskonstante des die berücksichtigten Boxen umgebenden Mediums nicht unendlich ist, oder weitere Modifikationen, wenn intramolekulare Coulomb-Wechselwirkungen zwischen gebundenen Atomen ausgeschlossen wurden, hinzukommen. Hier wurde die Version für eine kubische Simulationsbox angegeben; das Verfahren ist aber prinzipiell auf alle Arten von periodischen Systemen anwendbar. Als adjustierbare Parameter müssen nur α und der maximale \mathbf{k} -Vektor — entweder nach Erfahrungswerten oder bis Konvergenz erreicht ist — gewählt werden. Die Ewald-Summe stellt die genaueste Methode dar, um die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen abzuschätzen. Allerdings ist sie sehr aufwendig zu berechnen und verstärkt manchmal die Artefakte der periodischen Randbedingungen.

Alternative Verfahren sind die Reaktionsfeldmethoden (siehe auch Kap. 9.2.1). Bei diesen wird jedes Teilchen von einer Hohlkugel mit dem Radius des Cutoffs R_{cut} umgeben; innerhalb dieser werden die Coulomb-Wechselwirkungen explizit ermittelt und außerhalb das System als dielektrisches Kontinuum behandelt. Tritt im sphärischen Hohlraum ein Netto-Dipol auf, polarisiert dieser das umgebende Kontinuum, das dann wiederum mit dem System wechselwirkt. Für die konkrete Berechnung des Reaktionsfeldes gibt es verschiedene Varianten; hier wurde die Implementierung von Neumann [490] eingesetzt: Diese nähert die molekularen Dipole durch Punktladungsverteilungen an, was exakt gilt, wenn die Moleküle elektrisch neutral sind und einen molekülbezogenen Cutoff benutzen. Man erhält

$$U_{\text{elstat}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_{ij}} + \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon - 1} \frac{r_{ij}^2}{R_{\text{cut}}^3} - \frac{1}{R_{\text{cut}}} \left(1 + \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon - 1} \right) \right]. \tag{10.12}$$

Der letzte Term entspricht dem Potential am Cutoff; er wird abgezogen — was einem Shift entspricht — da sonst der „Sprung“ der Funktion zu großen Fluktuationen der Coulomb-Energie führt. Reaktionsfeldmethoden für die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen haben den Vorteil, daß sie konzeptionell einfach, leicht zu implementieren und effizient zu berechnen sind. Allerdings nähern sie die Flüssigkeit außerhalb des Cutoffs als dielektrisches Kontinuum an und benötigen von vornherein einen Wert für dessen Dielektrizitätskonstante ϵ .

10.3 Molekulardynamik

10.3.1 Statistische Mechanik

Das Verhalten eines klassischen Systems wird durch die Hamilton-Funktion

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = U(\mathbf{r}^N) + K(\mathbf{p}^N) \quad (10.13)$$

als Summe von potentieller Energie U und kinetischer Energie K in Abhängigkeit von den Orten \mathbf{r}^N und Impulsen \mathbf{p}^N aller N Teilchen beschrieben. Jeder Zustand bzw. jede Konfiguration des Systems ist durch einen bestimmten Satz $\{\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\}$ charakterisiert; man kann ihn sich als Punkt im sog. „Phasenraum“ aller möglichen Zusammensetzungen von \mathbf{r}^N und \mathbf{p}^N vorstellen.

Zur Messung thermodynamischer Größen ist man üblicherweise nicht an einem einzelnen, zufällig auftretenden „Mikrozustand“ des Systems interessiert, sondern an seinem „Makrozustand“, an dem alle Mikrozustände mit ihren zugehörigen Wahrscheinlichkeiten beteiligt sind. Um diesen zu erfassen, wird der Begriff des „Ensembles“ eingeführt: Darunter versteht man eine Ansammlung ausreichend vieler Wiederholungen* des Systems, die gleichzeitig alle erreichbaren Mikrozustände in der ihrer Wahrscheinlichkeit entsprechenden Anzahl wiedergeben. Je nach der Art der Randbedingungen — abgeschlossen, geschlossen oder offen — unterscheidet man zwischen einem mikrokanonischen Ensemble mit konstanter Teilchenzahl, Volumen und Energie (NVE), einem kanonischen Ensemble mit konstanter Teilchenzahl, Volumen und Temperatur (NVT), einem isotherm-isobaren Ensemble mit konstanter Teilchenzahl, Druck und Temperatur (NPT) sowie einem großkanonischen Ensemble mit konstantem chemischen Potential, Volumen und Temperatur (μPT). Diesen sind charakteristische thermodynamische Funktionen zugeordnet, die die physikalische Situation — z. B. bei Minimal- oder Maximalwerten ein Gleichgewicht — beschreiben. So gehört zum mikrokanonischen Ensemble die Entropie $S(N, V, E)$, zum kanonischen Ensemble die Helmholtzsche freie Energie $F(N, V, T)$, zum isotherm-isobaren Ensemble die Gibbsche freie Enthalpie $G(N, P, T)$ und zum großkanonischen Ensemble die Massieu'sche Funktion $J(\mu, V, T)$. Die Ensembles erfassen jeweils den Teil des Phasenraums, der ihren Randbedingungen entspricht; im Grenzfall unendlich großer Systeme liefern sie jedoch äquivalente Ergebnisse.

Zur Bestimmung des thermodynamischen Mittelwertes einer Größe $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ bildet man das sog. „Ensemblemittel“ bzw. den Erwartungswert

$$\langle A \rangle_{\text{ens}} = \iint A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (10.14)$$

$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ ist die sog. „Phasendichte“, die die Wahrscheinlichkeit des Mikrozustands $\{\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\}$ angibt. Im kanonischen Ensemble[†] entspricht diese z. B. der bekannten

*Dies ist nicht mit den periodischen Randbedingungen aus Kap. 10.2.6 zu verwechseln.

†Dieses wird aufgrund seiner einfachen Ausdrücke im folgenden mehrfach als Beispiel benutzt.

Boltzmann-Verteilung

$$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{\exp[-H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)/k_B T]}{Q_{NVT}}; \quad (10.15)$$

Q_{NVT} ist die zugehörige Zustandssumme

$$Q_{NVT} = \sum_{\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N} \exp[-H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)/k_B T] \quad (10.16)$$

bzw. in quasi-klassischer Näherung für eine Ansammlung identischer Teilchen

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \iint \exp[-H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)/k_B T] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (10.17)$$

In der Regel liegt jedoch kein Ensemble vor, sondern nur ein einzelnes System, das man über die Zeit t_{\max} beobachtet. Den wahren Wert einer thermodynamischen Größe erhält man im Grenzfall unendlich langer Meßzeit als sog. „Zeitmittel“

$$\langle A \rangle_{\text{time}} = \lim_{t_{\max} \rightarrow \infty} \int_{t=0}^{t_{\max}} A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) dt. \quad (10.18)$$

Es ist anzunehmen, daß das System durch seine permanenten Schwankungen (siehe Kap. 10.3.10) ebenfalls alle Mikrozustände entsprechend ihrer relativen Wahrscheinlichkeit annimmt und den Makrozustand richtig wiedergibt. Dadurch gelangt man zur Ergodenhypothese

$$\langle A \rangle_{\text{time}} = \langle A \rangle_{\text{ens}}, \quad (10.19)$$

die die statistische Grundlage der MD-Simulationen (für einen Überblick siehe z. B. Ref. 491 und darin zitierte Veröffentlichungen) ist. Sie gilt nur, wenn sich das System in einem stationären Zustand, z. B. im Gleichgewicht, befindet und der gesamte Phasenraum in der Zeit angemessen abgedeckt wird, also z. B. nicht bestimmte Bereiche durch hohe Barrieren abgetrennt sind; ein solches System nennt man ergodisch.

Weder bei Experimenten noch bei Computersimulationen kann man indes eine Größe kontinuierlich und für unendlich lange Zeit verfolgen. Stattdessen bestimmt man das sog. „Meßmittel“

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M A(\mathbf{r}_m^N, \mathbf{p}_m^N) \quad (10.20)$$

über M Zeitschritte Δt . Die daraus erhältliche Abfolge $\{\mathbf{r}_1^N, \mathbf{p}_1^N\}, \{\mathbf{r}_2^N, \mathbf{p}_2^N\}, \dots, \{\mathbf{r}_M^N, \mathbf{p}_M^N\}$ von Mikrozuständen bezeichnet man als „Trajektorie“. Für unendlich viele und unendlich kleine Zeitschritte geht das Meßmittel in das Zeitmittel über; in der Praxis versucht man diesem durch ausreichend lange Meß- bzw. Simulationszeiten und möglichst kurze Beobachtungsintervalle nachzukommen.

10.3.2 Bewegungsgleichungen

Klassische MD-Simulationen erzeugen die Trajektorie deterministisch durch numerische* Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen. Aus dem zweiten Newtonschen Axiom, dem Aktionsgesetz, resultiert die Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i = m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (10.21)$$

in der Zeit t für die Kraft \mathbf{F}_i , Masse m_i , Beschleunigung \mathbf{a}_i , Geschwindigkeit \mathbf{v}_i und den Ort \mathbf{r}_i des Teilchens i ; die Beschleunigungen erhält man also über $\mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i/m_i$. Die Kraft ist wiederum als negative erste Ableitung

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}^N) \quad (10.22)$$

des Potentials aus Gl. 10.1 nach den Ortskoordinaten gegeben. Sie läßt sich leicht analytisch berechnen, denn es gilt

$$\mathbf{F}_{ij} = -\frac{dV(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad \text{und} \quad \mathbf{F}_i = \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{ij}. \quad (10.23)$$

Aus dem dritten Newtonschen Axiom, dem Wechselwirkungsgesetz, folgt zudem für die Kräfte zwischen zwei Körpern $\mathbf{F}_{ji} = -\mathbf{F}_{ij}$.

Zur Integration der Bewegungsgleichungen für kontinuierliche Potentiale zerlegt man die Zeitentwicklung des Systems in kleine Schritte Δt (siehe Kap. 10.3.1); man spricht deshalb auch von *finite difference*-Integrationsmethoden. Dann entwickelt man die Orte, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen des Teilchens i zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ in Taylor-Reihen

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \mathbf{a}_i(t) + \dots \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \Delta t \mathbf{a}_i(t) + \dots \\ \mathbf{a}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{a}_i(t) + \dots \end{aligned} \quad (10.24)$$

um ihre Werte zum Zeitpunkt t . Nach geeigneter Trunkierung und Kombination dieser Gleichungen läßt sich eine Reihe verschiedener Integrationsalgorithmen generieren, z. B. die Verlet- und *velocity*-Verlet-Verfahren. In der vorliegenden Arbeit wurde der *leap frog*-Algorithmus [492] benutzt; sein Name stammt daher, daß die Geschwindigkeiten immer zu einer einen halben Zeitschritt zurückliegenden Zeit berechnet werden. Sein Integrationschema lautet

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \Delta t \mathbf{a}_i(t) \\ \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t). \end{aligned} \quad (10.25)$$

*Eine analytische Lösung ist für ein System aus mehreren hundert Partikeln nicht möglich.

Die zur Berechnung einiger Eigenschaften wie den kinetischen Energien und Temperaturen benötigten laufenden Geschwindigkeiten erhält man als Mittelwerte

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2} \left[\mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) \right]. \quad (10.26)$$

Eine andere Variante sind die *predictor corrector*-Integrationsmethoden, z. B. die Algorithmen von Gear und Rahman, die einen Vergleich der vorhergesagten und berechneten Beschleunigungen zur nachträglichen Korrektur der Orte, Geschwindigkeiten usw. benutzen.

Der Zeitschritt muß groß genug gewählt werden, um eine ausreichende Fortentwicklung zu ermöglichen und so die Rechenzeit zu begrenzen, und klein genug, um die schnellsten Bewegungen im System zu erfassen und so trotz der numerischen Integration eine stabile Trajektorie zu gewährleisten. Letzteres und die generelle Genauigkeit eines Algorithmus kann man feststellen, indem man die Gültigkeit der Eigenschaften der Newtonschen Bewegungsgleichungen — Energieerhaltung, Impulserhaltung, Drehimpulserhaltung und Zeitreversibilität — überprüft.

10.3.3 Starre Körper

Die im vorhergehenden Kapitel besprochenen Bewegungsgleichungen gelten zunächst für die Translation einzelner Atome. Hat man es stattdessen mit einem ausgedehnten starren Körper zu tun, müssen zusätzlich zur Translation des Massenmittelpunktes* die Bewegungsgleichungen

$$\mathbf{T}_p = \frac{d(\mathbf{I}_p \boldsymbol{\omega}_p)}{dt} \quad (10.27)$$

für die Rotation um ihn herum integriert werden. Dabei ist

$$\mathbf{T}_p = \sum_{\mathcal{A}=1}^{\mathcal{N}} \mathbf{R}_{\mathcal{A}}^{\text{com}} \times \mathbf{F}_{\mathcal{A}} \quad (10.28)$$

das Drehmoment, \mathbf{I}_p der Trägheitstensor und $\boldsymbol{\omega}_p$ die Winkelgeschwindigkeit für den starren Körper p mit den Wechselwirkungszentren \mathcal{A} in den Positionen $\mathbf{R}_{\mathcal{A}}^{\text{com}}$ vom Massenmittelpunkt (siehe Kap. 5.5.3).

Diese sind am einfachsten zu lösen, wenn man vom raumfixierten auf ein körperfixiertes[†] Koordinatensystem übergeht, in dem der Trägheitstensor diagonal wird. Im Prinzip ließe sich dies mit Hilfe der Euler-Winkel realisieren, die jedoch zu Singularitäten führen.

*Die Indices i, j, k, l, \dots sind dann entsprechend Kap. 10.1 durch p, q, r, s, \dots zu ersetzen.

[†]Dieses wird im folgenden durch Dächer auf den entsprechenden Größen gekennzeichnet.

Stattdessen verwendet man sog. „Quaternionen“* \mathbf{q}_p , die über

$$\begin{aligned} q_0 &= \cos \frac{1}{2} \vartheta \cos \frac{1}{2} (\phi + \psi) \\ q_1 &= \sin \frac{1}{2} \vartheta \cos \frac{1}{2} (\phi - \psi) \\ q_2 &= \sin \frac{1}{2} \vartheta \sin \frac{1}{2} (\phi - \psi) \\ q_3 &= \cos \frac{1}{2} \vartheta \sin \frac{1}{2} (\phi + \psi) \end{aligned} \quad (10.29)$$

mit den Euler-Winkeln ϕ , ϑ und ψ zusammenhängen; außerdem sollen sie normiert sein. Mit den Quaternionen lautet die Rotationsmatrix für die Transformation vom raumfixierten auf das körperfixierte Koordinatensystem

$$\mathbf{R}_p = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix}. \quad (10.30)$$

Sie erfüllen die Bewegungsgleichungen

$$\frac{d\mathbf{q}_p}{dt} = \mathbf{Q}_p \hat{\boldsymbol{\omega}}'_p \quad (10.31)$$

mit

$$\mathbf{Q}_p = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \hat{\boldsymbol{\omega}}'_p = \begin{pmatrix} 0 \\ \boldsymbol{\omega}_p \end{pmatrix}. \quad (10.32)$$

Die zwei in der vorliegenden Arbeit eingesetzten MD-Programme benutzen unterschiedliche Algorithmen zur Integration der Bewegungsgleichungen Gl. 10.27 und 10.31, die jedoch beide mit dem *leap frog*-Schema für die Translation Gl. 10.25 verwandt sind. MDMPOL [487] folgt Ref. 493 und berechnet

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_p(t + \frac{1}{2}\Delta t) &= \mathbf{J}_p(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \mathbf{T}_p(t) \\ \hat{\mathbf{J}}_p(t + \frac{1}{2}\Delta t) &= \mathbf{R}_p(t + \frac{1}{2}\Delta t) \mathbf{J}_p(t + \frac{1}{2}\Delta t) \\ \hat{\boldsymbol{\omega}}_p(t + \frac{1}{2}\Delta t) &= \hat{\mathbf{I}}_p^{-1} \hat{\mathbf{J}}_p(t + \frac{1}{2}\Delta t) \\ \mathbf{q}_p(t + \Delta t) &= \mathbf{q}_p(t) + \Delta t \mathbf{Q}_p(t + \frac{1}{2}\Delta t) \hat{\boldsymbol{\omega}}'_p(t + \frac{1}{2}\Delta t) \end{aligned} \quad (10.33)$$

mit $\mathbf{J}_p = \mathbf{I}_p \boldsymbol{\omega}_p$. Die $\mathbf{q}_p(t + \frac{1}{2}\Delta t)$ für $\mathbf{R}_p(t + \frac{1}{2}\Delta t)$ und $\mathbf{Q}_p(t + \frac{1}{2}\Delta t)$ stammen aus einem ähnlich aufgebauten Hilfspart, in dem nur bis zum jeweils halben Zeitschritt integriert wird.

*Die exakte Definition der Quaternionen unterscheidet sich etwas zwischen MDMPOL [465, 487] und DL_POLY [467, 488]. Auf die Indizierung der einzelnen Quaternionen und Euler-Winkel mit p, q, r, s, \dots wird verzichtet.

DL-POLY [488] beruht hingegen auf *Fincham's implicit quaternion algorithm* (FIQA) [494] und folgt dem Schema

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{T}}_p(t) &= \mathbf{R}_p(t)\mathbf{T}_p(t) + \boldsymbol{\zeta}_p(t) \\ \hat{\boldsymbol{\omega}}_p(t + \frac{1}{2}\Delta t) &= \hat{\boldsymbol{\omega}}_p(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \hat{\mathbf{T}}_p^{-1} \hat{\mathbf{T}}_p(t) \\ \mathbf{q}_p(t + \Delta t) &= \mathbf{q}_p(t) + \frac{1}{2}\Delta t [\mathbf{Q}_p(t)\hat{\boldsymbol{\omega}}'_p(t) + \mathbf{Q}_p(t + \Delta t)\hat{\boldsymbol{\omega}}'_p(t + \Delta t)]\end{aligned}\quad (10.34)$$

mit dem Zentrifugalterm $\zeta_x = (\hat{I}_{yy} - \hat{I}_{zz})\hat{\omega}_y\hat{\omega}_z$ usw. Da die erste und die letzte Gleichung Größen enthalten, die erst im laufenden Zeitschritt bestimmt werden, müssen sie iterativ gelöst werden. Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Algorithmen ist, daß in Gl. 10.33 noch ein Teil der Integration im raumfixierten Koordinatensystem durchgeführt wird, während sie in Gl. 10.34 vollständig im körperfixierten Koordinatensystem erfolgt.

10.3.4 Constraints

Neben der Behandlung von ganzen Molekülen oder Molekülteilen als starre Körper stellt die Einführung von Constraints eine andere Möglichkeit dar, um Bindungslängen konstant zu halten. In MD-Simulationen wird dies zumeist mit dem SHAKE-Algorithmus* von Ryckaert *et al.* [495] umgesetzt. Dazu gibt man für den Verbindungsvektor $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ zweier Atome i und j die Zwangsbedingung

$$r_{ij}^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad (10.35)$$

vor; d_{ij} ist die einzuhaltende Distanz zwischen beiden. Dies erzeugt entsprechend den Lagrange-Gleichungen erster Art auf Atom i eine zusätzliche Zwangskraft

$$\mathbf{G}_i = \gamma_{ij}\mathbf{r}_{ij} \quad (10.36)$$

mit dem unbekanntem Proportionalitätsfaktor γ_{ij} ; nach dem dritten Newtonschen Axiom ist $\mathbf{G}_j = -\mathbf{G}_i$. Man erhält als neue Bewegungsgleichung

$$m_i\mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i + \mathbf{G}_i \quad (10.37)$$

sowie eine analoge Gleichung für Atom j .

Im SHAKE-Algorithmus wird ihre Integration auf zwei Schritte verteilt: Zunächst führt man die *leap frog*-Integration ohne Zwangsbedingung durch und erhält nach Gl. 10.25

$$\begin{aligned}\mathbf{r}'_i(t + \Delta t) &= 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t^2\mathbf{F}_i(t)/m_i \\ \mathbf{r}'_j(t + \Delta t) &= 2\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(t - \Delta t) + \Delta t^2\mathbf{F}_j(t)/m_j.\end{aligned}\quad (10.38)$$

Die erzeugten intermediären Positionen werden daraufhin zu

$$\begin{aligned}\mathbf{r}''_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}'_i(t + \Delta t) + \Delta t^2\gamma_{ij}\mathbf{r}_{ij}(t)/m_i \\ \mathbf{r}''_j(t + \Delta t) &= \mathbf{r}'_j(t + \Delta t) - \Delta t^2\gamma_{ij}\mathbf{r}_{ij}(t)/m_j\end{aligned}\quad (10.39)$$

*Dieser wurde ursprünglich für die Verlet-Integrationsmethode entwickelt.

korrigiert. Für diese Endpositionen muß wiederum die Zwangsbedingung

$$r_{ij}'^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad (10.40)$$

gelten, die zu Beginn erfüllt war. Durch Einsetzen von Gl. 10.39 gelangt man zur quadratischen Gleichung

$$r_{ij}'^2 + 2\Delta t^2 \gamma_{ij} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}' / \mu_{ij} + \Delta t^4 \gamma_{ij}^2 r_{ij}^2 / \mu_{ij}^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad (10.41)$$

mit der reduzierten Masse $\mu_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j)$. Für genügend kleine Zeitschritte kann man den vorletzten Term vernachlässigen und erhält

$$\gamma_{ij} \approx \frac{\mu_{ij} (d_{ij}^2 - r_{ij}'^2)}{2\Delta t^2 \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}'}. \quad (10.42)$$

Diese Anpassungsformel gilt nur approximativ; außerdem können bei ihrer sukzessiven Anwendung in komplexen Systemen von Constraints, durch die mehr als zwei Atome verbunden sind, zunächst korrigierte Bindungen später wieder zerstört werden. Deshalb ist der SHAKE-Algorithmus nur iterativ lösbar.

Beziehen die Constraints nicht nur Atome, sondern auch starre Körper mit ein (*linked rigid bodies*), verändern sich entsprechend Gl. 10.37 nicht nur die Kräfte auf den Massenzentrum; es kommen gemäß Gl. 10.28 auch zusätzliche Drehmomente hinzu, wobei man beide erst nach Integration der normalen Bewegungsgleichungen kennt. Dies verlangt eine Erweiterung des Algorithmus auf die Quaternionengleichungen aus Kap. 10.3.3, der unter dem Namen QSHAKE [467] in DL_POLY implementiert ist.

10.3.5 Thermostat und Barostat

Wendet man den *leap frog*-Algorithmus in seiner in Gl. 10.25 angegebenen Form — ggf. unter Einbeziehung der Integrationsschemata für starre Körper aus Kap. 10.3.3 — an, so beschreibt er ein mikrokanonisches *NVE*-Ensemble. Die Erhaltungsgröße in einem solchen System ist die Gesamtenergie

$$H_{NVE} = U(t) + K(t) \quad (10.43)$$

als Summe aus potentieller und kinetischer Energie zu jedem Zeitpunkt t . Häufig ist es jedoch wünschenswert, die Simulationen in einem anderen Ensemble* durchzuführen, z. B. weil dieses die experimentellen Bedingungen besser wiedergibt oder man die Abhängigkeit von Temperatur und Druck untersuchen will. Von Interesse sind also üblicherweise das kanonische *NVT*- und das isotherm-isobare *NPT*-Ensemble. Dazu muß das System an ein Wärmebad angekoppelt oder die Boxgröße bzw. -form geändert werden; man spricht deshalb von Thermostaten und Barostaten. Diese verändern die Bewegungsgleichungen

*Prinzipiell ist es auch möglich, die erhaltenen thermodynamischen Größen von einem Ensemble in ein anderes zu konvertieren; dies gilt streng jedoch nur im Limit eines unendlich großen Systems.

und damit den Integrationsalgorithmus. Dazu wurde eine Reihe von Verfahren entwickelt: Zu den bekanntesten gehören sicher die Algorithmen von Berendsen *et al.* [496], die im Prinzip über eine Reskalierung der entsprechenden Systemgrößen funktionieren. Diese erzeugen jedoch keine wirklichen kanonischen bzw. isotherm-isobaren Trajektorien. Möglich ist dies jedoch mit den Methoden von Nosé und Hoover [497, 498], die das Bad als weiteren Freiheitsgrad in das System integrieren.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die *NPT*-Variante des Hoover-Algorithmus von Melchionna *et al.* [499] eingesetzt. Diese bezieht einen Nosé-Hoover-Thermostaten und einen Barostaten in gleichem Sinn in die Bewegungsgleichungen ein. Vorgegeben werden die äußere Temperatur T_{ext} und der Druck P_{ext} sowie die entsprechenden Zeitkonstanten τ_T und τ_P für das Abklingen ihrer Fluktuationen. Hier wurden nur isotrope Veränderungen der Simulationsbox zugelassen. Damit lauten die Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned}
\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} &= \mathbf{v}_i(t) + \eta(t) [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{R}_{\text{com}}] \\
\frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} &= \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} - [\chi(t) + \eta(t)] \mathbf{v}_i(t) \\
\frac{d\chi(t)}{dt} &= \frac{1}{\tau_T^2} \left(\frac{T}{T_{\text{ext}}} - 1 \right) \\
\frac{d\eta(t)}{dt} &= \frac{1}{Nk_B T_{\text{ext}} \tau_P^2} V(t) (P - P_{\text{ext}}) \\
\frac{dV(t)}{dt} &= 3\eta(t)V(t).
\end{aligned} \tag{10.44}$$

Neben bereits bekannten Größen treten hier die Reibungskoeffizienten χ und η für Thermostat und Barostat sowie Massenmittelpunkt \mathbf{R}_{com} und Volumen* V des Systems auf; T und P sind die laufend berechneten Temperatur- und Druckwerte (siehe Kap. 10.3.7).

Die Bewegungsgleichungen werden mit Hilfe des *leap frog*-artigen Schemas

$$\begin{aligned}
\chi(t + \frac{1}{2}\Delta t) &= \chi(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\Delta t}{\tau_T^2} \left(\frac{T}{T_{\text{ext}}} - 1 \right) \\
\eta(t + \frac{1}{2}\Delta t) &= \eta(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\Delta t}{Nk_B T_{\text{ext}} \tau_P^2} V(t) (P - P_{\text{ext}}) \\
\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) &= \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \left\{ \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} - [\chi(t) + \eta(t)] \mathbf{v}_i(t) \right\} \\
\mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \left\{ \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \eta(t + \frac{1}{2}\Delta t) [\mathbf{r}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) - \mathbf{R}_{\text{com}}] \right\} \\
V(t + \Delta t) &= V(t) \exp [3\Delta t \eta(t + \frac{1}{2}\Delta t)]
\end{aligned} \tag{10.45}$$

integriert; zusätzlich bei halben oder vollen Zeitschritten benötigte Werte erhält man durch Interpolation analog Gl. 10.26. χ und η werden analog zu den Geschwindigkeiten behandelt und bei halben Zeitschritten berechnet, da sie die Dimension einer inversen Zeit haben.

*Druck und Volumen sind entsprechend der idealen Gasgleichung gekoppelt.

Zusätzliche Veränderungen der Boxform kann man erreichen, wenn man η als Tensor ansetzt.

Da die \mathbf{v}_i und \mathbf{r}_i bereits für die Ermittlung von T und P erforderlich sind, kann dieser Algorithmus nur iterativ gelöst werden. In jedem Iterationsschritt ändert sich die Boxgröße, so daß auch der SHAKE-Prozeß aus Kap. 10.3.4 jedesmal neu aufgerufen werden muß. Das Verfahren kann leicht um die Bewegungsgleichungen für starre Körper aus Kap. 10.3.3 erweitert werden. Der Thermostat wird dabei an translatorische und rotatorische, der Barostat nur an die translatorischen Freiheitsgrade angekoppelt.

Die Erhaltungsgröße des Hoover-Algorithmus ist bis auf eine Konstante die Gibbssche freie Enthalpie des Systems

$$H_{NPT} = U(t) + K(t) + f k_B T_{\text{ext}} \left[\frac{\tau_T^2 \chi^2(t)}{2} + \int_0^t \chi(t') dt' \right] + P_{\text{ext}} V(t) + \frac{3N k_B T_{\text{ext}} \tau_P^2 \eta^2(t)}{2} \quad (10.46)$$

mit f als der Anzahl der Freiheitsgrade des Systems. So entspricht etwa $f = 3N$ einem System ohne Constraints und $3N - 3$ einem z. B. periodischen System ohne Gesamtimpuls; die Anzahl der Constraints ist abzuziehen.

10.3.6 Praktische Aspekte

Zur praktischen Durchführung der MD-Simulation einer Flüssigkeit oder Lösung muß zunächst eine Startkonfiguration in der periodischen Box erzeugt werden: Falls bekannt, kann man von einer experimentellen Struktur, etwa aus Röntgenbeugung oder Kernresonanz, ausgehen. Meistens verteilt man jedoch die Moleküle mit einheitlicher oder zufälliger Orientierung auf ein kristallographisches, z. B. *face-centred cubic* Gitter. Gelöste Partikel lassen sich auch mit Teilen zuvor generierter Solvensboxen oder durch Modelling bzw. unter bestimmten Bedingungen zufällig platzierten Lösungsmittelmolekülen umgeben. Häufig ist es sinnvoll, das System zusätzlich energiezu minimieren (siehe Kap. 5.5.2), um zu Instabilitäten führende hochenergetische Wechselwirkungen („*hot spots*“) zu entfernen.

Anschließend werden den Teilchen der gewünschten Temperatur entsprechende Geschwindigkeiten, etwa aus einer Maxwell-Boltzmann- oder Gauß-Verteilung, zufällig zugeordnet. Dies kann in einem Schritt oder sukzessive — und damit sanfter — in einer sog. „Aufheizphase“ geschehen, in der sich die Partikel bereits nach den Bewegungsgleichungen verhalten (s. u.). Um eine möglichst repräsentative Ausgangsbasis zu erhalten, folgt daraufhin die sog. „Equilibrierungsphase“; hier läuft die MD-Simulation zwar, die Geschwindigkeiten werden aber in periodischen Abständen entsprechend der zu erzielenden Temperatur reskaliert (siehe Kap. 10.3.7).

Danach sollte die für das gewählte Ensemble spezifische Energieerhaltungsgröße konstant und die Atompositionen und -impulse im Gleichgewicht sein, so daß die sog. „Produktionsphase“ beginnen kann. Pro Zeitschritt wird die Kraft bzw. das Drehmoment auf jedes Teilchen durch Differentiation seines — durch das gewählte Kraftfeld (siehe Kap. 10.2) bestimmten — Potentials ermittelt; darüber werden die Bewegungsgleichungen entsprechend

Kap. 10.3.2, 10.3.3, 10.3.4 bzw. 10.3.5 integriert, so eine neue Systemkonfiguration erzeugt usw. Währenddessen wird die Trajektorie mitgeschrieben bzw. einige Größen zur Kontrolle bereits online berechnet.

Es wurde eine Reihe von „Tricks“ entwickelt, um die Simulationen effizienter zu gestalten [491]. Besonders aufwendig ist die Behandlung der nichtbindenden Wechselwirkungen (siehe Kap. 10.2.3), die mit N^2 skaliert und zum Auffinden der geeigneten Partner innerhalb des Cutoffs sowie zur Berechnung des Potentials die Ermittlung ihres Abstands über eine Wurzeloperation benötigt. Ersteres kann z. B. durch eine Verlet-Nachbarschaftsliste [500] vereinfacht werden: Diese beruht darauf, daß sich die Atompositionen über einige Zeitschritte nur wenig ändern. Es werden also für jeden Partikel innerhalb eines Radius, der etwas größer als der Cutoff ist, alle seine Wechselwirkungspartner in einem Feld gespeichert. Diese Liste wird nur in den größeren Intervallen erneuert, in denen ein neues Teilchen bis zum Cutoff vordringen könnte.

10.3.7 Thermodynamische Eigenschaften

Aus der Produktionsphase einer MD-Simulation kann eine Reihe von thermodynamischen Größen berechnet werden. Ihre Mittelwerte über die Trajektorie erhält man in der Regel nach der Formel Gl. 10.20 für das Meßmittel. Die potentielle Energie* $U(t)$ stammt in jedem Schritt aus Gl. 10.1. Die kinetische Energie

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} m_i v_i^2(t) = \frac{1}{2} \sum_p m_p v_p^2(t) + \frac{1}{2} \sum_p \hat{\omega}_p^\dagger(t) \hat{\mathbf{I}}_p \hat{\omega}_p(t) \quad (10.47)$$

ist für starre Moleküle eine Summe aus translatorischen und rotatorischen Anteilen. Daraus ergibt sich für die gesamte innere Energie

$$H(t) = K(t) + U(t). \quad (10.48)$$

Die Temperatur hängt über den Gleichverteilungssatz

$$T(t) = \frac{2K(t)}{fk_B} \quad (10.49)$$

mit der kinetischen Energie zusammen; man kann daher bei starren Körpern auch zwischen einer Translations- und einer Rotationstemperatur unterscheiden. Der Druck[†] leitet sich für Paarwechselwirkungen aus dem Virialtheorem zu

$$P(t) = \frac{1}{V(t)} \left[Nk_B T(t) - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij}(t) \mathbf{F}_{ij}(t) \right]. \quad (10.50)$$

ab. Damit liegen alle Parameter vor, um z. B. die Erhaltungsgrößen in den verschiedenen Ensembles nach Gl. 10.43 und 10.46 zu berechnen.

*Ggf. müssen noch Korrekturterme für das Abschneiden von Wechselwirkungen am Cutoff ergänzt werden (siehe z. B. Kap. 10.2.6).

†Auch dieser muß ggf. um Korrekturterme für das Abschneiden von Wechselwirkungen am Cutoff ergänzt werden.

10.3.8 Paarverteilungsfunktionen

Paarverteilungsfunktionen g_{IJ} stellen einen geeigneten Weg dar, um die mittlere Struktur eines Systems — insbesondere einer Flüssigkeit — zu beschreiben. Sie geben die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen vom Typ J in einer bestimmten geometrischen Konstellation zu einem anderen Teilchen vom Typ I zu finden, im Verhältnis zu einer Gleichverteilung z. B. in einem idealen Gas an. Mit I im Ursprung ist also in Kugelkoordinaten

$$g_{IJ}(r, \vartheta, \varphi) = \lim_{\Delta r, \Delta \vartheta, \Delta \varphi \rightarrow 0} \frac{\langle N_J^{\text{real}}(r \pm \frac{1}{2}\Delta r, \vartheta \pm \frac{1}{2}\Delta \vartheta, \varphi \pm \frac{1}{2}\Delta \varphi) \rangle}{N_J^{\text{ideal}}(r \pm \frac{1}{2}\Delta r, \vartheta \pm \frac{1}{2}\Delta \vartheta, \varphi \pm \frac{1}{2}\Delta \varphi)}; \quad (10.51)$$

in der Praxis sind die $\Delta r, \Delta \vartheta, \Delta \varphi$ klein, aber endlich und die r, ϑ, φ gehen nicht über das *minimum image* um I herum hinaus. N_J^{real} wird aus den Simulationstrajektorie in der Form eines Histogramms mit der Intervallbreite $\Delta r, \Delta \vartheta, \Delta \varphi$ um r, ϑ, φ ermittelt. Der besseren Statistik wegen dient üblicherweise jeder in Frage kommende Partikel I während eines Zeitschritts einmal als Bezugszentrum. Am Ende muß man das Histogramm also durch die Anzahl der Zeitschritte M und die Gesamtzahl N_I der Teilchen vom Typ I teilen. N_J^{ideal} erhält man aus

$$N_J^{\text{ideal}}(r \pm \frac{1}{2}\Delta r, \vartheta \pm \frac{1}{2}\Delta \vartheta, \varphi \pm \frac{1}{2}\Delta \varphi) = \frac{N_J}{V} \Delta V(r \pm \frac{1}{2}\Delta r, \vartheta \pm \frac{1}{2}\Delta \vartheta, \varphi \pm \frac{1}{2}\Delta \varphi). \quad (10.52)$$

Da der sich jeweils im Ursprung befindende Partner nicht mitgezählt wird, ist bei $I = J$ $N_J = N_I - 1$; dies wird bei ausreichend großen Systemen jedoch oft vernachlässigt.

Normalerweise wird nur die Abhängigkeit von einer der drei Koordinaten betrachtet, während die beiden übrigen alle Werte annehmen können. So geben Radialverteilungsfunktionen $g_{IJ}(r)$ die relative Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen vom Typ J in einem bestimmten Abstand von einem Teilchen vom Typ I zu finden. Dabei ist

$$\begin{aligned} \Delta V(r \pm \frac{1}{2}\Delta r) &= \int_{r-\frac{1}{2}\Delta r}^{r+\frac{1}{2}\Delta r} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r'^2 \sin \vartheta dr' d\vartheta d\varphi \\ &= \frac{4\pi}{3} \left[(r + \frac{1}{2}\Delta r)^3 - (r - \frac{1}{2}\Delta r)^3 \right]; \end{aligned} \quad (10.53)$$

bei kleinen Intervallbreiten vereinfacht man häufig noch weiter zu $\Delta V \approx 4\pi r^2 \Delta r$. Radialverteilungsfunktionen sind mit Hilfe von Röntgenbeugung auch experimentell bestimmbar. Bei paarweiser Additivität der Wechselwirkungen kann man aus ihnen thermodynamische Eigenschaften berechnen [459]; dies ist die Grundlage der Integralgleichungsmethoden unter den statistischen Flüssigkeitstheorien (siehe Kap. 9.2.4). Radialverteilungsfunktionen lassen sich z. B. zwischen den Massenmittelpunkten von Molekülen und zwischen verschiedenen Sorten von Wechselwirkungszentren auf ihnen berechnen. Aus letzteren gewinnt man nicht nur Informationen über die Abstandsverteilungen, sondern auch über die relative Orientierung der Moleküle zueinander. In Flüssigkeiten zeigen die verschiedenen Radialverteilungsfunktionen oft einen „gedämpft wellenförmigen“ Verlauf, der die einzelnen

Solvatationssphären kennzeichnet. Durch Integration

$$N_{IJ}(r) = 4\pi \frac{N_J}{V} \int_0^r g_{IJ}(r') r'^2 dr' \quad (10.54)$$

kann man die Anzahl der Atome bzw. Moleküle in den einzelnen Hüllen abschätzen.

Winkelverteilungsfunktionen $g_{IJ}(\vartheta)$ werden nicht so oft zur Untersuchung von Flüssigkeitsstrukturen benutzt, da sie weniger eindeutig definiert und schwerer zu berechnen sind; außerdem lassen sich Winkel nur zwischen nicht kugelsymmetrischen Partikeln — also nur ausgedehnten Molekülen, nicht Atomen — ohne Beteiligung dritter Körper bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wurden sie in Analogie zu den Radialverteilungsfunktionen aus Gl. 10.51 und 10.52 mit

$$\begin{aligned} \Delta V(\vartheta \pm \frac{1}{2}\Delta\vartheta) &= \int_0^R \int_{\vartheta - \frac{1}{2}\Delta\vartheta}^{\vartheta + \frac{1}{2}\Delta\vartheta} \int_0^{2\pi} r^2 \sin \vartheta' dr d\vartheta' d\varphi \\ &= \frac{2\pi}{3} R^3 \left[\cos(\vartheta - \frac{1}{2}\Delta\vartheta) - \cos(\vartheta + \frac{1}{2}\Delta\vartheta) \right] \end{aligned} \quad (10.55)$$

gebildet; damit die Integration über den Abstand dem Gesamtvolumen der Simulationsbox entspricht, ist $R = \sqrt[3]{3/4\pi} R_{\text{box}}$.

10.3.9 Freie Energien

Neben den bisher behandelten sog. „mechanischen“ Eigenschaften ist der Chemiker besonders an den sog. „entropischen“ oder „thermischen“ Eigenschaften des Systems, etwa der Entropie, der freien Energie, der freien Enthalpie oder dem chemischen Potential, interessiert. Diese entsprechen charakteristischen Zustandsfunktionen verschiedener Ensemble und bestimmen damit u. a. die Gleichgewichtslage (siehe Kap. 10.3.1). Im Gegensatz zu den mechanischen lassen sich die entropischen Größen jedoch erheblich schwieriger aus Computersimulationen gewinnen. Dies liegt daran, daß sie nicht über Ableitungen der Zustandssumme ausgedrückt werden, sondern direkt mit ihr verbunden sind [60]. So gilt z. B. im kanonischen Ensemble für die Helmholtzsche freie Energie

$$F = -k_B T \ln Q_{NVT} = -k_B T \ln \left\{ \sum_{\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N} \exp \left[-H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) / k_B T \right] \right\} \quad (10.56)$$

bzw. in quasi-klassischer Näherung unter Verschiebung des Nullpunktes

$$F = k_B T \ln \left\{ \iint \exp \left[+H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) / k_B T \right] \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \right\}. \quad (10.57)$$

Das positive Vorzeichen im Exponenten bedeutet, daß Konfigurationen mit hoher Energie einen großen Anteil an der freien Energie haben; Simulationsmethoden erfassen jedoch

überwiegend die Regionen des Phasenraums mit niedriger Energie*, weshalb die Ergebnisse schlecht konvergent und ungenau werden.

Um trotzdem freie Energien und damit verbundene Größen aus Computersimulationen bestimmen zu können, wurde eine Reihe aufwendiger Methoden entwickelt, die das obrige Problem umgehen. Genannt werden sollen hier etwa *thermodynamic perturbation*, *thermodynamic integration*, *umbrella sampling* und *particle insertion*. Diese beruhen in der Regel auf der Berechnung freier Energiedifferenzen zwischen zwei Systemen oder zwei Zuständen eines Systems. Schwer zugängliche freie Energien können über thermodynamische Kreisprozesse erhalten werden.

Für die elektronische Anregung eines Moleküls in Lösung spielen freie Energiedifferenzen keine Rolle, wenn man nur an vertikalen Übergängen interessiert ist. Dazu kommt die Frage, inwieweit es einem angeregten System in seiner üblicherweise kurzen Lebensdauer (siehe Kap. 2.3.1) überhaupt möglich ist, ein Gleichgewicht in allen Koordinaten einzustellen. Will man jedoch Solvatations- bzw. Reorganisationsenergien oder adiabatische Potentialflächen der verschiedenen Zustände betrachten, ist die Berechnung freier Energiedifferenzen[†] $\Delta G_{n_i \rightarrow n_f}$ zwischen einem Anfangszustand n_i und einem Endzustand n_f erforderlich; deutlich wird ihre Bedeutung auch im Rahmen der Marcus-Theorie für den Elektronentransfer in Kap. 2.4.2.

Im Prinzip ist dies mit den oben angeführten Verfahren möglich (siehe z. B. Ref. 441). In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch von einem Näherungsansatz von Bader, Berne *et al.* [501, 502] Gebrauch gemacht, auf den zuvor bereits Muiño und Callis [419] aufmerksam gemacht hatten. Diese gingen vom Marcus-Bild aus und beschrieben das Lösungsmittel als dielektrisches Kontinuum, das linear auf ein elektrisches Feld reagiert. Dabei hat es nur zwei Frequenzmoden zur Verfügung, eine langsame, klassische für die Orientierungspolarisierung und eine schnelle, quantenmechanische für die elektronische Polarisierung. An dieses Bad wurde über einen Spin-Boson-Hamilton-Operator ein elektronisches Zweizustandssystem aus n_i und n_f linear gekoppelt; die Kopplung der beiden diabatischen Zustände untereinander vernachlässigte man im weiteren.

Dann sind

$$\begin{aligned}\Delta U_{n_i \rightarrow n_f} &= \Delta G_{n_i \rightarrow n_f} + \lambda_{n_i \rightarrow n_f} \\ \Delta U_{n_f \rightarrow n_i} &= \Delta G_{n_f \rightarrow n_i} + \lambda_{n_f \rightarrow n_i}\end{aligned}\tag{10.58}$$

die vertikalen Übergangsenergien bzw. ihre Solvensanteile[‡] vom equilibrierten Ausgangszustand in den darüberliegenden Endzustand und umgekehrt (siehe Abb. 10.2). Daraus ergibt

*Eine vollständige Trajektorie würde natürlich alle Regionen adäquat repräsentieren.

[†]Wie bereits in Kap. 2.4.2 angemerkt, ist G eigentlich das Symbol für die Gibbssche freie Enthalpie. Im folgenden wird unter ΔG unabhängig vom Ensemble eine Energiedifferenz zwischen equilibrierten Zuständen verstanden und entsprechend der angelsächsischen Literatur als „freie Energie“ bezeichnet. In Lösung unterscheiden sich derartige Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Ensembles oft nur wenig (siehe z. B. Ref. 17, 19).

[‡]In Ref. 501, 502 wurde von einer konstanten Gasphasenenergiedifferenz der beiden elektronischen Zustände n_i und n_f ausgegangen, die also nicht explizit einbezogen werden muß.

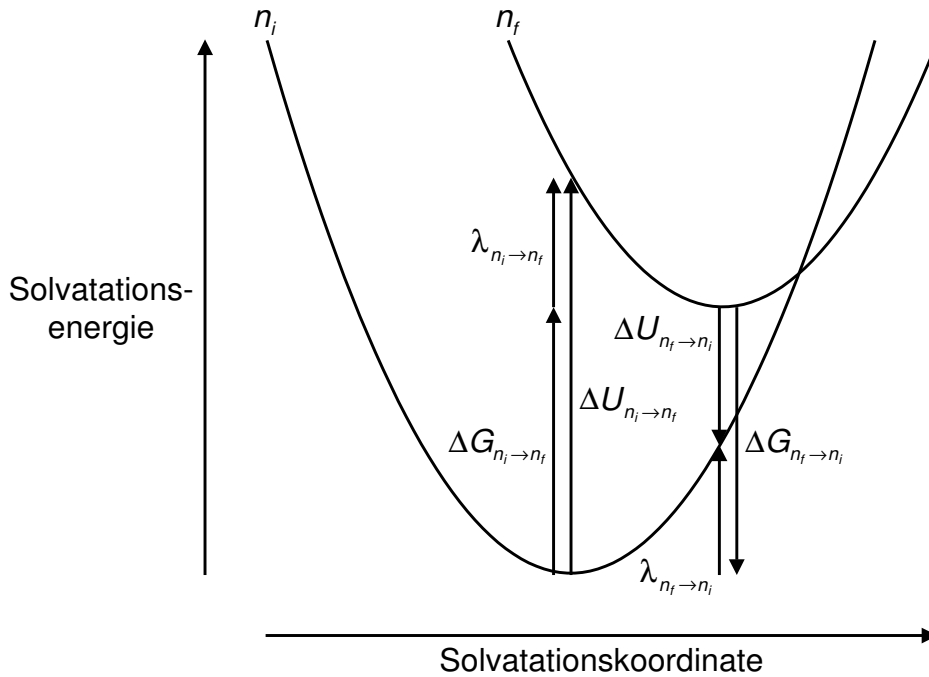


Abb. 10.2: Schematische Darstellung der Berechnung freier Energien nach Bader, Berne *et al.*

sich für die Differenz der freien Energien bzw. Solvationsenergien im Gleichgewicht beider Zustände

$$\Delta G_{n_i \rightarrow n_f} = -\Delta G_{n_f \rightarrow n_i} = \frac{1}{2} (\Delta U_{n_i \rightarrow n_f} - \Delta U_{n_f \rightarrow n_i}); \quad (10.59)$$

diese Größe hängt implizit sowohl von den schnellen als auch den langsamen Polarisierungskoordinaten ab. Im Gegensatz dazu geht aufgrund der instantanen Relaxation der quantenmechanischen Mode nur die klassische in die Reorganisationsenergie bzw. ihren Lösungsmittelanteil

$$\lambda_{n_i \rightarrow n_f} = \lambda_{n_f \rightarrow n_i} = \frac{1}{2} (\Delta U_{n_i \rightarrow n_f} + \Delta U_{n_f \rightarrow n_i}) \quad (10.60)$$

ein; diese ist also ein Maß für das Nichtgleichgewicht bei den vertikalen Übergängen. Solche und erweiterte Gleichungen eignen sich zur Extraktion von $\Delta G_{n_i \rightarrow n_f}$ und $\lambda_{n_i \rightarrow n_f}$ aus Computersimulationen, dielektrischen Kontinuumsrechnungen und experimentellen Daten sowie zum Vergleich von polarisierbaren und nichtpolarisierbaren Solvensmodellen [501, 502]. Dazu sind für die Größen sinnvollerweise Meßmittel nach Gl. 10.20 einzusetzen; eine genauere Erläuterung erfolgt in Kap. 11.2.2.

10.3.10 Fluktuationen und Korrelationsfunktionen

In vielen Fällen sind nicht nur die Mittelwerte thermodynamischer Größen entsprechend Gl. 10.20 von Interesse, sondern auch ihre Schwankungen. Diese entstehen bei

Temperaturen über null zwangsläufig durch die verschiedenen Mikrozustände, die das System einnimmt. Man benötigt sie etwa zur Berechnung von Wärmekapazitäten, isothermen Kompressibilitäten und Korrelationsfunktionen. Die Wurzel der mittleren quadratischen (*root mean square*, RMS) Abweichung einer Größe A ist definiert als

$$\sigma A = \sqrt{\langle \delta A^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \quad (10.61)$$

mit $\delta A = A - \langle A \rangle$; $\sigma^2 A$ und σA sind aus der Statistik auch als Schätzer* für Varianz und Standardabweichung der Einzelwerte bei Kenntnis des wahren Mittelwertes bekannt [475]. Die Fluktuationen in verschiedenen Ensembles sind nicht die gleichen, wie man bereits an den unterschiedlichen Erhaltungsgrößen (siehe Kap. 10.3.5) erkennen kann. Diese sollten theoretisch nicht schwanken, tun es durch die numerische Integration der Bewegungsgleichungen in der Praxis jedoch etwas.

Aus den Fluktuationen läßt sich statistisch ein Maß für den Zusammenhang zwischen zwei Größen A und B , der sog. Pearsonsche „Korrelationskoeffizient“

$$c^{AB} = \langle \delta A \delta B \rangle \quad (10.62)$$

generieren (für eine ausführlichere Diskussion siehe z. B. Ref. 475). Dieser wird häufig über

$$C^{AB} = \frac{\langle \delta A \delta B \rangle}{\sigma A \sigma B} \quad (10.63)$$

auf Werte zwischen plus und minus eins normiert — wie durch Schwartzsche Ungleichungen gezeigt werden kann — wobei plus eins einer hohen, null keiner und minus eins einer gegenläufigen Korrelation entspricht.

MD-Simulationen liefern Werte in Abhängigkeit von der Zeit, so daß oft ihre gegenseitige Korrelation bei Messung zu verschiedenen Zeiten von Interesse ist. Dazu erweitert man den Begriff des Korrelationskoeffizienten auf den der „Zeitkorrelationsfunktion“

$$c^{AB}(t) = \langle \delta A(t) \delta B(0) \rangle \quad (10.64)$$

bzw. normiert

$$C^{AB}(t) = \frac{\langle \delta A(t) \delta B(0) \rangle}{\sigma A \sigma B} \quad (10.65)$$

in Abhängigkeit vom Zeitunterschied t . Diese gibt ein Bild etwa von der Dynamik einer Flüssigkeit und läßt sich sowohl für mikroskopische als auch für makroskopische Größen bestimmen. Bei $A \neq B$ spricht man auch von einer „Kreuz-“, bei $A = B$ von einer „Autokorrelationsfunktion“, die sich normiert zu

$$C^A(t) = \frac{\langle \delta A(t) \delta A(0) \rangle}{\langle \delta A^2 \rangle} \quad (10.66)$$

*Im weiteren Verlauf der Arbeit wird immer die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichungen σA angegeben. Hierbei handelt es sich um die üblicherweise aus MD-Simulationen erhaltene und thermodynamisch interessante Größe, da sie ein Maß für die Breite der Verteilung ist, die aus den verschiedenen Werten für eine Größe entlang der Trajektorie entsteht. Wollte man eine statistische Aussage über die Genauigkeit des Mittelwertes treffen, müßte man die Standardabweichung des Mittelwertes $s_A = \sqrt{[1/(M-1)]\langle \delta A^2 \rangle}$ betrachten.

vereinfacht. Letztere zeigt, wie lange sich ein System an einen vorherigen Zustand „erinnert“ bzw. wie lange es braucht, um diese Erinnerung zu verlieren; die dazugehörige Zeitkonstante für den Abfall von eins auf null (s. o.) bezeichnet man als „Korrelations-“ oder „Relaxationszeit“. Zeitkorrelationsfunktionen sind mit den Transportkoeffizienten verbunden; außerdem kann man durch Fourier-Transformation von der Zeit- auf die Frequenzdomäne die zugehörigen Spektren erhalten.

Die Länge $M\Delta t$ einer MD-Simulation sollte immer deutlich größer als die Relaxationszeit sein. Wenn man den Zeitnullpunkt entlang der Trajektorie verschiebt, lassen sich aus ihr entsprechend viele Datensätze zur Berechnung der Korrelationsfunktionen entnehmen. Praktisch erzeugt man also etwa eine normierte Autokorrelationsfunktion über

$$C^A(t) = \frac{1}{M_{\max}} \sum_{m=1}^{M_{\max}} \frac{\delta A(t_m + t) \delta A(t_m)}{\delta A^2(t_m)} \quad (10.67)$$

mit $t_m + t \leq M\Delta t$ und $M_{\max} = M - t/\Delta t$. Dadurch sind die Ergebnisse bei kurzen statistisch gesicherter als bei langen Zeiten; über die Simulationslänge hinausgehende Werte können nicht bestimmt werden. Die Zeitsprünge lassen sich auch in Abständen von mehr als einem Zeitschritt setzen.

10.3.11 NEMD-Simulationen

Bisher wurde das System ausschließlich im Gleichgewicht betrachtet. Wie das vorhergehende Kapitel zeigt, erlaubt dies bereits erste Aussagen über dynamische Vorgänge. MD-Simulationen bieten aber auch die Möglichkeit, Nichtgleichgewichtsprozesse direkt entlang der Zeit t zu verfolgen; dies geschieht mit NEMD-Simulationen. Sie beruhen darauf, daß das equilibrierte System ab dem Zeitpunkt $t = 0$ in bestimmter Weise gestört wird; die Störung kann dabei permanent, einmalig oder oszillierend sein. Beispiele sind eine Scherung, eine Volumen- oder Temperaturänderung, ein Konzentrationsgradient oder ein äußeres Feld. Häufig wird ihre Simulation durch Änderungen der Bewegungsgleichungen realisiert.

Die vorliegende Arbeit folgt den Studien von Maroncelli *et al.* [91, 92, 446]. Diese untersuchten die Antwort von Solute-Solvens-Systemen auf einen stufenartigen Wechsel* der Ladungen bzw. Ladungsverteilung auf dem gelösten Teilchen. Berücksichtigt man Kap. 2.4.3 und 9.2.3, stellt dies eine einfache Näherung für eine elektronische Anregung oder einen Elektronentransfer in Lösung dar (siehe auch Ref. 53, 54). Da die Antwort des Systems stark von der individuellen Ausgangskonfiguration aus dem Gleichgewicht zum Zeitpunkt $t = 0$ abhängt, ist für eine gute Statistik eine Mittelung über eine Anzahl K von NEMD-Trajektorien erforderlich. Daraus erhält man für die Größe $A(t)$ den Nichtgleichgewichtsmittelwert

$$\overline{A(t)}_{n_i \rightarrow n_f} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K A(\mathbf{r}_k^N(t), \mathbf{p}_k^N(t)). \quad (10.68)$$

*Dazu ist kein Eingriff in die Bewegungsgleichungen erforderlich.

beim Übergang von einem Anfangszustand n_i während der vorhergehenden MD-Simulation im Gleichgewicht zu einem Endzustand n_f während der NEMD-Simulation.

Überträgt man die aus zeitabhängigen Spektren zugängliche normierte Stokes-Shift-Antwortfunktion Gl. 2.13 auf des mikroskopische Geschehen, so ergibt sich

$$S_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t) = \frac{\overline{\Delta U_{n_i \rightarrow n_f}(t)}_{n_i \rightarrow n_f} - \overline{\Delta U_{n_i \rightarrow n_f}(\infty)}_{n_i \rightarrow n_f}}{\overline{\Delta U_{n_i \rightarrow n_f}(0)}_{n_i \rightarrow n_f} - \overline{\Delta U_{n_i \rightarrow n_f}(\infty)}_{n_i \rightarrow n_f}}; \quad (10.69)$$

$\Delta U_{n_i \rightarrow n_f}(t) = U_{n_f}(t) - U_{n_i}(t)$ ist die Energiedifferenz zwischen den Zuständen zum Zeitpunkt t . Diese Funktion läßt sich direkt aus den NEMD-Simulationen berechnen, wobei die Werte bei unendlicher Zeit üblicherweise durch die entsprechenden Gleichgewichtsmittelwerte ersetzt werden.

Maroncelli und Fleming [446] gelang es, für „kleine“ Störungen eine Beziehung zwischen dieser Nichtgleichgewichtsdynamik und aus Gleichgewichtssimulationen abzuleitenden Größen herzustellen. Dazu benutzten sie einen störungstheoretischen Ansatz (siehe auch Kap. 5.3.2) für die stufenartige Änderung der Soluteigenschaften und lösten diesen im Rahmen der *linear response*-Theorie (siehe auch Kap. 5.4.4). Sie erhielten

$$S_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t) \approx C_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t) = \frac{\langle \delta \Delta U_{n_i \rightarrow n_f}(0) \delta \Delta U_{n_i \rightarrow n_f}(t) \rangle}{\langle \delta \Delta U_{n_i \rightarrow n_f}^2 \rangle}. \quad (10.70)$$

Dies ist gerade die normierte Stokes-Shift-Autokorrelationsfunktion für $\Delta U_{n_i \rightarrow n_f}$ entsprechend Gl. 10.66, die vollständig aus MD-Simulationen im Gleichgewicht zugänglich ist. Dabei ist zunächst — die Antwort des Systems wird ja als linear angenommen — nicht festgelegt, bzgl. welcher Ladungsverteilung auf dem Solute das Gleichgewicht eingestellt sein soll; in der Praxis wählt man jedoch üblicherweise den Anfangs- oder Endzustand. Die *linear response*-Näherung gilt in der Regel gut; es sind jedoch auch Ausnahmen bekannt (siehe z. B. Ref. 449, 451, 454). Vielfach wurde festgestellt, daß sich der frühe Verlauf der Antwortfunktion besser durch die Autokorrelationsfunktion aus dem Gleichgewicht des Ausgangszustands und der späte Verlauf besser durch die Autokorrelationsfunktion aus dem Gleichgewicht des Endzustands wiedergeben läßt (siehe z. B. Ref. 91, 446, 451, 452).

Der parallele Formalismus wird in der vorliegenden Arbeit auf andere Größen erweitert. Analog zur normierten Autokorrelationsfunktion für eine Größe A in Gl. 10.66 definiert man

$$S_{n_i \rightarrow n_f}^A(t) = \frac{\overline{A(t)}_{n_i \rightarrow n_f} - \overline{A(\infty)}_{n_i \rightarrow n_f}}{\overline{A(0)}_{n_i \rightarrow n_f} - \overline{A(\infty)}_{n_i \rightarrow n_f}} \quad (10.71)$$

als die entsprechende normierte Antwortfunktion für $A(t)$.

11 Methodik

11.1 Kraftfeld

11.1.1 Intramolekulares Kraftfeld für DMABN

Das Kraftfeld für DMABN setzt sich aus einem intermolekularen Anteil, der die elektrostatischen und van der Waals-Wechselwirkungen zu den Lösungsmittelmolekülen enthält, und einem intramolekularen Anteil zusammen, der die Abhängigkeit der internen Energie vom Twistwinkel beschreibt. Diese Anteile wurden soweit wie möglich an die *ab initio*-Ergebnisse der einzelnen elektronischen Zustände im Vakuum angepaßt. Einen Überblick über die Verwendung der quantenchemischen Daten in den MD-Simulationen gibt Abb. 1.2.

Für das intramolekulare Potential wurden zwei verschiedene Ansätze gemacht, von denen der erste ein „starres“ und der zweite ein „flexibles“ DMABN-Modell definiert. Im starren Modell wurden die einzelnen optimierten Geometrien entlang des TICT-Reaktionsweges unverändert den *ab initio*-Rechnungen für das freie DMABN aus Teil III der Arbeit entnommen. Da andere theoretische Untersuchungen an DMABN und vergleichbaren Molekülen nur geringfügige Änderungen der Solutestruktur in Lösung feststellten (siehe z. B. Ref. 270, 463), ist diese Näherung gerechtfertigt. Für den Grundzustand wurde die MP2-optimierte planare Geometrie mit C_{2v} -Symmetrie bei $\theta = 0^\circ$ aus Tab. 7.2 verwendet, für die angeregten Zustände die CIS-optimierten Geometrien mit C_2 -, C_{2v} - bzw. C'_{2v} -Symmetrie für alle berechneten Twistwinkel θ entlang des TICT-Reaktionsweges, die z. T. in Tab. 7.8 aufgelistet sind. Die intramolekularen potentiellen Energien der einzelnen elektronischen Zustände an jedem dieser Punkte sind dann durch ihre CASPT2(12,12)-Energien gegeben (siehe Abb. 7.12(e)). Für die Berechnung vertikaler Übergänge bei Absorption und Fluoreszenz wurden neben den Energien der jeweils optimierten Zustände an der Grundzustandskonformation auch die Energien von L_b - und L_a - und an den Konformationen der angeregten Zustände auch die Energien des S_0 -Zustands verwendet.

Im flexiblen DMABN-Modell wurde für alle Zustände nur die MP2-optimierte planare Grundzustandsgeometrie eingesetzt. Diese Näherung ist vertretbar, da aus Sicht des Lösungsmittels die Änderungen im Molekülgerüst zwischen den einzelnen Zuständen nur gering sind. Auch entlang des TICT-Reaktionsweges wurde nur eine Variation des Twistwinkels ermöglicht, während alle übrigen internen Koordinaten aus der planaren Geometrie übernommen wurden. Dies erreichte man durch Aufteilung des Moleküls in zwei rigide Untereinheiten: Die erste Einheit umfaßte Nitrilgruppe, Benzolring und Aminstickstoffatom N_4 , die zweite Einheit die beiden Methylgruppen $C'H_3$ und $C''H_3$ sowie ein Dummyatom X genau in der Mitte der Verbindungslinie zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. Beide

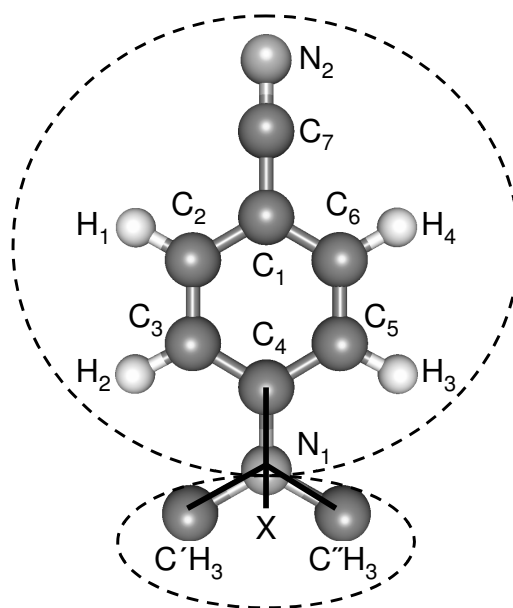


Abb. 11.1: Definition der Moleküluntereinheiten und Constraints im flexiblen DMABN-Modell. Unter-einheiten innerhalb der gestrichelten Linien und Constraints als breite Linien.

Einheiten wurden durch drei Constraints verbunden, die die N_1C' - und N_1C'' -Abstände bei ihrer Bindungslänge von 1.4505 Å und den C_4X -Abstand bei seinem Maximalwert von 2.1002 Å konstant hielten (siehe Abb. 11.1).

In einem solchen Modell ist zunächst freie Drehbarkeit um die C_4N_1 -Achse gegeben. Um die in jedem elektronischen Zustand n unterschiedliche Abhängigkeit der intramolekularen Energie $V_{\text{tors},n}$ vom Twistwinkel zu berücksichtigen, mußte die Torsion zusätzlich mit einem entsprechenden analytischen Diederwinkelpotential (siehe Gl. 10.4) versehen werden. Dazu wurde die Linearkombination

$$V_{\text{tors},n}(\theta) = 4 \left\{ \frac{A_n^{(1)}}{2} [1 - \cos(2\theta)] + \frac{A_n^{(2)}}{2} [1 - \cos(4\theta)] + \frac{A_n^{(3)}}{2} [1 - \cos(6\theta)] \right\} + C_n \quad (11.1)$$

von Cosinusfunktionen gleichmäßig auf die Diederwinkel $C_3C_4N_1C'$, $C_3C_4N_1C''$, $C_5C_4N_1C'$ und $C_5C_4N_1C''$ verteilt. Durch die Aufteilung sollte eine Asymmetrie des Potentials verhindert werden, die zu Instabilitäten bei der Einhaltung der Constraints hätte führen können. Die Cosinusterme wurden so gewählt, daß sie die mindestens zweizählige Periodizität des TICT-Torsionspotentials richtig wiedergeben. Die Faktoren* $A_n^{(1)}$, $A_n^{(2)}$ und $A_n^{(3)}$ beschreiben den Anteil der einzelnen Terme am Gesamtpotential; die Konstante C_n gibt den vertikalen Abstand von der CASPT2(12,12)-Energie des MP2-optimierten planaren Grundzustands wieder.

Werte für die Parameter $A_n^{(1)}$, $A_n^{(2)}$, $A_n^{(3)}$ und C_n erhielt man durch Fit des Potentials $V_{\text{tors},n}$ an die *ab initio*-Ergebnisse aus Kap. 7. Für die angeregten Zustände wurden dazu die

*Ihre Numerierung unterscheidet sich etwas von Gl. 10.4.

Tab. 11.1: Parameter für die Fits der Cosinus-Potentialfunktionen an die MP2-Potentialfunktion für den MP2-optimierten Grundzustand und an die CASPT2(12,12)-Potentialfunktionen für die CIS-optimierten angeregten Zustände entlang des TICT-Reaktionsweges.

Funktion	Zustand	Fitparameter			
		$A^{(1)}/\text{eV}$	$A^{(2)}/\text{eV}$	$A^{(3)}/\text{eV}$	C/eV
Potential I	S_0				0.18391
	L_b				4.37801
	L_a				4.41191
Potential II	S_0	0.10020			-0.01649
	L_b	0.22669			3.92373
	L_a	-0.01713			4.44616
Potential III	S_0	0.10020	-0.01012		0.00086
	L_b	0.22634	-0.03038		3.97691
	L_a	-0.01713	-0.01479		4.47152
Potential IV	S_0	0.10021	-0.01012	-0.00004	0.00092
	L_b	0.23394	-0.03050	-0.03246	4.02758
	L_a	-0.01564	-0.01479	-0.00594	4.48043

CASPT2(12,12)-Energien an den CIS-Geometrien aus Abb. 7.12(e) und für den Grundzustand die MP2-Energien* an den MP2-Geometrien entlang des TICT-Reaktionsweges aus Abb. 7.2(a) benutzt. Die Anpassungen wurden mit dem Programm GNU PLOT 3.7 [503] durchgeführt. Im Gegensatz zum starren Modell wurden dazu nur die Energien der jeweils optimierten Zustände herangezogen (intramolekular adiabatisches Bild); die außerdem vertikal darüber oder darunter liegenden Zustände wurden nicht berücksichtigt. Man nahm also an, daß innerhalb der vorgegebenen C_2 -Symmetrie alle internen Koordinaten außer der TICT-Koordinate bei elektronischen Übergängen instantan im neuen Zustand relaxieren. Dadurch konnte die innere Dynamik von DMABN allein über den Twistwinkel beschrieben werden, ohne zusätzliche Koordinaten einbeziehen zu müssen, über deren Verhalten wenig bekannt ist (siehe Kap. 7). Energetisch kann man damit im eigentlichen Sinn nicht mehr von „vertikalen“ Übergängen sprechen. Wenn dies im folgenden weiterhin getan wird, so ist es beim flexiblen DMABN-Modell im Bezug auf die Lösungsmittelkonfiguration gemeint. Der mit dieser Näherung gemachte Fehler konnte durch Vergleiche an Beispielgeometrien auf maximal ca. 0.2 eV abgeschätzt werden. Um diesen Wert könnten die Energiedifferenzen bei der Absorption unter- und bei der Fluoreszenz überschätzt werden.

Durch unterschiedliche Konvergenz der CASSCF-Wellenfunktionen und Variationen im Referenzgewicht sind leichte Unregelmäßigkeiten in den CASPT2-Energiekurven nicht auszuschließen (siehe Kap. 6.2.2). Um deren Auswirkungen auf die Fits kontrollieren zu können, wurden die Potentialfunktionen $V_{\text{tors},n}$ mit unterschiedlicher Anzahl von

*Da die CASSCF-Wellenfunktionen des Grundzustands zum größten Teil aus einer Determinante bestehen, sollte deren Genauigkeit hier ausreichen.

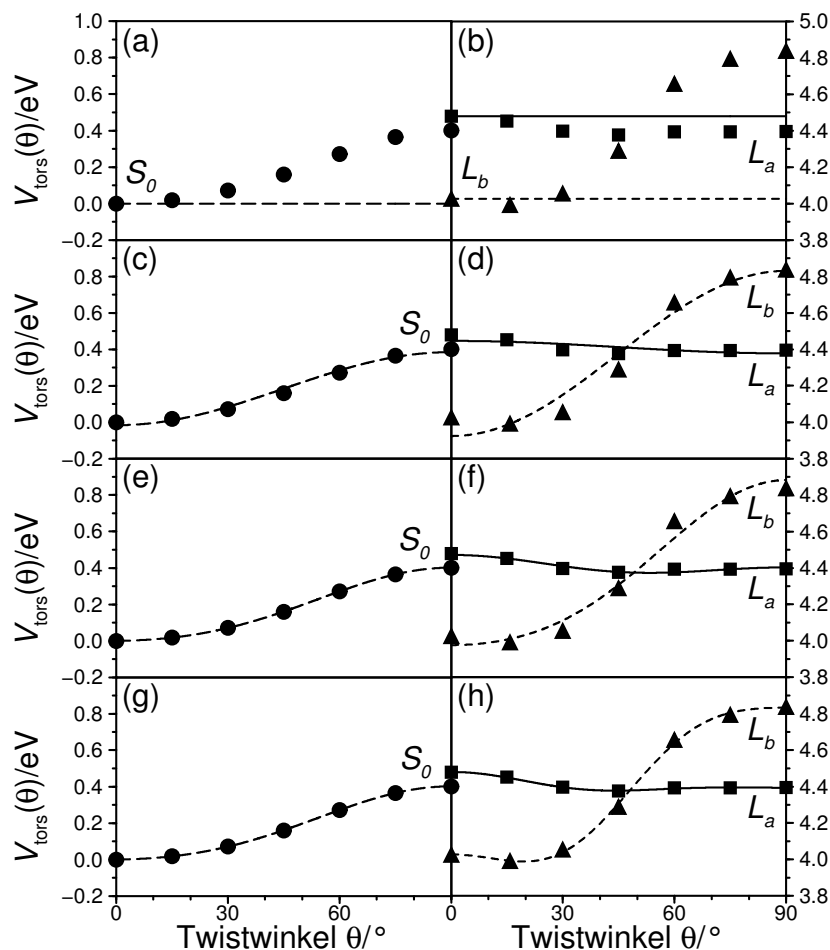


Abb. 11.2: Fits der Cosinus-Potentialfunktionen an die MP2-Potentialfunktion für den MP2-optimierten Grundzustand und an die CASPT2(12,12)-Potentialfunktionen für die CIS-optimierten angeregten Zustände entlang des TICT-Reaktionsweges. Symbole für die *ab initio*-Energien und Linien für die gefitteten Potentiale. Kreise und langgestrichelte Linien für den S_0 -, Dreiecke und kurzgestrichelte Linien für den L_b - und Quadrate und durchgezogene Linien für den L_a -Zustand. (a): MP2-Energien und Potential I für den S_0 -Zustand; (b): CASPT2(12,12)-Energien und Potential I für L_b - und L_a -Zustand; (c): MP2-Energien und Potential II für den S_0 -Zustand; (d): CASPT2(12,12)-Energien und Potential II für L_b - und L_a -Zustand; (e): MP2-Energien und Potential III für den S_0 -Zustand; (f): CASPT2(12,12)-Energien und Potential III für L_b - und L_a -Zustand; (g): MP2-Energien und Potential IV für den S_0 -Zustand; (h): CASPT2(12,12)-Energien und Potential IV für L_b - und L_a -Zustand.

Cosinustermen an die *ab initio*-Ergebnisse gefittet (siehe Tab. 11.1 und Abb. 11.2). „Potential I“ mit $A_n^{(1)} = A_n^{(2)} = A_n^{(3)} = 0$ und C_n analog zur CASPT2(12,12)-Energie des jeweiligen Zustands bei $\theta = 0^\circ$ dient als Referenz mit frei drehbarer Dimethylaminogruppe. „Potential II“ mit $A_n^{(2)} = A_n^{(3)} = 0$ entspricht am weitesten dem klassischen Bild des TICT-Prozesses (siehe Kap. 3.3.2) mit Minima in S_0 und L_b bei $\theta = 0^\circ$ und im L_a -Zustand bei 90° . „Potential III“ und „Potential IV“ stellen im wesentlichen unterschiedlich genaue Fits an die *ab initio*-Kurven dar. Ihre größten Unterschiede sind das bei Potential IV

auftretende Minimum des L_b -Zustands bei leicht getwisteter Geometrie sowie der flachere Verlauf der L_a -Kurve. Die konstanten Potentiale I folgen naturgemäß den Energieverlauf nicht. Während der S_0 -Zustand jedoch bereits durch Potential III sehr gut wiedergegeben wird und in IV kaum noch Änderungen erfährt, sind für L_a und insbesondere für L_b Anpassungen mit Potential IV erforderlich, um alle Merkmale der *ab initio*-Funktionen zu erfassen. Eine Erweiterung der Fitfunktion um einen $[1 - \cos(8\theta)]$ -Term führte bei keinem Zustand mehr zu wesentlichen Modifikationen.

11.1.2 Intermolekulares Kraftfeld für DMABN

Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen DMABN und dem Solvens sowie der Solvensmoleküle untereinander wurden durch empirische Paarpotentiale beschrieben: Für den elektrostatischen Anteil benutzte man Coulomb- und für den van der Waals-Anteil Lennard-Jones-Potentiale nach Gl. 10.7 und 10.5. Die elektrostatischen Eigenschaften von DMABN wurden über atomare Punktladungen aus den *ab initio*-Rechnungen parametrisiert. Dieses Verfahren hat sich heute als Standard für intermolekulare Kraftfelder durchgesetzt, auch wenn genauere — aber aufwendigere — Methoden bekannt sind (siehe Kap. 10.2.3 und Ref. 290, 407). Wie diskutiert, werden von den Schemata, die für die Ermittlung von Punktladungen aus der Wellenfunktion zur Verfügung stehen, zwischenmolekulare Wechselwirkungen am besten durch an das elektrostatische Potential gefittete Ladungen wiedergegeben [502, 504]. Von den verschiedenen Fitverfahren wurde der in Kap. 10.2.4 beschriebene CHELPG-Algorithmus [473] ausgewählt, da er auch entlang intramolekularer Torsionen konsistente Ladungsverteilungen liefert.

In den Simulationen wurden atomare Punktladungen für alle Geometrien und Zustände benötigt, von denen auch die CASPT2(12,12)-Energien benutzt wurden (siehe Kap. 11.1.1). Wie aus Kap. 6.2.2 ersichtlich, war es jedoch nicht möglich, die Ladungen direkt aus den CASPT2-Wellenfunktionen zu erhalten. Um dennoch der Qualität der *ab initio*-Ergebnisse möglichst entsprechende Ladungsverteilungen zu erhalten, wurden CHELPG-Rechnungen auf Grundlage von CASSCF-Wellenfunktionen [56, 57, 309] mit 6-31G(d)-Basissatz [331, 332] durchgeführt. Das Dipolmoment wurde auf den direkt aus der Wellenfunktion ermittelten Wert festgelegt. In den Programmen GAUSSIAN 94 bzw. 98 [365, 366] mußte der aktive Raum dabei auf zehn Elektronen in neun Orbitalen begrenzt werden. Wie in Kap. 6.2.2 umfaßte er neben dem freien n-Elektronenpaar des Aminstickstoffs und den π_{\perp} - und π_{\perp}^* -Orbitalen des Benzolrings nur die senkrecht zur Molekülebene stehenden π_{\perp} - und π_{\perp}^* -Orbitale der Nitrilgruppe. Die entsprechenden HF-Orbitale wurden zu Beginn jeder Rechnung in den aktiven Raum rotiert.

Die CASSCF(10,9)-Ergebnisse aus Kap. 7.1.2 lassen erwarten, daß sich in den Dipolmomenten nur geringfügige Unterschiede zu den CASSCF(12,12)-Rechnungen ergeben. Dies wird durch die Werte in Tab. 11.2 und 11.3 bestätigt, in denen Atomladungen und Dipolmomente für ausgewählte Geometrien und Zustände angegeben sind. Die CASSCF(10,9)-Dipolmomente — wie auch das für den Grundzustand angegebene MP2-Dipolmoment — sind in den meisten Fällen etwas höher als die CASSCF(12,12)-Ergebnisse. In den MD-Simulationen sank das Gesamtdipolmoment jedoch wieder leicht, da die Methylgruppen

Tab. 11.2: Atomare Punktladungen aus den CASSCF(10,9)-Rechnungen mit CHELPG-Algorithmus und berechnete Dipolmomente für die verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN an der planaren MP2-Geometrie des Grundzustands.

Zustand			S_0	L_b	L_a
Twistwinkel	$\theta/^\circ$		0	0	0
Ladung	q/e	C ₁	0.030	0.126	-0.118
		C ₂ , C ₆	-0.125	-0.139	-0.121
		C ₃ , C ₅	-0.196	-0.159	-0.213
		C ₄	0.269	0.204	0.319
		C ₇	0.345	0.296	0.328
		C'H ₃ , C''H ₃	0.141	0.167	0.222
		H ₁ , H ₄	0.122	0.100	0.112
		H ₂ , H ₃	0.136	0.111	0.112
		N ₁	-0.322	-0.337	-0.182
		N ₂	-0.477	-0.447	-0.569
Dipolmoment	μ/D	CASSCF(12,12)	6.71	6.95	13.65
		CASSCF(10,9)	6.78	6.72	14.35
		MD/starres DMABN	6.23	6.24	13.91

von DMABN zu auf C' und C'' zentrierten *united atoms* zusammengefaßt wurden. Dadurch erhielt man eine implizite Berücksichtigung der Methylrotationen und eine geringere Anzahl von Wechselwirkungszentren. Die Angaben in Tab. 11.3 zeigen auch, daß der Übergang von für jeden Zustand optimierten Geometrien beim starren DMABN auf eine modifizierte Grundzustandsgeometrie im flexiblen Modell nur äußerst geringe Auswirkungen auf das Dipolmoment hat. Im Vergleich mit experimentellen Dipolmomenten (siehe Tab. 3.6) liegen alle berechneten Werte im unteren Bereich; allerdings variieren die experimentellen Werte je nach Meßmethode und Versuchsbedingungen bekanntermaßen recht stark. Dies liegt daran, daß das Dipolmoment in Lösung, wo die Experimente stattfanden, durch Polarisierungseffekte üblicherweise höher ist als das des isolierten Moleküls, an dem die Berechnungen durchgeführt wurden. Es ist also zu erwarten, daß die Lösungsmittelfekte tendenziell unterschätzt werden. Um dies zu testen, wurden in einer Simulation mit flexiblem DMABN künstlich die Atomladungen und damit auch die Dipolmomente aller Zustände um einem Faktor 1.2* erhöht.

Im folgenden soll ein Blick auf die Ladungsverteilungen selbst geworfen werden. Insgesamt folgt die Variation der Ladungen mit Zustand und Twistwinkel physikalisch sinnvollen Trends; man kann also von einer guten Repräsentation der Atomladungen durch die CHELPG-Berechnungen ausgehen. Die größten positiven Ladungen findet man üblicherweise auf den Kohlenstoffatomen C₄ und C₇ und die größten negativen auf den beiden Stickstoffatomen. An der planaren Grundzustandsgeometrie in Tab. 11.2 kann man

*Dieser wurde aus der üblichen Steigerung des Dipolmoments für ein polarisierbares Solute bei Rechnungen in MeCN übernommen (siehe z. B. Ref 36, 39, 270, 462, 463).

Tab. 11.3: Atomare Punktladungen aus den CASSCF(10,9)-Rechnungen mit CHELPG-Algorithmus und berechnete Dipolmomente für die verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN an den MP2-Geometrien des Grundzustands und den CIS-Geometrien der angeregten Zustände entlang des TICT-Reaktionsweges sowie im RICT-Minimum.

Zustand		S_0		L_b		L_a		S_3
Twistwinkel	$\theta/^\circ$	0	90	0	90	0	90	0
Ladung	q/e							
	C ₁	0.030	0.033	0.123	0.036	-0.190	-0.101	0.688
	C ₂ , C ₆	-0.125	-0.127	-0.147	-0.083	-0.084	-0.085	-0.249 ^a
	C ₃ , C ₅	-0.196	-0.188	-0.205	-0.188	-0.245	-0.346	-0.222 ^a
	C ₄	0.269	0.370	0.244	0.396	0.395	0.111	0.395
	C ₇	0.345	0.350	0.331	0.342	0.383	0.368	-0.369
	C'H ₃ , C''H ₃	0.141	0.101	0.179	0.106	0.229	0.154	0.173 ^a
	H ₁ , H ₄	0.122	0.130	0.107	0.106	0.114	0.108	0.135 ^a
	H ₂ , H ₃	0.136	0.117	0.125	0.104	0.116	0.120	0.171 ^a
N ₁	-0.322	-0.354	-0.344	-0.393	-0.255	0.285	-0.255	
N ₂	-0.477	-0.464	-0.472	-0.471	-0.591	-0.565	-0.475	
Dipolmoment	μ/D							
	MP2 ^b , CASSCF(12,12) ^c	7.27	4.75	7.31	4.57	13.21	14.97	14.47
	CASSCF(10,9)	6.78	4.86	7.04	4.71	13.81	15.45	15.05
	MD/starres DMABN	6.23		6.60	4.39	13.38	14.79	14.34
	MD/flexibles DMABN	6.23	4.57	6.68	4.44	13.42	14.76	

^a Mittelwert von in C_2 -Symmetrie äquivalenten Atomen

^b für den Grundzustand

^c für die angeregten Zustände

deutlich die Unterschiede zwischen den sehr ähnlichen Ladungsverteilungen für S_0 und L_b und der bereits hier sehr viel inhomogeneren Ladungsverteilung für den L_a -Zustand erkennen: Die Ladung auf N₁ ist erheblich weniger negativ und auf C₄ etwas positiver, während sie auf N₂ stärker negativ wird und auf C₁ sogar ihr Vorzeichen von plus nach minus wechselt.

Dieser Trend setzt sich fort, wenn man die einzelnen Zustände an ihren optimierten Geometrien entlang des TICT-Reaktionsweges betrachtet (siehe Tab. 11.3). Hier ist zunächst zu erwähnen, daß sich bei $\theta = 0^\circ$ weder die Ladungsverteilungen noch die Dipolmomente signifikant von denen an der Grundzustandsgeometrie unterscheiden, auch wenn die Abweichungen im L_a - etwas größer als im L_b -Zustand sind. Dies ist ein weiteres Indiz für die nicht sehr große Bedeutung der übrigen intramolekularen Koordinaten bzgl. der Moleküleigenschaften (siehe Kap. 7.1.4). Im S_0 - und L_b -Zustand ändert sich entlang des Twistwinkels außer einer geringfügigen Verschiebung der Elektronen insbesondere von C₄ auf die Dimethylaminogruppe nur wenig; allerdings sind die Änderungen in L_b etwas größer als in S_0 . Im Gegensatz dazu sind im L_a -Zustand mit der Torsion signifikante Umlagerungen der Elektronenverteilung zu beobachten: Insbesondere wechselt die Ladung auf N₁ um ca. 0.5 e von minus nach plus, wobei ein Großteil der überschüssigen Ladung auf C₄ lokalisiert wird.

Zum Vergleich ist in Tab. 11.3 auch die Ladungsverteilung des RICT-Zustands S_3 an seiner CIS-Minimumsgeometrie in C_s -Symmetrie angegeben (siehe Kap. 7.3.1). Er hat eine

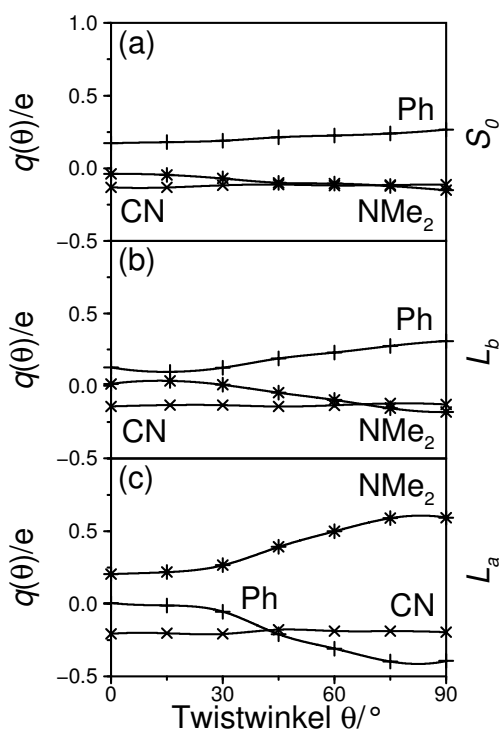


Abb. 11.3: Verlauf der Summen der CASSCF(10,9)-Ladungen auf den Dimethylamino-, Benzol- und Nitriluntereinheiten von DMABN entlang des TICT-Reaktionsweges, berechnet an den MP2-Geometrien für den Grundzustand und den CIS-Geometrien für die angeregten Zustände. Sterne für die Dimethylaminogruppe (NMe₂), Kreuze für den Benzolring (Ph) und X für die Nitrilgruppe (CN). (a): Ladungen im S₀-Zustand; (b): Ladungen im L_b-Zustand; (c): Ladungen im L_a-Zustand.

extrem inhomogene Ladungsverteilung, insbesondere mit einer hohen positiven Ladung auf C₁ und einer hohen negativen Ladung auf C₇, obwohl dieses Atom sonst immer positiv ist. Hier handelt es sich also um einen relativ lokalisierten Elektronentransfer von etwa -0.8 e vom Benzolring auf die Nitrilgruppe.

Ein besonders anschauliches Bild des intramolekularen Ladungstransfers von DMABN entlang des TICT-Reaktionsweges erhält man, wenn man die jeweiligen Ladungen auf den Dimethylamino-, Benzol- und Nitriluntereinheiten für die einzelnen Zustände summiert, was in Abb. 11.3 gezeigt ist. Die moderate Polarität von S₀- und L_b-Zustand bei $\theta = 0^\circ$ wird durch eine Ladungstrennung zwischen positivem Benzolring und negativer Nitrilgruppe verursacht. Während des Twists kommt eine zusätzliche, räumlich entgegengesetzte Verschiebung von Elektronen vom Benzolring auf die Dimethylaminogruppe hinzu, die zum beobachteten sinkenden Dipolmoment führt (siehe Kap. 7.1). Im Gegensatz dazu kann man im stark polaren L_a-Zustand bereits bei planarer Geometrie eine deutliche Ladungstrennung zwischen positiver Dimethylamino- und negativer Nitrilgruppe erkennen. Diese wird zu höheren Twistwinkeln hin durch einen zusätzlichen Elektronentransfer von etwa -0.4 e von der Aminogruppe zum Benzolring verstärkt, der das Dipolmoment weiter erhöht.

Tab. 11.4: Lennard-Jones-Parameter für DMABN.

Atom	LJ-Parameter ^a		LJ-Parameter ^b	
	ϵ/eV	$\sigma/\text{\AA}$	ϵ/eV	$\sigma/\text{\AA}$
C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , C ₆	0.00304	3.550	0.00469 ^c	3.289 ^c
C ₇	0.00650	3.650	0.00431 ^d	3.400 ^d
C'H ₃ , C''H ₃	0.00737	3.800	0.00898 ^e	3.775 ^e
H ₁ , H ₂ , H ₃ , H ₄	0.00130	2.420	0.00054 ^c	2.612 ^c
N ₁	0.00737	3.250	0.00737 ^e	3.250 ^e
N ₂	0.00737	3.200	0.00431 ^d	3.300 ^d

^a aus Ref. 485, 486

^b nur zu Testzwecken und einzeln für Dimethylamino-, Benzol- und Nitriluntereinheit

^c aus Ref. 505

^d aus Ref. 506

^e aus Ref. 481, 482

Im starren Modell für DMABN konnten die so erhaltenen CASSCF(10,9)-Ladungsverteilungen direkt für jeden der simulierten Punkte, d. h. jede optimierte Molekülstruktur eines Zustands entlang des TICT-Reaktionspfades, übernommen werden (siehe Kap. 11.1.1). Für die Betrachtung vertikaler Übergänge war es allerdings zusätzlich erforderlich, auch die Ladungsverteilung des jeweiligen Endzustands an der Konformation des Ausgangszustands zu berücksichtigen. Deshalb wurden an der planaren MP2-Geometrie des Grundzustands ebenfalls atomare Punktladungen für L_b und L_a (siehe Tab. 11.2) und an den CIS-Geometrien der angeregten Zustände ebenfalls Ladungen für den S_0 -Zustand berechnet.

Innerhalb des für das flexible DMABN angewendeten intramolekular adiabatischen Bildes konnte darauf verzichtet werden, und es wurden nur die Ladungsverteilungen der geometrieoptimierten Zustände verwendet (siehe z. B. Tab. 11.3). Allerdings kann sich in diesem Modell der Twistwinkel dynamisch ändern, so daß jeder Wert zwischen $\theta = 0^\circ$ und 90° angenommen werden kann. Um auf einfache Weise die Ladungsneutralität zu erhalten, wurden die Werte zwischen den berechneten Punkten linear interpoliert. Da die Änderungen des Twistwinkels und dadurch der Atomladungen von Zeitschritt zu Zeitschritt nur klein sind, wurden die damit verbundenen Änderungen der Kräfte auf die Atome vernachlässigt, und für die Berechnung der Kräfte in den MD-Simulationen nur die aktuellen Ladungswerte herangezogen.

Die Parameter für die Lennard-Jones-Wechselwirkungen von DMABN mit dem Lösungsmittel wurden dem in Kap. 10.2.5 beschriebenen OPLS-Kraftfeld in seiner Variante für Benzolderivate [485, 486] entnommen und sind in Tab. 11.4 aufgelistet. Obwohl ursprünglich für Grundzustandsmoleküle entwickelt, wurden sie hier unverändert für die angeregten Zustände übernommen. Die Bestimmung unbekannter Lennard-Jones-Parameter ist bisher nur mit großem Aufwand oder in geringer Genauigkeit möglich [407]. Daher ist dies eine übliche Näherung, die auch in vergleichbaren Studien eingesetzt wurde (siehe z. B.

Ref. 92, 97, 440, 441, 444, 445, 457, 458, 501, 502, 507). Es ist jedoch anzunehmen, daß die elektronische Anregung nicht nur die elektrostatischen, sondern auch die Dispersions- und Austauschwechselwirkungen der Atome ändert. Simulationen haben gezeigt, daß Variationen in der Tiefe des van der Waals-Minimums und der Größe der Atome eines Solutes Energetik, Struktur und Dynamik der Solvation beeinflussen können [447–449, 508, 509]. Da hier jedoch nur valenzangeregte Zustände behandelt werden, ist zumindest in der Ausdehnung der Atome nicht mit großen Unterschieden zum Grundzustand zu rechnen.

Neben der Abhängigkeit vom elektronischen Zustand ist auch eine Abhängigkeit der Lennard-Jones-Parameter von der Geometrie bzw. dem Twistwinkel zu erwarten. In Kraftfeldern wird dies jedoch i. allg. nicht berücksichtigt [290]. Im Fall von DMABN konnte sogar explizit gezeigt werden, daß dieser Anteil vernachlässigbar ist [45]. Um die generelle Abhängigkeit der Solvationsergebnisse von den Lennard-Jones-Parametern für DMABN zu testen, wurden für den L_a -Zustand bei $\theta = 90^\circ$ jeweils einzeln die Parameter für Dimethylamino-, Benzol- und Nitriluntereinheit durch Werte aus Kraftfeldern für Methylamin [481, 482], Benzol [505] und MeCN [506] ersetzt (siehe Tab. 11.4).

11.1.3 Lösungsmittelmodelle

In der vorliegenden Arbeit wurde die Solvation von starrem DMABN in den Lösungsmitteln Cyclopentan (CPen) und MeCN und von flexiblem DMABN in MeCN und MeOH untersucht. CPen dient als Beispiel für ein unpolares, MeCN als Beispiel für ein polares aprotisches und MeOH als Beispiel für ein polares protisches Lösungsmittel etwa gleicher Polarität (siehe Dipolmomente und Dielektrizitätskonstanten in Tab. 11.5). Dementsprechend tritt bei DMABN in MeCN und MeOH duale Fluoreszenz auf, während sich in CPen vergleichbaren Kohlenwasserstoffen nur die normale Emissionsbande zeigt (siehe Tab. 3.1).

Zur Vereinfachung der MD-Simulationen wurden hier nur starre, aus Coulomb- und Lennard-Jones-Potentialen zusammengesetzte Lösungsmittelmodelle eingesetzt. Von

Tab. 11.5: Experimentelle Dipolmomente, Dielektrizitätskonstanten und Dichten der Lösungsmittel bei 298 K, daraus resultierende Boxlängen sowie die Cutoffs in den NPT -Simulationen mit flexiblem DMABN.

Solvens	Dipolmoment ^{a,b} μ/D	Dielektrizitätskonstante ^a ϵ	Dichte $\rho/g\text{ cm}^{-3}$	Boxlänge $R_{\text{box}}/\text{\AA}$	Cutoff $R_{\text{cut}}/\text{\AA}$
CPen	≈ 0	1.9687	0.7457 ^{a,c}	34.2	
MeCN	3.92	35.72	0.777 ^d	28.2	13.5
MeOH	1.70	32.63	0.7866 ^e	25.9	12.5

^a aus Ref. 122

^b in der Gasphase

^c bei 293 K

^d aus Ref. 480

^e aus Ref. 478

Tab. 11.6: Lennard-Jones-Parameter, atomare Punktladungen, Bindungslängen, Bindungswinkel und Dipolmomente der Lösungsmittelmodelle.

Solvens	Kraftfeld	Atom	LJ-Parameter		Ladung q/e	Abstand $R/\text{Å}$	Winkel $\varphi/^\circ$	Dipolmoment μ/D
			ϵ/eV	$\sigma/\text{Å}$				
CPen ^a		CH ₂	0.00607	3.850	0.000	1.530	72.0	0.00
MeCN	Model I ^b	CH ₃	0.00898	3.775	0.150	1.458	180.0	3.44
		C	0.00650	3.650	0.280	1.157		
		N	0.00737	3.200	-0.430			
	Model II ^c	CH ₃	0.01646	3.600	0.269	1.460	180.0	4.12
		C	0.00431	3.400	0.129	1.170		
		N	0.00431	3.300	-0.398			
MeOH ^d		CH ₃	0.00898	3.775	0.265	1.430	108.5	2.22
		O	0.00737	3.070	-0.700	0.945		
		H	0.00000	0.000	0.435			

^a aus Ref. 477^b aus Ref. 480^c aus Ref. 506^d aus Ref. 478

zentraler Bedeutung sind die Untersuchungen in MeCN, da dies eines der am häufigsten im Zusammenhang mit dem Ladungstransferprozeß verwendeten Solvenzien ist. Für MeCN sind eine Reihe von Kraftfeldmodellen bekannt, die aus drei [480, 506, 510] oder sechs [511–514] Wechselwirkungszentren bestehen und an experimentelle Lösungsmitteldaten [480, 506, 510, 511, 514] oder *ab initio*-Potentiale [512, 513] angepaßt wurden. Analog zu DMABN wurde hier zunächst das OPLS-Kraftfeld [480] ausgewählt („Modell I“, siehe Tab. 11.6). In diesem Modell wird die CH₃-Gruppe als *united atom* beschrieben; um in den MD-Simulationen jedoch lineare Moleküle zu vermeiden, wurden die Massen der Wasserstoffatome an ihren ursprünglichen Positionen — im Abstand von 1.09 Å und mit einem Winkel von 109.47° um das zentrale Kohlenstoffatom — belassen. Mit den OPLS-Parametern wird das experimentelle Dipolmoment (siehe Tab. 11.5) jedoch unterschätzt. Deshalb wurde zusätzlich ein zweites Dreizentrenkraftfeld von Edwards *et al.* [506] getestet („Modell II“, siehe Tab. 11.6). Dieses überschätzt — im Einklang mit der zu erwartenden Polarisierung in der Flüssigkeit — das Dipolmoment von MeCN etwas und konnte in einer Vergleichsstudie einige Flüssigkeitseigenschaften auch besser wiedergeben [510].

Die Parameter für CPen [477] und MeOH [478] wurden ebenfalls dem OPLS-Kraftfeld entnommen (siehe Tab. 11.6). CPen hat für Flüssigkeitssimulationen gegenüber anderen Kohlenwasserstoffen den Vorteil, daß es relativ wenig flexibel ist. Es konnte daher als starres regelmäßiges Fünfeck angenähert werden, das aus fünf zu *united atoms* zusammengefaßten CH₂-Gruppen ohne Ladung aufgebaut ist. MeOH ist zwar flexibel, seine kleine CH₃-Gruppe läßt sich aber ähnlich wie bei DMABN und MeCN gut zu einem Zentrum zusammenfassen, so daß die interne Rotation vernachlässigt wird; damit hat es

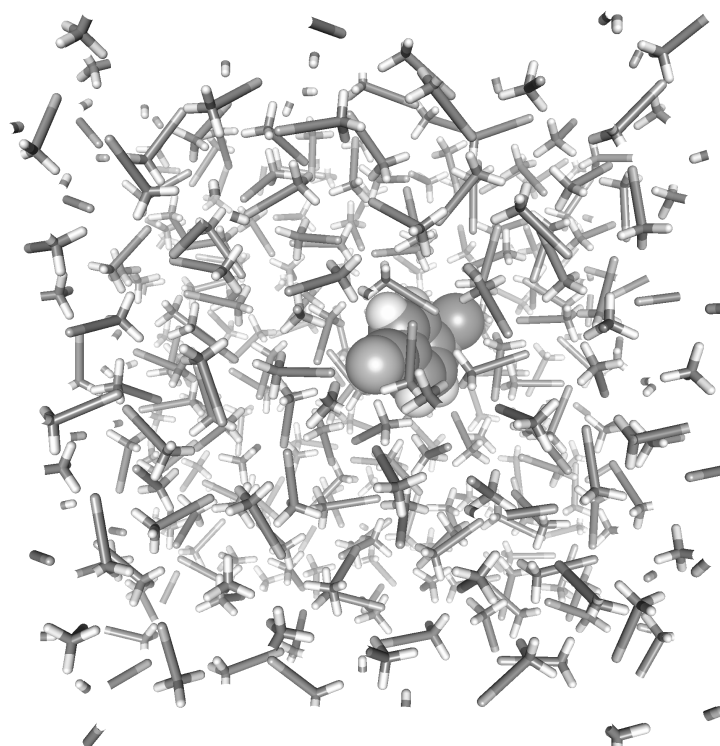


Abb. 11.4: Beispielkonfiguration* des simulierten Systems in der periodischen Box. DMABN mit raumfüllenden Atomen und Lösungsmittelmoleküle im Stabmodell.

Dreiecksgestalt. Obwohl dieses Modell keine expliziten Wasserstoffbrückenpotentiale enthält, werden diese Wechselwirkungen durch das Kraftfeld erfahrungsgemäß geeignet beschrieben [515]. Das Dipolmoment liegt etwas über dem Gasphasenwert (siehe Tab. 11.5).

Die Lennard-Jones-Wechselwirkungen für die verschiedenen Solute-Solvens- und Solvens-Solvens-Atompaare wurden mit Hilfe der Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln Gl. 10.6 ermittelt. Die Verwendung der OPLS-Mischungsregeln Gl. 10.10 führte zu ähnlichen Ergebnissen (siehe Kap. 12.1.3).

11.2 Molekulardynamik-Simulationen

11.2.1 Bedingungen und Ablauf

Das simulierte System bestand aus einer kubischen Box, gefüllt mit jeweils einem DMABN und 255 Solvensmolekülen; eine Beispielkonfiguration zeigt Abb. 11.4. Da bereits eine kleinere Anordnung aus 128 Molekülen zu vergleichbaren Ergebnissen führte (siehe Kap. 12.1.3), kann die Systemgröße als konvergiert angesehen werden. Die Boxlänge[†]

*Es handelt sich um das flexible DMABN im L_a -Zustand mit Torsionspotential IV in MeCN Modell I als Lösungsmittel nach 5000 Zeitschritten Equilibrierung und 50000 Zeitschritten Simulation.

[†]Bei den Simulationen mit flexiblem DMABN ist dies nur die Startboxlänge (s. u.).

wurde entsprechend den Flüssigkeitsdichten der Lösungsmittel gewählt (siehe Tab. 11.5); ein Lösungsmittelmolekül wurde jeweils durch DMABN ersetzt. Abgeschlossen wurde die Box durch dreidimensional-periodische Randbedingungen. Mit diesem System wurden für das starre DMABN an jeder entlang des TICT-Reaktionsweges optimierten Geometrie der elektronisch angeregten Zustände mit der jeweils entsprechenden Ladungsverteilung sowie an der planaren Grundzustandsgeometrie mit S_0 -, L_b - und L_a -Ladungsverteilungen MD-Simulationen im Gleichgewicht durchgeführt. Für das flexible Modell war pro Zustand und gefittetem Potential nur eine Rechnung erforderlich. Die Simulationen liefen für starres und flexibles DMABN im Prinzip gleich ab, die Bedingungen waren jedoch z. T. unterschiedlich. Einen Überblick über die Unterschiede gibt Tab. 11.7.

Bei der Definition des Systems unterscheiden sich die beiden Modelle nur in der Behandlung der langreichweitigen Wechselwirkungen. Beim starren DMABN wurden die Coulomb-Wechselwirkungen des aktuell simulierten Zustands mit der Ewald-Summenteknik Gl. 10.11 [489] behandelt; für die gleichzeitig berechneten vertikal darüber bzw. darunter liegenden Zustände wurde aus Effizienzgründen nur ein Switch mit kubischen Splines angewendet. Der dadurch gemachte Fehler ist vernachlässigbar [93]. Beim flexiblen Modell bediente man sich stattdessen des Reaktionsfeldansatzes Gl. 10.12 [490]; es konnte gezeigt werden, daß sich die Ergebnisse nicht wesentlich von einer Berechnung mit der Ewald-Summe unterscheiden. Zudem wurde die Auswahl der berechneten Atomabstände durch Einsatz einer Verlet-Nachbarschaftsliste [500] (siehe Kap. 10.3.6) vereinfacht.

Ein wichtiger Unterschied zwischen beiden Modellen ist das verwendete Ensemble. Die Simulationen mit starrem DMABN wurden in dem für MD-Ansätze als Standard zu bezeichnenden NVE -Ensemble durchgeführt. Dabei wurde die Starttemperatur auf 298 K festgelegt; ihr Mittelwert unterschied sich von Simulation zu Simulation jedoch um bis zu 16 K. Für die mit diesen Rechnungen ermittelten Eigenschaften hatte das jedoch nur untergeordnete Bedeutung. Für die Simulationen mit flexiblem DMABN wurde das den realen Versuchsbedingungen näher kommende NPT -Ensemble nach Hoover [498] in der in Kap. 10.3.5 beschriebenen Melchionna-Variante [499] gewählt. Temperatur und Druck wurden durch Relaxationskonstanten von 0.2 ps bzw. 1.0 ps* bei 298 K bzw. 1.013 bar festgehalten. Ihre Mittelwerte wurden um wenige hunderstel Kelvin bzw. wenige Bar eingehalten und die Standardabweichungen lagen bei maximal 12 K bzw. 0.4 kbar. Aufgrund der in diesem Ensemble auftretenden isotropen Volumenänderungen mußte der Cutoff der nichtbindenden Wechselwirkungen von der halben Boxlänge auf die in Tab. 11.5 angegebenen Werte reduziert werden.

In den Simulationen mit starrem DMABN bestand das gesamte System nur aus rigiden Molekülen. Die Bewegungsgleichungen konnten daher mit dem in Kap. 10.3.3 dargestellten Quaternionen-*leap frog*-Algorithmus von Fincham [493] gelöst werden. Ein Zeitschritt von 2.5 fs reichte aus, um die Standardabweichungen der Gesamtenergien auf 0.01 eV über 50 ps zu beschränken. In den Simulationen mit dem flexiblen Modell wurden die Constraints, die die Twistkoordinate definieren (siehe Kap. 11.1.1), mit dem QSHAKE-Algorithmus [467]

*Dies entspricht grob den Rotations- und Translationsantwortzeiten von MeCN Modell I (siehe Kap. 12.1.8).

Tab. 11.7: Vergleich der Bedingungen für die MD-Simulationen mit starrem und mit flexiblem DMABN.

Kenngröße		DMABN-Modell	
		starr	flexibel
langreichweitige Wechselwirkungen	Coulomb	Ewald-Summe ^a	Reaktionsfeld ^{a,b}
	Cutoff Algorithmus	kubischer Spline-Switch ^b 1/2 R_{box} konventionell	siehe Tab. 11.5 Verlet-Nachbarschaftsliste
Ensemble		NVE	Hoover- NPT
Temperatur	T	298 K ^c	298 K
Druck	P		1.013 bar
Integration		Quaternionen- <i>leap frog</i>	FIQA mit QSHAKE
Zeitschritt	Δt	2.5 fs	1.0 fs
Startkonfiguration		equilibriert	optimiert
Equilibrierung	Länge	2000 Δt	5000 Δt
	Reskalierung	5 Δt	10 Δt
Simulation im GG	Länge	20000 Δt^d	50000 Δt^d
		100000 $\Delta t^{e,f,g}$	250000 $\Delta t^{e,f,h}$
NEMD ^{f,h}	Trajektorien	100	100
	Abstand	1000 Δt^g	2000 Δt^g
	Länge	2500 Δt^g	10000 Δt
Programm		MDMPOl 1.1	DL_POLY 2.11

^a für den simulierten Zustand^b für vertikale Übergänge^c Startwert^d für Geometrien und Energien^e für Paarverteilungs- und Autokorrelationsfunktionen^f nur mit MeCN Modell I^g Minimalwert^h nur mit Potential IV

aus Kap. 10.3.4 konstant gehalten; dazu mußte der Zeitschritt auf 1.0 fs verkleinert werden. Dies wurde mit einer FIQA-Integration [494] (siehe Kap. 10.3.3) verbunden. Die größeren Standardabweichungen der energetischen Erhaltungsgröße des Hoover- NPT -Ensembles von bis zu 0.2 eV sind zum einen typisch für nicht- NVE -Ensemble. Zum anderen kann man sie möglicherweise auf die Näherungen zurückzuführen, die im flexiblen Modell bei der Berechnung der Kräfte für die Änderung der Atomladungen entlang des Twistwinkels gemacht wurden (siehe Kap. 11.1.1).

Die Startkonfigurationen für die Gleichgewichtssimulationen von starrem DMABN in jedem Lösungsmittel wurden vorhergehenden Testrechnungen entnommen [516]. Im flexiblen

Modell wurden zunächst für den S_0 - und L_b -Zustand bei $\theta = 0^\circ$ und für den L_a -Zustand bei 90° mit einer angepaßten Variante des Programms RANGENCONF [517] zufallsverteilte Strukturen erzeugt und dann bei festgehaltenem Twistwinkel durch NVE -Simulationen bei 0 K optimiert. Danach* wurde das System für jeweils 5 ps[†] equilibriert, wobei die Geschwindigkeiten in regelmäßigen Abständen reskaliert wurden (siehe Tab. 11.7). Schließlich konnte sich das System für 50 ps frei entwickeln, wobei die interessierenden Eigenschaften aufgezeichnet wurden. Mit MeCN Modell I als Lösungsmittel bzw. Potential IV für den Twistwinkel wurde diese Simulationsperiode auf mindestens 250 ps verlängert, um glatte Paarverteilungs- und Autokorrelationsfunktionen sowie eine ausreichende Anzahl von Startkonfigurationen für die NEMD-Simulationen zu erhalten.

Um die Nichtgleichgewichtsdynamik für den Übergang von einem elektronischen Zustand von DMABN in einen anderen zu untersuchen, wurden zusätzlich NEMD-Simulationen (siehe Kap. 10.3.11) durchgeführt. Das starre Modell beschränkt dabei die Dynamik auf die reine Solvatation. Da hierbei nicht mit starken Änderungen entlang der TICT-Koordinate zu rechnen ist, wurden nur Rechnungen an der optimierten Grundzustandsgeometrie bei $\theta = 0^\circ$ durchgeführt. Mit dem flexiblen Modell kann man hingegen die Kombination von Solvations- und Twistdynamik untersuchen. Dabei interessieren zum einen die Zustandsübergänge von S_0 nach L_b und L_a , die das Verhalten direkt nach der Absorption widerspiegeln. Zum anderen sind im Hinblick auf intramolekulare strahlungslose Prozesse auch die Übergänge zwischen L_b - und L_a -Zustand und umgekehrt wichtig. Dazu wurden jeweils im Gleichgewicht des Ausgangszustands 100 Konfigurationen[‡] erzeugt, die mindestens eine bestimmte Zeit[§] (siehe Tab. 11.7) auseinanderlagen und an denen sich die Energiedifferenz für den Übergang zum Endzustand um nicht mehr als die Standardabweichung vom Mittelwert unterschied. Dann wurden die Atomladungen und im flexiblen Modell ebenso das Torsionspotential auf die Werte des Endzustands gewechselt und das System für mehrere Picosekunden (siehe Tab. 11.7) beobachtet.

Alle Simulationen mit dem starren Modell von DMABN wurden im Programm MDMPOL 1.1 [487] durchgeführt. Dieses wurde dazu um Code zur gleichzeitigen Berechnung mehrerer Ladungsverteilungen [516], zur Extraktion von Konfigurationen für NEMD-Simulationen [516] und zur Erzeugung von Radial- und Winkelverteilungsfunktionen erweitert. Für die Simulationen des flexiblen DMABNs wurde das Programm DL_POLY 2.11 [488] eingesetzt. Hier wurden Möglichkeiten zur parallelen Behandlung mehrerer Zustände, zur Veränderung von Punktladungen entlang einer internen Torsionskoordinate und zur Aufteilung der Wechselwirkungsenergien zwischen Solute und Solvens (siehe Kap. 11.2.2) ergänzt. Zusätzliche separate Auswertungsprogramme für beide Pakete erlaubten neben der Extraktion von Daten aus den Outputdateien u. a. die Berechnung von Histogrammen und Autokorrelationsfunktionen aus den Gleichgewichtssimulationen sowie die Mittelung von Daten und die Erzeugung von Antwortfunktionen aus den NEMD-Rechnungen.

*Auf eine Aufheizphase wurde verzichtet.

[†]Dies ist länger als die langsamste festgestellte Relaxationszeit für MeCN Modell I (siehe Kap. 12.1.8).

[‡]Das Verschwinden von Schwankungen zeigte, daß in den meisten Fällen die Ergebnisse bei dieser Anzahl konvergiert waren.

[§]Diese wurde größer als die erwartete Antwortzeit des Systems gewählt.

11.2.2 Auswertung

An dieser Stelle sollen einige im weiteren Verlauf der Arbeit auftretende Größen definiert werden, soweit dies nicht bereits in Kap. 10 geschehen ist. Für die Lösung eines Moleküls in einem Lösungsmittel kann man den Gesamttraum der Ortskoordinaten \mathbf{r}^N in die Koordinaten des Solute \mathbf{r}^s und die Koordinaten des Solvens \mathbf{r}^S aufspalten. Die gesamte potentielle Energie einer beliebigen Konfiguration eines nichtpolarisierbaren Solute-Solvens-Systems, bei der sich das gelöste Molekül im elektronischen Zustand n befindet, ist bei gegebenem Kraftfeld dann die Summe

$$U_n(\mathbf{r}^s, \mathbf{r}^S) = U_n^s(\mathbf{r}^s) + U^S(\mathbf{r}^S) + U_n^{sS}(\mathbf{r}^s, \mathbf{r}^S) + U^{SS}(\mathbf{r}^S) \quad (11.2)$$

der internen Energien von Solute U_n^s und Solvens U^S und der Solute-Solvens- und Solvens-Solvens-Wechselwirkungsenergien U_n^{sS} und U^{SS} . Im Fall des starren DMABNs ist die Geometrie des Solute — mit Ausnahme der sechs Koordinaten für Translation und Rotation — vollständig durch Angabe des Zustands n_{opt} , an dem das Molekül optimiert wurde, und des Twistwinkels θ spezifiziert. Die intramolekulare Zustandsenergie wurde näherungsweise den CASPT2(12,12)-Berechnungen am isolierten Molekül entnommen, es ist also $U_n^s(\mathbf{r}^s) = E_n^{\text{abs}}(n_{\text{opt}}, \theta)$. Im flexiblen DMABN-Modell ist die Geometrie nur noch von θ abhängig und die interne Energie mit dem gefitteten Torsionspotential entlang der TICT-Koordinate identisch, d. h. $U_n^s(\mathbf{r}^s) = V_{\text{tors},n}(\theta)$.

Die intramolekulare Energie der Lösungsmittelmoleküle ist bei den hier verwendeten rigiden, nichtpolarisierbaren Lösungsmittelmodellen konstant. Aus diesem Grund sind auch nur die Solute-Solvens- und nicht die Solvens-Solvens-Wechselwirkungen von der Ladungsverteilung auf DMABN im elektronischen Zustand n abhängig. Beide Energieanteile können im Prinzip in den MD-Simulationen berechnet werden. Allerdings ist bekannt, daß die konsistente Bestimmung von Solvens-Solvens-Energien schwierig ist [17]. Hier sind jedoch in erster Linie Energiedifferenzen

$$\begin{aligned} \Delta U_{n_i \rightarrow n_f}(\mathbf{r}^s, \mathbf{r}^S) &= -\Delta U_{n_f \leftarrow n_i}(\mathbf{r}^s, \mathbf{r}^S) \\ &= U_{n_f}^s(\mathbf{r}^s) - U_{n_i}^s(\mathbf{r}^s) + U_{n_f}^{sS}(\mathbf{r}^s, \mathbf{r}^S) - U_{n_i}^{sS}(\mathbf{r}^s, \mathbf{r}^S) \end{aligned} \quad (11.3)$$

bei vertikalen Übergängen von einem Anfangszustand n_i in einen Endzustand n_f von Interesse, aus denen sowohl die internen Solvensenergien als auch die Solvens-Solvens-Wechselwirkungen herausfallen. Deshalb wird in Analogie zu Ref. 435 eine sog. „elektronische Energie“

$$U_n^{\text{el}}(\mathbf{r}^s, \mathbf{r}^S) = U_n^s(\mathbf{r}^s) + U_n^{sS}(\mathbf{r}^s, \mathbf{r}^S) \quad (11.4)$$

definiert, in der nur die Energieanteile auftreten, an denen DMABN direkt beteiligt ist. Für sie gilt $\Delta U_{n_i \rightarrow n_f}^{\text{el}}(\mathbf{r}^s, \mathbf{r}^S) = \Delta U_{n_i \rightarrow n_f}(\mathbf{r}^s, \mathbf{r}^S)$.

Die Wechselwirkungsenergien können noch weiter aufgeteilt werden, z. B. mit

$$\begin{aligned} U_n^{sS}(\mathbf{r}^s, \mathbf{r}^S) &= U_{\text{elstat},n}^{sS}(\mathbf{r}^s, \mathbf{r}^S) + U_{\text{vdW}}^{sS}(\mathbf{r}^s, \mathbf{r}^S) \\ U^{SS}(\mathbf{r}^S) &= U_{\text{elstat}}^{SS}(\mathbf{r}^S) + U_{\text{vdW}}^{SS}(\mathbf{r}^S) \end{aligned} \quad (11.5)$$

in elektrostatische und van der Waals-Anteile U_{elstat} und U_{vdW} . In der hier verwendeten Näherung zustandsunabhängiger Lennard-Jones-Parameter verschwinden bei der Differenzbildung entlang vertikaler Übergänge davon alle Anteile bis auf $\Delta U_{n_i \rightarrow n_f}^{\text{SS}}(\mathbf{r}^{\text{S}}, \mathbf{r}^{\text{S}}) = \Delta U_{\text{elstat}, n_i \rightarrow n_f}^{\text{SS}}(\mathbf{r}^{\text{S}}, \mathbf{r}^{\text{S}})$. Auf der anderen Seite kann auch die Gesamtenergie*

$$H_n(\mathbf{r}^{\text{S}}, \mathbf{r}^{\text{S}}) = U_n(\mathbf{r}^{\text{S}}, \mathbf{r}^{\text{S}}) + K \quad (11.6)$$

betrachtet werden; in der vertikalen Differenz verschwindet die kinetische Energie K , und es ist $\Delta H_{n_i \rightarrow n_f}(\mathbf{r}^{\text{S}}, \mathbf{r}^{\text{S}}) = \Delta U_{n_i \rightarrow n_f}(\mathbf{r}^{\text{S}}, \mathbf{r}^{\text{S}})$. Im folgenden soll nicht mehr jeder dieser Terme einzeln behandelt werden, sondern es wird eine verallgemeinerte Energie $\mathcal{U}_n \in [H_n, U_n, U_n^{\text{S}}, U_n^{\text{SS}}, U_{\text{elstat}, n}^{\text{SS}}, U_{\text{vdW}}^{\text{SS}}, U_{\text{elstat}}^{\text{SS}}, U_{\text{vdW}}^{\text{SS}}]$ eingeführt, die ggf. durch die konkrete Größe zu ersetzen ist.

In MD-Simulationen werden die interessierenden Eigenschaften i. allg. durch Mittelung über möglichst viele Systemkonfigurationen gewonnen, um aussagekräftige Ergebnisse über den Phasenraum zu erhalten. In den Gleichgewichtssimulationen wurde dazu eine einzige lange Trajektorie verwendet, bei der das System für einen elektronischen Zustand n_{eq} von DMABN equilibriert wurde. n_{eq} kann sich dabei durchaus vom jeweils berechneten elektronischen Zustand n und dem Zustand n_{opt} , für den beim starren DMABN die Geometrie optimiert wurde, unterscheiden. Im folgenden soll als Beispiel die Mittelwertbildung besprochen werden; ähnliches gilt aber auch für die Berechnung von Histogrammen, Paarverteilungs- und Autokorrelationsfunktionen (siehe Kap. 10.3). Bei festgelegtem Kraftfeld und Lösungsmittelmodell sind im Grenzfall der Unabhängigkeit von der Startkonfiguration, d. h. für unendlich lange Simulationen, die Gleichgewichtsmittelwerte $\langle \mathcal{U}_n(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{S}}) \rangle_{n_{\text{eq}}}$ nur noch von n , n_{eq} und den Koordinaten $\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{S}}$, die im Solute jeweils konstant gehalten werden, abhängig. Im starren DMABN-Modell ist $\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{S}}$ durch n_{opt} und θ vollständig vorgegeben, d. h. $\langle \mathcal{U}_n(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{S}}) \rangle_{n_{\text{eq}}} = \langle \mathcal{U}_n(n_{\text{opt}}, \theta) \rangle_{n_{\text{eq}}}$. In den Simulationen mit dem flexiblen Modell ist die TICT-Koordinate dagegen selbst eine sich dynamisch ändernde Systemvariable und die zugrundeliegende optimierte Geometrie von DMABN immer die gleiche, so daß sich der Energiemittelwert zu $\langle \mathcal{U}_n(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{S}}) \rangle_{n_{\text{eq}}} = \langle \mathcal{U}_n \rangle_{n_{\text{eq}}}$ reduziert. Neben den Energien können u. a. auch alle nicht festgehaltenen geometrischen Koordinaten sinnvoll gemittelt werden, z. B. der Twistwinkel $\langle \theta \rangle_{n_{\text{eq}}}$ im flexiblen DMABN.

Um die Interpretation von Energieprofilen zu vereinfachen, werden die Energiewerte im folgenden — ähnlich wie im quantenchemischen Teil dieser Arbeit (siehe Kap. 6.3) — relativ zur sich im Gleichgewicht befindenden Lösung des Grundzustands angegeben. Dazu wurde an jeder Systemkonfiguration durch

$$\mathcal{U}_n^{\text{rel}}(\mathbf{r}^{\text{S}}, \mathbf{r}^{\text{S}}) = \mathcal{U}_n(\mathbf{r}^{\text{S}}, \mathbf{r}^{\text{S}}) - \langle \mathcal{U}_{S_0}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{S}}) \rangle_{S_0} \quad (11.7)$$

der entsprechende Mittelwert der Grundzustandsenergie abgezogen, wobei $\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{S}}$ für das starre DMABN durch $n_{\text{opt}} = S_0$ und $\theta = 0^\circ$ zu ersetzen und für das flexible DMABN wegzulassen ist. Als Beispiel gibt Tab. 11.8 einen Überblick über die Referenzwerte der elektronischen Energien $\langle U_{S_0}^{\text{el}}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{S}}) \rangle_{S_0}$ für die verschiedenen betrachteten Lösungsmittel und

*Im NVE -Ensemble ist dies die Erhaltungsgröße; im Hoover- NPT -Ensemble kommen entsprechend Gl. 10.46 noch Anteile aus den Temperatur- und Druckconstraints hinzu.

Tab. 11.8: Referenzwerte der elektronischen Energien für verschiedene DMABN-Modelle, Lösungsmittel und Potentialfunktionen, ermittelt aus entsprechenden MD-Simulationen im Gleichgewicht des Grundzustands.

DMABN-Modell	Solvens	Kraftfeld Funktion	Bedingung	Referenzenergie ^a $\langle U_{S_0}^{\text{el}}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}) \rangle_{S_0} / \text{eV}$
starr ^b	CPen			-1.0902
	MeCN	Modell I		-1.3375
			100000 Δt	-1.3560
		Modell II		-1.2806
flexibel ^c	MeCN ^d	Potential I		-1.4775
		Potential II		-1.4826
		Potential III		-1.5072
		Potential IV		-1.4942
			250000 Δt	-1.5034
			1.2 q	-1.5973
	MeOH	Potential IV		-1.1542

^a zuzüglich der CASPT2(12,12)-Energie von S_0 an der planaren MP2-Geometrie des Grundzustands von -457.03795 E_{h}

^b $\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}$ zu ersetzen durch $n_{\text{opt}} = S_0$ und $\theta = 0^\circ$

^c $\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}$ wegzulassen

^d Modell I

Torsionspotentiale. Man erkennt besonders die deutliche Abhängigkeit vom Solvens. Die Mittelwerte der kürzeren* und längeren[†] Simulationen unterscheiden sich nur geringfügig, was dafür spricht, daß die erhaltenen Gleichgewichte stabil sind. Die tieferen Werte beim flexiblen DMABN sind wahrscheinlich vor allem auf die Relaxation des Volumens im NPT -Ensemble, das im Fall von MeCN Modell I leicht sinkt, und die veränderte Berücksichtigung der langreichweitigen Wechselwirkungen zurückzuführen (siehe Tab. 11.7). Die benutzten Referenzenergien anderer Energieanteile werden ggf. im weiteren Text angegeben.

Bei der Bestimmung der Mittelwerte von Übergangsenergien zwischen elektronischen Zuständen n_i und n_f wurde — soweit im jeweiligen DMABN-Modell möglich — angenommen, daß das System im Anfangszustand n_i adiabatisch, d. h. mit in diesem Zustand optimierter DMABN-Geometrie[‡] und equilibrierter Struktur der Lösung, vorliegt. Der elektronische Übergang zum Endzustand n_f soll schnell genug verlaufen, um die jeweilige Systemkonfiguration unverändert zu lassen (vertikaler, Franck-Condon-artiger Übergang[§]).

*Diese wurden vor allem für die Vergleiche zwischen verschiedenen Solvenzen und Potentialfunktionen benutzt, um einheitliche Genauigkeit zu gewährleisten.

[†]Diese wurden i. allg. für die Paarverteilungs- und Autokorrelationsfunktionen im Gleichgewicht sowie als Referenz für die NEMD-Studien benutzt, um gute Statistik und konsistente Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsergebnisse zu erhalten.

[‡]Dies ist nur im starren Modell möglich.

[§]Siehe dazu die Anmerkungen zum flexiblen Modell in Kap. 11.1.1.

Dies bedeutet ($n_{\text{opt}} =$) $n_{\text{eq}} = n_i$ für beide Zustände und führt zu einer Energiedifferenz

$$\begin{aligned} \langle \Delta \mathcal{U}_{n_i \rightarrow n_f}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}) \rangle_{n_i} &= \langle \mathcal{U}_{n_f}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}) - \mathcal{U}_{n_i}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}) \rangle_{n_i} \\ &= \langle \mathcal{U}_{n_f}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}) \rangle_{n_i} - \langle \mathcal{U}_{n_i}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}) \rangle_{n_i}; \end{aligned} \quad (11.8)$$

$\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}$ ist wiederum beim starren DMABN durch $n_{\text{opt}} = n_i$ und θ zu ersetzen und für das flexible DMABN wegzulassen. Diese Definition ergibt für $n_i = S_0$ und $n_f = L_b$ oder L_a — und $\theta = 0^\circ$ im starren Modell — vertikale Anregungsenergien aus dem Grundzustand, die entsprechend Kap. 6.3 im folgenden als „Anregungs-“ oder „Absorptionsenergien“ bezeichnet werden. Die zugrundeliegenden Systemkonfigurationen im Grundzustand werden analog „Absorptionsgeometrien“ genannt. Bei $n_i = L_b$ oder L_a und $n_f = S_0$ erhält man umgekehrt die Übergangsenergien für die LE- und CT-Emission, also „Emissions-“ oder „Fluoreszenzenergien“ an den relaxierten „Fluoreszenzgeometrien“ der angeregten Zustände. Diese sind in beiden DMABN-Modellen entlang des gesamten TICT-Reaktionsweges zugänglich. Ersetzt man n_i und n_f wechselseitig durch L_b und L_a , sind auch die Energiedifferenzen zugänglich, die für Übergänge zwischen den beiden angeregten Zuständen erforderlich sind.

Mit diesen Definitionen können die in Kap. 10.3.9 eingeführten freien Energiedifferenzen und Reorganisationsenergien nach Bader, Berne *et al.* [501, 502] konkreter als

$$\begin{aligned} \Delta G_{n_i \rightarrow n_f}(\theta) &= \frac{1}{2} [\langle \Delta U_{n_i \rightarrow n_f}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}) \rangle_{n_i} - \langle \Delta U_{n_f \rightarrow n_i}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}) \rangle_{n_f}] \\ \lambda_{n_i \rightarrow n_f}(\theta) &= \frac{1}{2} [\langle \Delta U_{n_i \rightarrow n_f}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}) \rangle_{n_i} + \langle \Delta U_{n_f \rightarrow n_i}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}) \rangle_{n_f}] \end{aligned} \quad (11.9)$$

ausgedrückt werden. $\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}$ ist im starren Modell durch $n_{\text{opt}} = n_{\text{eq}}$ und θ zu ersetzen; beim flexiblen DMABN fallen alle Abhängigkeiten in runden Klammern weg. Für die zugehörigen Solvensanteile erhält man entsprechend

$$\begin{aligned} \Delta G_{n_i \rightarrow n_f}^{\text{S}}(\theta) &= \frac{1}{2} [\langle \Delta U_{n_i \rightarrow n_f}^{\text{SS}}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}) \rangle_{n_i} - \langle \Delta U_{n_f \rightarrow n_i}^{\text{SS}}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}) \rangle_{n_f}] \\ \lambda_{n_i \rightarrow n_f}^{\text{S}}(\theta) &= \frac{1}{2} [\langle \Delta U_{n_i \rightarrow n_f}^{\text{SS}}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}) \rangle_{n_i} + \langle \Delta U_{n_f \rightarrow n_i}^{\text{SS}}(\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}) \rangle_{n_f}]. \end{aligned} \quad (11.10)$$

Als gemeinsamer Nullpunkt wird — analog zu den relativen Energien — wiederum der equilibrierte Grundzustand festgelegt; es ist also $n_i = S_0$ und $n_f = L_b$ oder L_a — sowie im starren Modell beim Grundzustandsgleichgewicht $\theta = 0^\circ$.

Mit den auf die Gleichgewichtssimulationen folgenden NEMD-Simulationen wird das bisher entwickelte statische zu einem dynamischen Bild erweitert und die Zeit t als zusätzliche explizite Variable eingeführt. Ähnlich den oben erläuterten Franck-Condon-artigen Übergängen wurden bei $t = 0$ Ladungsverteilung und intramolekulare Potentialfunktion von DMABN vom elektronischen Zustand n_i , auf den das Gleichgewicht des Systems eingestellt war ($n_{\text{eq}} = n_i$), auf einen Zustand n_f gewechselt, auf den das System antworten sollte. Im starren Modell wurden diese Untersuchungen nur an der planaren Geometrie des Grundzustands ($n_{\text{opt}} = S_0$ und $\theta = 0^\circ$) durchgeführt, weshalb die Spezifizierung von $\mathbf{r}_{\text{const}}^{\text{s}}$ im folgenden weggelassen wird. Zur Erzeugung repräsentativer Ergebnisse war wiederum

eine Mittelung der Ergebnisse erforderlich, hier allerdings an jedem Zeitschritt über eine ausreichende Anzahl von Nichtgleichgewichtstrajektorien. Man erhält zeitabhängige Mittelwerte $\overline{\mathcal{U}_n(t)}_{n_i \rightarrow n_f}$. Der berechnete elektronische Zustand n darf sich dabei von n_i und n_f unterscheiden. Wichtig ist, daß n_i und n_f jeweils zu Beginn der Simulationen festgelegt wurden und auch n sich nicht mit t ändern konnte. Dynamische Übergänge zwischen Zuständen, etwa an Durchschneidungen der Potentialflächen, wurden also nicht berücksichtigt. Nichtgleichgewichtsmittelwerte $\overline{\Delta\mathcal{U}_{n_i \rightarrow n_f}(t)}_{n_i \rightarrow n_f}$ der Energiedifferenzen des jeweiligen Zustandsübergangs waren für die Berechnung von Stokes-Shift-Antwortfunktionen (siehe Kap. 10.3.11) erforderlich. Ihre Werte bei unendlicher Zeit wurden dabei durch die Gleichgewichtsmittelwerte $\langle \Delta\mathcal{U}_{n_i \rightarrow n_f} \rangle_{n_f}$ ersetzt.

Der wichtigste Unterschied zwischen den Simulationen mit starrem und flexiblem DMABN ist die dynamische Behandlung der TICT-Koordinate im letzten Modell. In den Gleichgewichtssimulationen führte dies in erster Linie dazu, daß sich der Konfigurationsraum für die Bildung von Mittelwerten u. a. Gleichgewichtsgrößen wie Paarverteilungs- und Autokorrelationsfunktionen von je einem festen Wert für θ auf die gesamte Bandbreite an Winkeln vergrößerte. Konfigurationen mit unterschiedlichem Twistwinkel konnten dabei mit je nach elektronischem Zustand und Form der internen Potentialfunktion von DMABN unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Außerdem bedeutete die TICT-Koordinate einen Relaxationsfreiheitsgrad für das Solute, der das Gewicht an der Gleichgewichtseinstellung im Verhältnis zum Lösungsmittel zu seinen Gunsten verschieben könnte. Wo nicht anders angemerkt, wurden die im flexiblen Modell auftretenden θ -Werte zwischen -180° und $+180^\circ$ aufgrund der zweizähligen Symmetrie des Torsionspotentials auf das Intervall von 0° bis 90° gefaltet.

Bei den NEMD-Simulationen konnte mit dem starrem DMABN-Modell nur der Anteil der Lösungsmittelrelaxation an der Gesamtdynamik des TICT-Prozesses untersucht werden. Zudem wurde die Dynamik nur an der planaren Grundzustandsgeometrie und damit direkt nach der Absorption erfaßt. Im Gegensatz dazu schloß das flexible Modell sowohl die Solvatations- als auch die Twistwinkeldynamik ein, was bei Gültigkeit des TICT-Mechanismus den wichtigsten Teilen der Reaktionsdynamik des Systems entsprechen sollte (siehe Kap. 3.2). Aussagen zu Kopplung der beiden Prozesse können zum einen aus Vergleich der Studien am starren und flexiblen Modell gewonnen werden. Eine weitere Möglichkeit ist es, den jeweiligen Anteil der Dynamik herauszuprojizieren, indem direkt Nichtgleichgewichtsmittelwerte des Twistwinkels $\overline{\theta(t)}_{n_i \rightarrow n_f}$ oder einzelner Energieanteile und die entsprechenden Antwort- und Autokorrelationsfunktionen gebildet werden.

12 Ergebnisse

12.1 Starres DMABN

12.1.1 Elektronische Energien im Gleichgewicht

Als erstes sollen die Profile der elektronischen Energien und Fluoreszenzenergien entlang des TICT-Reaktionsweges von in CPen und MeCN gelöstem DMABN diskutiert werden, die in Abb. 12.1 gezeigt sind. Unter Verwendung der in Kap. 11.2.2 festgelegten Definitionen (siehe Gl. 11.4 und 11.3) entsprechen diese Größen $\langle U_n^{\text{el}}(n_{\text{opt}}, \theta) \rangle_{n_{\text{eq}}}^{\text{rel}}$ und $\langle \Delta U_{n_i \rightarrow n_f}(n_i, \theta) \rangle_{n_i}$ in Abhängigkeit vom Twistwinkel θ . Innerhalb der für die MD-Simulationen gewählten Näherungen sind dabei die Kurven der elektronischen Energien im oberen Teil (a,b,c) von Abb. 12.1 für die angeregten Zustände in allen Koordinaten mit Ausnahme des Twistwinkels adiabatisch, d. h. $n_{\text{opt}} = n_{\text{eq}} = n$ mit $n = L_b$ oder L_a . Bei der Auswertung dieses Diagramms sollte also beachtet werden, daß zum einen die Dynamik der Prozesse nicht notwendigerweise diesem Gleichgewichtsbild folgt und zum anderen mit der elektronischen Energie nicht alle Energieanteile des Systems erfaßt sind (siehe Kap. 11.2.2). In Abb. 12.1(a,b,c) sind ebenfalls elektronische Energien für den Grundzustand angegeben, und zwar analog der Darstellungen im Quantenchemieteil (siehe Kap. 7) an der jeweils optimierten Geometrie und Solvensstruktur des L_b - und des L_a -Zustands, d. h. $n = S_0$ mit $n_{\text{opt}} = n_{\text{eq}} = L_b$ oder L_a . Dies bedeutet, daß die Differenz zwischen den L_a - und S_0 -Profilen in der Frank-Condon-Näherung direkt der Energie der CT-Fluoreszenz entspricht, die im unteren Teil (d,e,f) von Abb. 12.1 angegeben ist ($n_i = L_a$). Zusätzlich sind dort auch die vertikalen Übergangsenergien der LE-Fluoreszenz gezeigt ($n_i = L_b$).

Vergleicht man die Profile der elektronischen Energien und Fluoreszenzenergien mit den CASPT2(12,12)-Ergebnissen für DMABN im Vakuum entlang des TICT-Reaktionsweges (siehe Abb. 7.12(e) und 7.14(a)), so wird deutlich, daß die Solvatisierung in CPen in Abb. 12.1(a,d) beide Größen nahezu unverändert läßt: Die S_0 - und L_b -Potentiale haben Minima bei $\theta \approx 0^\circ$ bzw. 16° und Maxima bei 75° bzw. 90° . Die vertikal unterhalb des L_b -Zustands liegende Grundzustandskurve verläuft bei hohen Twistwinkeln weniger steil als die unterhalb des L_a -Zustands liegende. Das L_a -Potential selbst ist entlang der gesamten Torsion sehr flach mit einem schwach ausgeprägten Minimum bei $\theta \approx 45^\circ$. Die L_b - und L_a -Kurven kreuzen sich bei mittleren Twistwinkeln. Dies ist allerdings auch hier keine wirkliche Durchschneidung, da sowohl die Geometrie von DMABN als auch die mittlere Lösungsmittelkonfiguration für beide Zustände unabhängig voneinander bestimmt wurden. Dennoch stellt das Minimum des L_b -Potentials in der Nähe der Franck-Condon-Region das globale Minimum für die elektronischen Energien der angeregten Singulettzustände

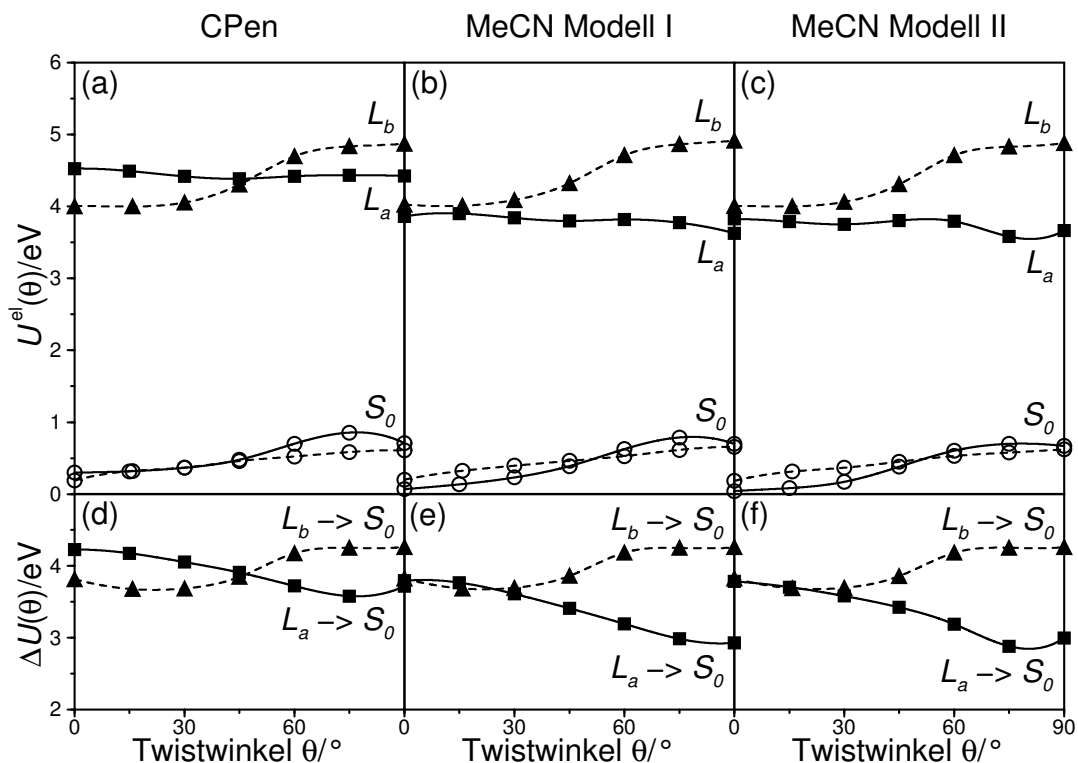


Abb. 12.1: Profile der elektronischen Energien (a,b,c) und Fluoreszenzenergien (d,e,f) für die verschiedenen elektronischen Zustände von starrem DMABN entlang des TICT-Reaktionsweges, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Gefüllte Dreiecke mit gestrichelten Linien für den L_b -Zustand, gefüllte Quadrate mit durchgezogenen Linien für den L_a -Zustand, offene Kreise mit gestrichelten Linien für den S_0 -Zustand, berechnet an den Konfigurationen des L_b -Zustands, und offene Kreise mit durchgezogenen Linien für den S_0 -Zustand, berechnet an den Konfigurationen des L_a -Zustands. (a,d): Energien in CPen; (b,e): Energien in MeCN Modell I; (c,f): Energien in MeCN Modell II. Elektronische Energien in (a,b,c) relativ zum Mittelwert des Grundzustands im Gleichgewicht bei $\theta = 0^\circ$.

entlang des TICT-Reaktionsweges dar. Würden andere Energieanteile — insbesondere die Solvens-Solvens-Wechselwirkungen — keine Rolle für den Mechanismus spielen, sollte die LE-Fluoreszenz von diesem Punkt ausgehen. Abb. 12.1(d) zeigt, daß die Wellenlängenbereiche, innerhalb derer man Fluoreszenz aus den beiden angeregten Zuständen erwarten würde, entlang der Torsion der Dimethylaminogruppe kaum voneinander getrennt sind und sich bei mittleren Twistwinkeln sogar überschneiden. Die jeweils niedrigeren Emissionsenergien haben dabei im L_b -Zustand Geometrien mit kleinen Twistwinkeln und im L_a -Zustand Geometrien mit großen Twistwinkeln.

Dieses Bild ändert sich drastisch, wenn man zur Solvataion in MeCN — zunächst für Lösungsmittelmodell I — übergeht (siehe Abb. 12.1(b,e)). Während Lage und Form des L_b - und des vertikal darunter liegenden S_0 -Potentials kaum beeinflusst werden, sinkt die elektronische Energie des L_a -Zustands entlang des gesamten TICT-Reaktionsweges

unter die des L_b -Zustands; zusätzlich ist sein Potential in Richtung $\theta = 90^\circ$ gekippt. Dies bedeutet, daß die vollständig getwistete Geometrie des L_a -Zustands das globale Minimum der angeregten Singulettzustände wird. Die durch das hohe Dipolmoment des L_a -Zustands (siehe Tab. 11.2 und 11.3) ausgerichteten Lösungsmittelmoleküle stabilisieren dabei auch den vertikal darunterliegenden S_0 -Zustand etwas stärker, als dies in der durch den L_b -Zustand erzeugten Lösungsumgebung der Fall ist. Dennoch steigt die elektronische Energie des Grundzustands weiterhin mit der Torsion der Dimethylaminogruppe an, so daß die Emission aus dem relaxierten L_a -Zustand bei verdrillter Geometrie stark rotverschoben ist und mit der CT-Fluoreszenz identifiziert werden kann. Wie in (e) zu erkennen, setzt sich die Fluoreszenzenergie des L_a -Zustands bei hohen Twistwinkeln nun auch deutlich von der des L_b -Zustands bei niedrigen Twistwinkeln ab, was zu dualer Fluoreszenz führen kann.

Diese Ergebnisse bleiben qualitativ gleich, wenn man zu Modell II für die Beschreibung der Wechselwirkungen von MeCN in Abb. 12.1(c,f) übergeht; im folgenden werden daher nur die Unterschiede herausgestellt. Im zweiten Modell ist bei $\theta \approx 75^\circ$ die elektronische Energie des L_a - sowie des vertikal darunterliegenden S_0 -Zustands niedriger als im ersten Modell, so daß sich sogar das globale Minimum der elektronischen Energien der angeregten Singulettzustände zu diesem Punkt verschiebt. Ein entsprechendes Verhalten beobachtet man auch bei den Fluoreszenzenergien in (f). Eine andere Eigenschaft, die bereits in Modell I auftrat, fällt in Modell II noch deutlicher auf: Neben dem globalen Minimum des L_a -Potentials nahe der vollständig getwisteten Geometrie gibt es ähnlich wie im Vakuum ein weiteres lokales Minimum bei mittleren Twistwinkeln. Es wird von $\theta \approx 45^\circ$ bei Modell I zu 30° bei Modell II verschoben, wobei man die dazwischenliegenden Maxima entlang des TICT-Reaktionsweges bei 60° bzw. 45° findet. Bei Modell I existiert sogar noch ein zusätzliches flaches Minimum bei $\theta = 0^\circ$. Sowohl die Differenzen zwischen den beiden MeCN-Modellen als auch die Schwankungen in den Potentialkurven liegen allerdings innerhalb der für die CASPT2- und MD-Methoden zu erwartenden Fehlerbreiten (siehe Kap. 12.1.3).

Abschließend soll noch erwähnt werden, daß man auch bei einigen Potential- und Fluoreszenzenergieprofilen in mit MeCN vergleichbaren Lösungsmitteln, die durch semiempirische [36, 265, 266] bzw. Dichtefunktional- [270, 274] Reaktionsfeldstudien* im dielektrischen Kontinuumssolvens (siehe auch Tab. 3.15 und 3.16) oder durch MC-Simulationen [45] im expliziten Solvens ermittelt wurden, eine den vorliegenden MD-Ergebnissen vergleichbare Form und relative Lage der Kurven für die einzelnen elektronischen Zustände von DMABN findet; ein quantitativer Vergleich der Übergangsenergien erfolgt in Kap. 12.1.3. Dies gilt, obwohl sich die Definitionen der Energie im Lösungsmittel und die berücksichtigten Energieanteile durchaus zwischen den einzelnen Veröffentlichungen und von der hier gewählten elektronischen Energie unterscheiden. Daß eine solche Übereinstimmung nicht zwangsläufig ist, zeigt das nächste Kapitel.

*In den *ab initio*-Energieverläufen von DMABN in MeCN mit der CIPSI/PCM-Methode aus Ref. 39 treten im L_a -Zustand ähnliche Schwankungen wie hier auf; diese sind dort im L_b -Zustand aber sogar noch stärker.

12.1.2 Freie Energien

Die oben gezeigten Profile der elektronischen Energien sollen nun mit nach der Methode von Bader, Berne *et al.* [501, 502] (siehe Kap. 10.3.9 und 11.2.2) berechneten freien Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand bei $\theta = 0^\circ$ und den angeregten Zuständen entlang des TICT-Reaktionspfades verglichen werden. Als Soluteanteile der in Gl. 11.9 definierten freien Energiedifferenzen $\Delta G_{S_0 \rightarrow n_f}(\theta)$ können dabei direkt die relativen CASPT2(12,12)-Energien im Vakuum $\Delta G_{S_0 \rightarrow n_f}^s(\theta) = E_{n_f}^{\text{rel}}(\theta)$ mit $n_f = L_b$ und L_a aus Abb. 7.12(e) übernommen werden. Die zur Abschätzung des Solvationsanteils der freien Energiedifferenzen erforderlichen einzelnen Schritte sind in Abb. 12.2 dargestellt. Da sich bisher nur die Ergebnisse in MeCN signifikant vom Vakuum unterscheiden (siehe Abb. 12.1), soll diese Analyse hier nur für die beiden Modelle I und II von MeCN durchgeführt werden. Abb. 12.2 zeigt in (a,b) die Solute-Solvens-Energiedifferenzen aus den angeregten Zuständen $\langle \Delta U_{S_0 \leftarrow n_f}^{\text{SS}}(\theta) \rangle_{n_f} = -\langle \Delta U_{n_f \rightarrow S_0}^{\text{SS}}(\theta) \rangle_{n_f}$, in (c,d) die freien Solvationsenergiedifferenzen $\Delta G_{S_0 \rightarrow n_f}^{\text{S}}(\theta) = -\Delta G_{n_f \rightarrow S_0}^{\text{S}}(\theta)$ und in (e,f) die dazugehörigen Reorganisationsenergien $\lambda_{S_0 \rightarrow n_f}^{\text{S}}(\theta) = \lambda_{n_f \rightarrow S_0}^{\text{S}}(\theta)$ jeweils für $n_f = L_b$ und L_a (siehe Gl. 11.10). Dazu benötigt wurden ebenfalls die Solute-Solvens-Energiedifferenzen aus dem Grundzustand; diese sind $\langle \Delta U_{S_0 \rightarrow n_f}^{\text{SS}}(\theta) \rangle_{S_0} = 0.0195$ eV für $n_f = L_b$ und -0.1442 eV für $n_f = L_a$ in MeCN Modell I sowie 0.0154 eV für $n_f = L_b$ und -0.1464 eV für $n_f = L_a$ in MeCN Modell II.

Da sich auch in Abb. 12.2 bis auf die bereits erwähnten nur geringfügige Unterschiede zwischen den MeCN-Modellen I und II ergeben, werden beide Ansätze im folgenden gemeinsam diskutiert. Als erstes fällt auf, daß — wie nach Abb. 12.1 zu erwarten — die Werte aller dargestellten Größen für den L_b -Zustand überall annähernd null sind. Dies bedeutet, daß sich die Solvatisierung von L_b unabhängig vom Twistwinkel nahezu nicht von der von S_0 unterscheidet — meist ist sie geringfügig schwächer —, weshalb sie hier nicht weiter betrachtet zu werden braucht. Im Gegensatz dazu sind die Solute-Solvens-Energiedifferenzen zwischen gleichgewichtssolvatisiertem L_a und S_0 in Abb. 12.2(a,b) relativ groß und aus Sicht des Grundzustands negativ — mindestens $\langle \Delta U_{S_0 \leftarrow L_a}^{\text{SS}}(\theta) \rangle_{L_a} \approx -0.4$ eV —; sie wachsen entlang der TICT-Koordinate sogar auf nahezu den doppelten Wert — maximal -0.8 eV — an. Damit zeigt sich deutlich die bevorzugte Stabilisierung von Zuständen mit starker Ladungstrennung durch das polare Lösungsmittel.

Bei der Bildung der freien Solvationsenergiedifferenzen in Abb. 12.2(c,d) bleiben davon allerdings nur maximal zwei Drittel erhalten, und die Zunahme der Solvatisierung mit dem Twistwinkel flacht erheblich ab. Dies liegt daran, daß die Solute-Solvens-Energiedifferenz zwischen gleichgewichtssolvatisiertem S_0 und L_a bei $\theta = 0^\circ$ nur maximal ein Drittel so groß ist wie die Stabilisierung, wenn sich das Lösungsmittel im Gleichgewicht mit dem L_a -Zustand befindet. Allerdings ist bereits dort aus Sicht des Grundzustands das Vorzeichen negativ, der L_a -Zustand also stärker solvatisiert. Kommt man nun auf das der Bader-Berne-Näherung zugrundeliegende harmonische Bild der Potentialflächen entlang der Lösungsmittelkoordinate (siehe Abb. 10.2) zurück, so wird deutlich, daß DMABN in MeCN — würde man nur die Solvatisierung betrachten — in der invertierten Region des Marcus-Modells für den Elektronentransfer (siehe Kap. 2.4.2) liegen würde. Abb. 12.3 zeigt ein entsprechendes stilisiertes Schema der zugrundeliegenden Prozesse. Dabei ist zu

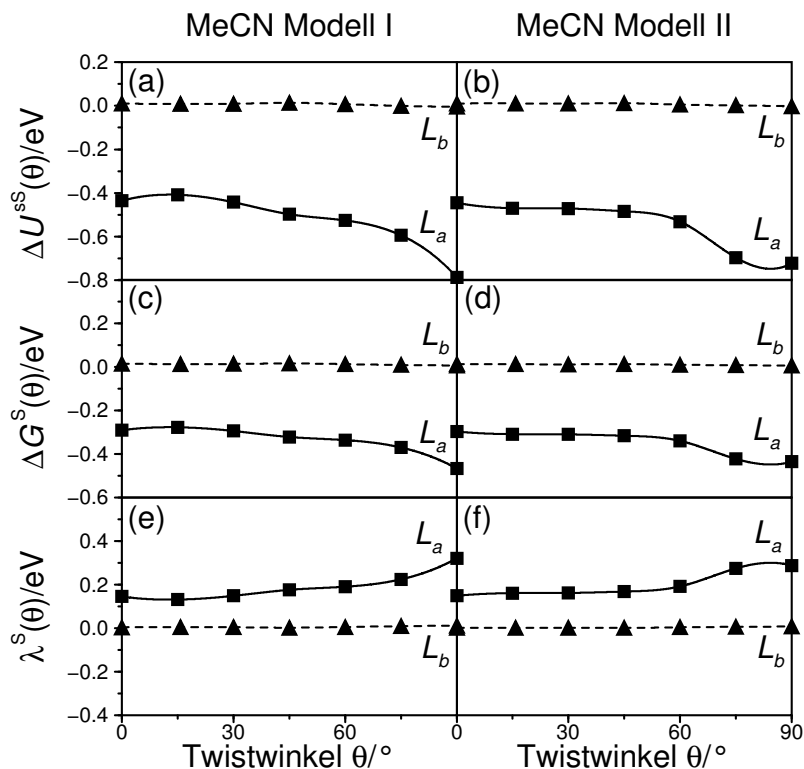


Abb. 12.2: Profile des Solute-Solvens-Anteils der potentiellen Energiedifferenzen (a,b), freien Energiedifferenzen (c,d) und Reorganisationsenergien (e,f) für die angeregten Zustände von starrem DMABN entlang des TICT-Reaktionsweges, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht in MeCN. Gefüllte Dreiecke mit gestrichelten Linien für den L_b -Zustand und gefüllte Quadrate mit durchgezogenen Linien für den L_a -Zustand. (a,c,e): Energien in MeCN Modell I; (b,d,f): Energien in MeCN Modell II. Energien relativ zum Mittelwert des Grundzustands im Gleichgewicht bei $\theta = 0^\circ$.

beachten, daß hier immer nur relative Änderungen im Bezug auf den gleichgewichtssolvatisierten Grundzustand bei planarer Geometrie angegeben werden können; die S_0 -Potentialkurve wird also per Definition an einer Stelle festgehalten und alle Änderungen auf die übrigen Zustände projiziert (siehe Kap. 10.3.9).

Mehr als ein Drittel der Solute-Solvens-Energiedifferenz zwischen dem L_a -Zustand im Gleichgewicht und dem Grundzustand muß für die Reorganisation des Lösungsmittels aufgebracht werden. Dabei handelt es sich um einen entropischen Energieanteil, der in den elektronischen Energien aus Abb. 12.1 nicht enthalten ist. Wie bei allen anderen Energiegrößen von L_a in Abb. 12.2 steigt auch der Betrag der Reorganisationsenergie in (e,f) mit der TICT-Koordinate an; ihr Vorzeichen ist jedoch positiv. Dies heißt, daß das Lösungsmittel bei einem Zustandsübergang mit fortschreitender Torsion der Dimethylaminogruppe zunehmend aus dem Gleichgewicht gebracht wird. Überträgt man das auf das Parabelbild in Abb. 12.3, so wandert mit dem Twistwinkel θ die L_a - relativ zur S_0 -Kurve in Richtung der Solvatationskoordinate und tieferer Solvatationsenergien — hier angedeutet durch die

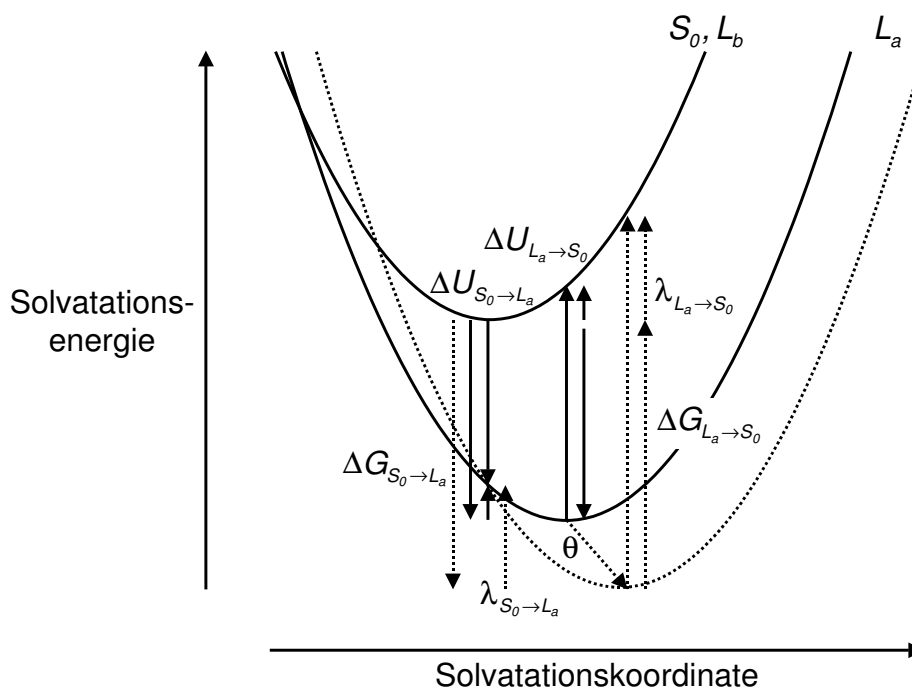


Abb. 12.3: Schematische Darstellung der Solvatisierung für die verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN.

gepunktete Linie —, wobei die Form des Potentials* und der vertikal auf die elektronische Anregung aus dem Grundzustand bei planarer Geometrie folgende Punkt erhalten bleiben.

Die freien Solvationsenergieunterschiede kann man schließlich mit den adiabatischen CASPT2(12,12)-Energieunterschieden zu gesamten freien Energieunterschieden zwischen den angeregten Zuständen und dem planaren Grundzustand bei $\theta = 0^\circ$ zusammenfassen; diese sind in Abb. 12.4 gezeigt. Zusätzlich sind wiederum die vertikal unter den L_b - und L_a -Potentialen liegenden Kurven für den S_0 -Zustand angegeben. Vergleicht man dieses Bild mit den Profilen der relativen elektronischen Energien der verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN in MeCN Modell I und II aus Abb. 12.1(b,c), so bleiben die L_b -Kurven erwartungsgemäß nahezu unverändert, während der L_a -Zustand sichtbar weniger stark stabilisiert ist. Dies führt dazu, daß er bei Twistwinkeln bis zu $\theta \approx 30^\circ$ nicht mehr der niedrigste angeregte Singulettzustand ist und diese Rolle wie im Vakuum weiterhin vom L_b -Zustand eingenommen wird. Zudem ist das L_a -Profil weniger stark in Richtung auf $\theta = 90^\circ$ gekippt. Dennoch bleibt der L_a -Zustand bei vollständiger Verdrillung der Dimethylaminogruppe das globale Minimum der angeregten Singulettzustände. In diesem Punkt wie auch insgesamt ergeben sich bei den freien Energieunterschieden geringere Unterschiede zwischen den beiden Lösungsmittelmodellen und weniger ausgeprägte Schwankungen in den Potentialen als bei den elektronischen Energien; die Abschätzung nach Bader, Berne *et al.* hat also eine zusätzliche glättende Wirkung. Durch die geringere Stabilisierung des

*Dies ist eine Lösungsmittelleigenschaft und Voraussetzung im Bader-Berne-Ansatz (siehe Kap. 10.3.9).

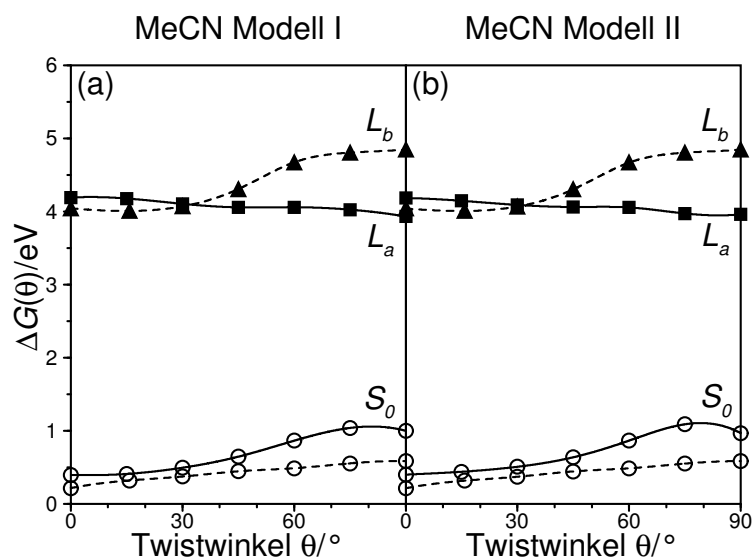


Abb. 12.4: Profile der freien Energiedifferenzen für die angeregten Zustände von starrem DMABN sowie der Energien des vertikal darunter liegenden Grundzustands entlang des TICT-Reaktionsweges, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht in MeCN. Gefüllte Dreiecke mit gestrichelten Linien für den L_b -Zustand, gefüllte Quadrate mit durchgezogenen Linien für den L_a -Zustand, offene Kreise mit gestrichelten Linien für den S_0 -Zustand unterhalb des L_b -Zustands und offene Kreise mit durchgezogenen Linien für den S_0 -Zustand unterhalb des L_a -Zustands. (a): Energien in MeCN Modell I; (b): Energien in MeCN Modell II. Energien relativ zum Mittelwert des Grundzustands im Gleichgewicht bei $\theta = 0^\circ$.

L_a -Zustands wird auch die vertikal darunterliegende S_0 -Kurve zu etwas höheren Energien verschoben.

Den gezeigten freien Energiedifferenzkurven vergleichbare Ergebnisse, bei denen auch in MeCN das L_b -Potential bei niedrigen Twistwinkeln noch unterhalb dessen von L_a liegt, findet man ebenso bei einigen semiempirischen Reaktionsfeldrechnungen im dielektrischen Kontinuumssolvens [119, 240, 263, 264] (siehe auch Tab. 3.15). Abschließend soll betont werden, daß es an dieser Stelle nicht möglich ist zu entscheiden, welche der vorgestellten Potentiale — elektronische Energien oder freie Energiedifferenzen — für den realen Ablauf des TICT-Prozesses in DMABN von entscheidender Bedeutung sind, da über dessen Dynamik hier bisher nichts bekannt ist. Es ist bei diesem schnellen photophysikalischen Prozeß jedoch zu erwarten, daß er nicht vollständig im Gleichgewicht abläuft — womit beide Bilder an Aussagekraft verlieren würden — und zunächst durch die unmittelbar auf das DMABN-Molekül einwirkenden Kräfte getrieben wird. Diese werden am besten durch die elektronischen Energien in Abb. 12.1 wiedergegeben, die sich mit der verwendeten Simulationstechnik auch genauer berechnen ließen. Zumindest der L_a -Zustand hat jedoch eine ausreichend lange Lebensdauer — die CT-Fluoreszenz klingt auf Nanosekunden-Zeitskala ab (siehe Kap. 3.2.1) —, so daß ein Gleichgewichtsbild, in dem alle Wechselwirkungen im System berücksichtigt sind, hier an Bedeutung gewinnt. Dies bieten die freien Energiedifferenzen der angeregten Zustände relativ zum planaren Grundzustand in Abb. 12.4, deren Berechnung allerdings nur in grober Näherung möglich war. Im L_b -Zustand unterscheiden sich beide Darstellungen kaum.

12.1.3 Übergangsenergien

Um einen Eindruck davon zu erhalten, wie genau die MD-Simulationen auf Grundlage von parametrisierten *ab initio*-Ergebnissen für DMABN und einer Kraftfeldbeschreibung für die Lösungsmittel sind, werden die Ergebnisse der Gleichgewichtssimulationen im folgenden mit experimentellen Werten verglichen. Dazu wurden, wie in Kap. 11.2.2 beschrieben, Beträge für vertikale Übergangsenergien $|\langle \Delta U_{n_i \rightarrow n_f}(n_i, \theta) \rangle_{n_i}| = |\langle \Delta U_{n_i \rightarrow n_f}^{\text{el}}(n_i, \theta) \rangle_{n_i}|$ (siehe Gl. 11.3) berechnet. Da nicht klar ist, auf Grundlage welcher Potentialkurven — der elektronischen Energien in Abb. 12.1(a,b,c) oder der freien Energiedifferenzen in Abb. 12.4 — die fluoreszierenden Energieminima der angeregten Zustände zu identifizieren sind, wird die Diskussion auf die Modellpunkte $n_i = S_0$, $n_f = L_b$ und L_a bei $\theta = 0^\circ$ für den Absorptionsprozeß sowie $n_i = L_b$, $n_f = S_0$ bei $\theta = 0^\circ$ und $n_i = L_a$, $n_f = S_0$ bei $\theta = 90^\circ$ für den Emissionsprozeß beschränkt. Diese zusätzliche Näherung sollte keine großen Auswirkungen haben; die vollständige Aufzeichnung der Fluoreszenzenergien in Abb. 12.1(d,e,f) zeigt etwa, daß sich deren Werte im interessanten Bereich von ca. $\pm 15^\circ$ um die betrachteten Geometrien nur geringfügig ändern. Da in den Simulationen nur der TICT-Mechanismus berücksichtigt wurde, ergibt sich so auch ein Test für die Gültigkeit dieses Vorschlages für den photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer von DMABN. Die berechneten Absorptions- und Fluoreszenzenergien sind in Tab. 12.1 zusammen mit den RMS-Abweichungen aus den MD-Simulationen angegeben. Diese Ergebnisse können mit den gemessenen Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Tab. 3.1 verglichen werden; da keine Spektren für CPen verfügbar sind, empfiehlt sich der Vergleich mit den dort aufgelisteten ähnlichen Kohlenwasserstoffen. Hierbei ist zu beachten, daß die theoretischen Werte keine Schwingungsenergieniveaus berücksichtigen.

Insgesamt entsprechen die Ergebnisse in Tab. 12.1 qualitativ den experimentellen Befunden. Die Absorptionsenergien an der Grundzustandsgeometrie bei $\theta = 0^\circ$ spiegeln in allen Lösungsmittelumgebungen die richtige Zustandsreihenfolge mit L_b unterhalb von L_a wieder und weichen — läßt man den unsicheren L_b -Absorptionwert in MeCN außer acht — auch nur um weniger als ± 0.1 eV von den spektroskopischen Resultaten ab. Damit bewegen sie sich im Bereich der experimentellen Genauigkeit, die in Tab. 3.1 durch die angegebenen Variationsbreiten der Messungen erfaßt ist. Die spektroskopisch beobachtete schwache Rotverschiebung des Absorptionsmaximums mit der Polarität des Solvens wird nur für den L_a -Zustand berechnet; die theoretischen L_b -Absorptionsenergien sind nahezu unbeeinflußt vom Lösungsmittel und steigen sogar tendenziell mit dessen Polarität an. Ähnliches gilt für die entsprechenden Fluoreszenzenergien: Der generelle Stokes-Shift der LE-Fluoreszenz sowie die polaritätsabhängige starke Rotverschiebung der CT-Fluoreszenz werden gut durch die Energiedifferenzen an den L_b - und L_a -Emissionsgeometrien bei $\theta = 0^\circ$ bzw. 90° wiedergegeben. Die Abhängigkeit von der Solvenspolarität wird aber für den L_a -Zustand unterschätzt und für den L_b -Zustand sogar leicht umgedreht. Dadurch steigen die Unterschiede der Fluoreszenzenergien von den gemessenen Werten — ohne Berücksichtigung der unsicheren CT-Emissionswerte in den Kohlenwasserstoffen — von mindestens +0.2 eV in CPen auf über +0.3 eV in MeCN an.

Tab. 12.1: Absorptions- und Fluoreszenzenergien und ihren RMS-Fluktuationen für die verschiedenen elektronischen Zustände von starrem DMABN in unterschiedlichen Lösungsmitteln an der MP2-Geometrie des Grundzustands für die Absorption und den CIS-Geometrien der angeregten Zustände für die Fluoreszenz, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht.

Prozeß			Absorption		Fluoreszenz	
Zustand			L_b	L_a	L_b	L_a
Twistwinkel	$\theta/^\circ$		0	0	0	90
Energiedifferenz	$\Delta U/\text{eV}$	CPen	3.99 ± 0.00	4.39 ± 0.00	3.82 ± 0.00	3.72 ± 0.00
		MeCN Modell I	4.01 ± 0.01	4.25 ± 0.11	3.83 ± 0.01	2.93 ± 0.16 2.96 ± 0.14^a 2.97 ± 0.15^b 2.98 ± 0.15^c 2.99 ± 0.15^d 2.94 ± 0.15^e 3.00 ± 0.16^f 2.43 ± 0.14^g
		Modell II	4.01 ± 0.01	4.25 ± 0.11	3.83 ± 0.01	3.00 ± 0.15

^a mit Lennard-Jones-Parametern für N_1 aus Ref. 481, 482

^b mit Lennard-Jones-Parametern für C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 und C_6 aus Ref. 505

^c mit Lennard-Jones-Parametern für C_7 und N_2 aus Ref. 506

^d mit OPLS-Kombinationsregeln (siehe Gl. 10.10)

^e mit MeCN-Atomladungen aus Modell II [506]

^f in kleinerer Box mit 127 Lösungsmittelmolekülen

^g im S_3 -Zustand an der CIS-Geometrie entlang des RICT-Reaktionsweges bei $\theta = 0^\circ$ und $d = 1.2785 \text{ \AA}$ (siehe Tab. 7.11)

Diese Abweichungen liegen allerdings immer noch innerhalb der Summe der Schwankungsbreiten, die für die angewendeten Methoden zu erwarten sind: Der maximale Fehler der CASPT2-Methode liegt bei 0.2 eV bis 0.4 eV [58, 59, 315, 361]; die RMS-Fluktuationen der MD-Simulationen sind in Tab. 12.1 angegeben. Letztere Werte geben auch Auskunft über die durch die Lösungsmittel erzeugten Verbreiterungen der Spektren. Es fällt auf, daß sie in CPen überall bei null liegen; dies wird weiter unten diskutiert. In MeCN sind Übergangsenergien, an denen der L_a -Zustand beteiligt ist, um eine Zehnerpotenz breiter gestreut als bei L_b . Dabei nimmt die Breite vom Absorptions- zum Fluoreszenzspektrum bei L_a noch einmal um ca. 50% zu, während sie bei L_b etwa gleich bleibt. Qualitativ entspricht das auch den experimentellen Beobachtungen (siehe z. B. Abb. 3.1(a)). Man kann dies dadurch erklären, daß Schwankungen in den Lösungsmittelkonfigurationen auf die Coulomb-Wechselwirkungen zu stark polaren Solutemolekülen größere Auswirkungen haben als zu weniger polaren Molekülen. Auskunft über die Genauigkeit und Stabilität der MD-Simulationen geben auch die zusätzlichen Berechnungen der CT-Fluoreszenz in MeCN Modell I, die mit veränderten Simulationsbedingungen durchgeführt wurden (siehe letzte Spalte von Tab. 12.1). Sie zeigen, daß Änderungen der Lennard-Jones-Parameter des

Solutes, der Kombinationsregeln, der Atomladungen des Solvens und der Systemgröße vernachlässigbare Auswirkungen — kleiner als ± 0.1 eV — auf die Ergebnisse haben; auf die geringen Unterschiede zwischen den beiden MeCN-Lösungsmittelmodellen wurde bereits eingegangen (siehe Kap. 12.1.1). Einzig hervorhebenswert ist die Simulation des S_3 -Zustands beim RICT-Minimum in MeCN, die im Gegensatz zum L_a -Zustand bei TICT-Geometrie eine sogar unterhalb der experimentellen CT-Emissionsenergie liegende Energiedifferenz zum Grundzustand liefert. Da eine solche Unterschätzung der Differenzwerte jedoch im gegenwärtigen Simulationsansatz unwahrscheinlich ist (s. u.) und auch einige der Ergebnisse im Vakuum gegen das RICT-Modell sprechen (siehe Kap. 8.2), muß dies keinen Einfluß auf die Gültigkeit des TICT-Mechanismus haben. Es wird eher die Vermutung unterstützt, daß der RICT-Reaktionsweg einen Kanal für die strahlungslose Desaktivierung von DMABN bereitstellen könnte.

Insgesamt zeigt der Vergleich mit den experimentellen Daten, daß die Kombination von parametrisierten *ab initio*-Ergebnissen für DMABN mit expliziten Kraftfeldmodellen für die Lösungsmittel im Rahmen von MD-Simulationen im Prinzip geeignet ist, den photoinduzierten intramolekularen Ladungstransferprozeß zu beschreiben. Die auftretenden Abweichungen verlangen jedoch nähere Erläuterungen: Eine wichtige Näherung ist, daß die den Simulationen zugrundeliegenden Geometrien, Ladungsverteilungen und internen Energien von DMABN nur dem im Vakuum unter C_2 -Symmetrie berechneten modellhaften TICT-Reaktionsweg entnommen wurden. Die weitere Relaxation intramolekularer Koordinaten während der Solvatisierung könnte also die Ergebnisse verbessern. Allerdings fanden entsprechende Studien an DMABN und vergleichbaren Molekülen bisher nur geringfügige Änderungen der Solutegeometrie im Lösungsmittel [270, 463]. Ein voraussichtlich bedeutenderer Punkt ist die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls; diese sollte vor allem das relative Dipolmoment der angeregten Zustände erhöhen, da sie durch ihre üblicherweise weniger kompakte Elektronenverteilung polarisierbarer als der Grundzustand sein werden [92]. Dies würde zu einer stärkeren Stabilisierung der angeregten Zustände im Solvens und damit zu niedrigeren Übergangsenergien insbesondere für die Emission führen, auch wenn der Effekt der Solutepolarisierbarkeit auf die Lösungsmittelschifts von anderen Simulationsstudien als klein (ca. 2 bis 5% in Wasser [455]) eingestuft wird. Dazu kommt, daß diese Rotverschiebung durch die Berücksichtigung der Abhängigkeit der Lennard-Jones-Parameter vom elektronischen Zustand von DMABN, die hier vernachlässigt wurde (siehe Kap. 11.1.2), teilweise wieder kompensiert werden könnte. Dieser Umstand sollte zu einer Blauverschiebung der Energiedifferenzen insbesondere für die Absorption führen, da für die angeregten Zustände mit ihrer diffuseren Elektronendichte größere van der Waals-Radien (in der Größenordnung von 10 bis 15% [448, 449]) als für den Grundzustand zu erwarten sind.

In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß die Richtung und Größe der Abweichungen der Fluoreszenzenenergien in MeCN von den gemessenen Werten für die beiden unterschiedlichen Zustände L_b und L_a nahezu gleich sind. Dies könnte ebenso darauf hinweisen, daß die verbliebenen Ungenauigkeiten auf die verwendeten Lösungsmittelmodelle zurückzuführen sind. Ein wichtiger Grund sollte hier die Vernachlässigung der Polarisierbarkeit des Lösungsmittels sein. Diese würde allerdings insbesondere zu einer zusätzlichen

Stabilisierung des stark polaren L_a - gegenüber den weniger polaren S_0 - und L_b -Zuständen und damit nur zu einer relativen Energieerniedrigung des L_a -Potentials führen. Auch wenn der Einfluß der Solvenspolarisierbarkeit auf die Übergangsenergien (ca. 18% in Wasser [455]) für größer gehalten wird als der der Solute polarisierbarkeit und er für unterschiedliche Systeme schwer vergleichbar ist, so sind die resultierenden Effekte jedoch üblicherweise relativ gering (siehe z. B. Ref. 424, 455, 462, 501, 502). Von großer Bedeutung wäre die Einbeziehung der Polarisierbarkeit allerdings für CPen, das kein permanentes Dipolmoment besitzt (siehe Tab. 11.5). Durch das Fehlen von Coulomb-Wechselwirkungen und den offensichtlich geringen Einfluß von zustandsabhängigen Geometrieänderungen in DMABN entlang der Dimethylaminotorsion entsprechen die elektronischen und Übergangsenergien hier nahezu vollständig den *ab initio*-Ergebnissen im Vakuum, und die durch Lösungsmittelfluktuationen erzeugten Verbreiterungen der Spektren verschwinden.

Trotz dieser Einschränkungen zeigen die berechneten Absorptions- und Fluoreszenzenergien allerdings, daß der TICT-Reaktionsmechanismus für DMABN innerhalb der Genauigkeit, die mit den in dieser Arbeit verwendeten Ansätzen erreichbar ist, mit dem Experiment übereinstimmt. Die duale Fluoreszenz wird dabei durch LE-Fluoreszenz aus dem planaren L_b -Zustand und CT-Fluoreszenz aus dem getwisteten L_a -Zustand erzeugt. Im Rahmen dieser Annahme sollen zum Schluß dieses Abschnitts die hier mit einer Kombination aus *ab initio*-Rechnungen im Vakuum und MD-Simulationen in Lösung gewonnenen Ergebnisse mit den zahlreichen Reaktionsfeldstudien von DMABN eingebettet in ein dielektrisches Kontinuumssolvens (siehe Tab. 3.15 und 3.16) verglichen werden. Besonders interessant ist der Vergleich mit den CASPT2(10,9)/SCRF-Daten von Serrano-Andrés *et al.* [271], die allerdings bisher nur für die Absorption veröffentlicht wurden: Diese sind in genereller Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit wie auch mit dem Experiment, tendieren aber dazu, die Rotverschiebungen durch die Lösungsmittel zu unterschätzen. Dies mag — wie bereits in Kap. 9.2.1 erwähnt — mit dem zusätzlichen repulsiven Potential, das in das entsprechende SCRF-Modell eingebaut wurde, und den dadurch erzeugten großen sphärischen Hohlräumen zusammenhängen. Nahe an die Meßwerte heran kommen hingegen die CIPSI/PCM-Studien von Mennucci *et al.* [39]; nachdem dies bereits für ihre Elektronenstrukturmethode gilt (siehe Kap. 7.1.2), kann damit auch ihr Kontinuumsansatz für die Solvatation als geeignet eingestuft werden. Für die Dichtefunktionalrechnungen im Reaktionsfeld [270, 274] wurden bisher keine Energiedifferenzen tabelliert, eine qualitative Übereinstimmung mit den veröffentlichten Potentialkurven ist jedoch gegeben (siehe Kap. 12.1.1). Wie die Ergebnisse aus dem Quantenchemie Teil der vorliegenden Arbeit (siehe Kap. 7.1.2) und der nicht geeignet definierte SCRF-Ansatz erwarten lassen, überschätzen die CIS/SCRF-Resultate [37, 216] die Fluoreszenzenergien um mehrere Elektronenvolt.

Der Vergleich mit den semiempirischen Kontinuumsrechnungen fällt sehr uneinheitlich aus, da deren Ergebnisse sowohl von der semiempirischen Methode als auch vom spezifischen Reaktionsfeldansatz abhängen: Die Absorptionsenergien werden oft besser durch spektroskopisch optimierte Verfahren wie INDO [263–266] als durch grundzustandsoptimierte Verfahren wie AM1 [36, 119, 240, 269], die sie stark unterschätzen, wiedergegeben (siehe auch Kap. 7.1.2). Keine der Daten sind allerdings so genau wie die hier erhaltenen Ergebnisse. Unübersichtlicher wird das Bild bei den Fluoreszenzenergien, die von der

speziellen Methodenkombination abhängen und oft LE- und CT-Emissionsenergien unterschiedlicher Qualität liefern. Einige AM1- [36, 240, 269] bzw. SCRF- [36, 265, 266, 269] Resultate stimmen hier sogar besser mit dem Experiment überein als die kombinierten *ab initio*- und MD-Daten dieser Arbeit. Entsprechend unterschiedlich sind auch die dazugehörigen Potentialkurven (siehe Diskussion in Kap. 12.1.1 und 12.1.2); besonders fragwürdig sind die auf bekanntermaßen für konjugierte Systeme ungeeigneten MNDO-Grundzustandsoptimierungen beruhenden Potentiale [260]. Das von den semiempirischen Rechnungen bislang am besten zwischen Absorption und Fluoreszenz balancierte Bild liefern einige der von Broo und Zerner durchgeführten INDO/SCRF-Studien [265, 266], auch wenn deren Abweichungen von den gemessenen Spektren vielfach immer noch einige Zehntel Elektronenvolt betragen. Diese Diskussion führt zu Zweifeln daran, ob semiempirische Reaktionsfeldrechnungen überhaupt zur weiteren Aufklärung der dualen Fluoreszenz von DMABN und seinen Derivaten geeignet sind. Vielversprechend erscheinen allerdings die Kombination von hochwertigen *ab initio*- oder Dichtefunktionalmethoden mit ausgereiften SCRF-Verfahren und die von Kato *et al.* [45, 46] begründete und in der vorliegenden Arbeit fortgeführte Intergration von *ab initio*-Rechnungen mit Computersimulationen.

12.1.4 Radialverteilungsfunktionen

Wie diskutiert, unterscheidet sich die Stabilisierung der verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN in MeCN recht drastisch. So wird etwa das adiabatische Profil der elektronischen Energien von L_a bereits bei $\theta = 0^\circ$ unterhalb von das des L_b -Zustands verschoben (siehe Abb. 12.1). Allerdings ist dazu in jedem der Zustände Gleichgewichtssolvatisierung erforderlich, da sich nach vertikaler Anregung aus dem equilibrierten Grundzustand das L_a - noch immer oberhalb des L_b -Potentials befindet (siehe Tab. 12.1). Ein weiterer interessanter Punkt ist die zusätzliche Erniedrigung von S_0 - und L_b -Energien in einer sich mit dem L_a -Zustand im Gleichgewicht befindenden Lösungsumgebung (siehe Abb. 12.1). Daraus ergibt sich die Frage, wie die Solvensstruktur um das Solute mit der Stabilisierung der einzelnen Zustände zusammenhängt.

Deshalb soll im folgenden die Struktur von MeCN um DMABN näher betrachtet werden. Für das starre Modell erfolgt die Diskussion an dieser Stelle nur qualitativ; quantitative Aspekte werden in Kap. 12.2.4 für flexibles DMABN besprochen. Da zwischen Modell I und II für MeCN keine größeren Unterschiede festgestellt wurden, wird die Diskussion hier auf Modell I beschränkt. Die Lösungsmittelstruktur wird dabei anhand von Paarverteilungsfunktionen $g_{IJ}(r, \vartheta; n_{\text{opt}}, \theta)_{n_{\text{eq}}}$ analysiert, die sowohl vom Radius r (Radialverteilungsfunktionen) als auch vom Winkel ϑ (Winkelverteilungsfunktionen) zwischen Solute und Solvens abhängen (siehe Kap. 10.3.8). Sie wurden mit Hilfe von Gleichgewichtssimulationen an den wichtigsten Punkten entlang des TICT-Reaktionspfades ermittelt, an der Absorptionsgeometrie mit $n_{\text{opt}} = S_0$ und $\theta = 0^\circ$ für Ladungsverteilungen $n_{\text{eq}} = S_0, L_b$ und L_a sowie an den Fluoreszenzgeometrien des L_b - und L_a -Zustands mit $n_{\text{opt}} = n_{\text{eq}} = L_b$ und $\theta = 0^\circ$ bzw. $n_{\text{opt}} = n_{\text{eq}} = L_a$ und $\theta = 90^\circ$ (siehe Kap. 11.2.2). Normiert wurden die Funktionen dann, wie in Kap. 10.3.8 beschrieben, mit wahrscheinlichkeitskorrigierten Gleichverteilungen.

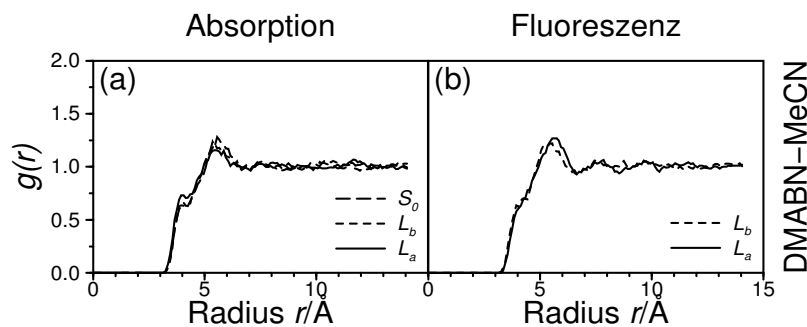


Abb. 12.5: Radialverteilungsfunktionen zwischen dem Schwerpunkt von starrem DMABN in verschiedenen elektronischen Zuständen und den Schwerpunkten von MeCN, berechnet an der MP2-Geometrie des S_0 -Zustands bei $\theta = 0^\circ$ (a) und den CIS-Geometrien des L_b -Zustands bei 0° und des L_a -Zustands bei 90° (b) aus MD-Simulationen im Gleichgewicht über 100000 Zeitschritte in MeCN Modell I. Langgestrichelte Linien für den S_0 -, kurzgestrichelte Linien für den L_b - und durchgezogene Linien für den L_a -Zustand.

In Abb. 12.5 und 12.6 sind die Radialverteilungsfunktionen $g_{IJ}(r; n_{\text{opt}}, \theta)_{n_{\text{eq}}}$ (siehe Gl. 10.51, 10.52 und 10.53) zwischen DMABN und den Schwerpunkten der MeCN-Moleküle dargestellt; dabei ist der Referenzpunkt auf DMABN in Abb. 12.5 sein Schwerpunkt, in Abb. 12.6(a,b) und (c,d) die Kohlenstoffatome C_1 und C_4 und in (e,f) und (g,h) die Stickstoffatome N_1 und N_2 . Die Verteilungen um andere Atome wurden ebenfalls berechnet, enthalten aber keine wesentlichen zusätzlichen Informationen. Insgesamt unterschieden sich die Funktionen um die einzelnen Zentren nur wenig für die verschiedenen Geometrien und Ladungsverteilungen. Die größten Abweichungen findet man für die vollständig getwistete Fluoreszenzgeometrie des L_a -Zustands, wo insbesondere das erste Maximum um das Benzolkohlenstoffatom C_4 breiter und flacher und das erste Maximum um das Aminstickstoffatom N_1 schmaler und höher wird. Man kann dies mit den großen geometrischen und energetischen Änderungen entlang der Dimethylaminotorsion im L_a -Zustand erklären, die diese beiden Zentren am meisten betreffen. Außerdem fällt auf, daß die Verteilungen um den Schwerpunkt von DMABN nur wenig Struktur besitzen, während sie um die angegebenen Atome aus einer deutlichen Abfolge von Maxima und Minima bestehen. Die Maxima entsprechen dabei den Radien der einzelnen Solvathüllen. Insbesondere die ersten Maxima und Minima sind allerdings auch bei den Stickstoffatomen in den funktionellen Gruppen deutlicher ausgeprägt als bei den Kohlenstoffatomen im Benzolring. Der Unterschied zwischen N_1 und C_4 ist dabei, obwohl sie im DMABN-Molekül näher zusammenliegen, größer als bei N_2 und C_1 .

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich das Lösungsmittel für alle Zustände und Geometrien in erster Linie an die Donor- und Akzeptorgruppen des Soluten und weniger an das Gesamtmolekül oder den Benzolring anpaßt. Vermutlich sind die MeCN-Teilchen zu klein, um mehr als lokale Strukturen des viel größeren DMABN-Moleküls zu erkennen. Obwohl die Positionen der Maxima in den Radialverteilungsfunktionen für jedes Zentrum unterschiedlich sind, kann man keine klare Korrelation mit den partiellen Punktladungen (siehe Tab. 11.2 und 11.3) oder den Lennard-Jones-Parametern (siehe Tab. 11.4) der einzelnen Atome erkennen. Anscheinend sind Ladungsverteilung und Geometrie von DMABN so

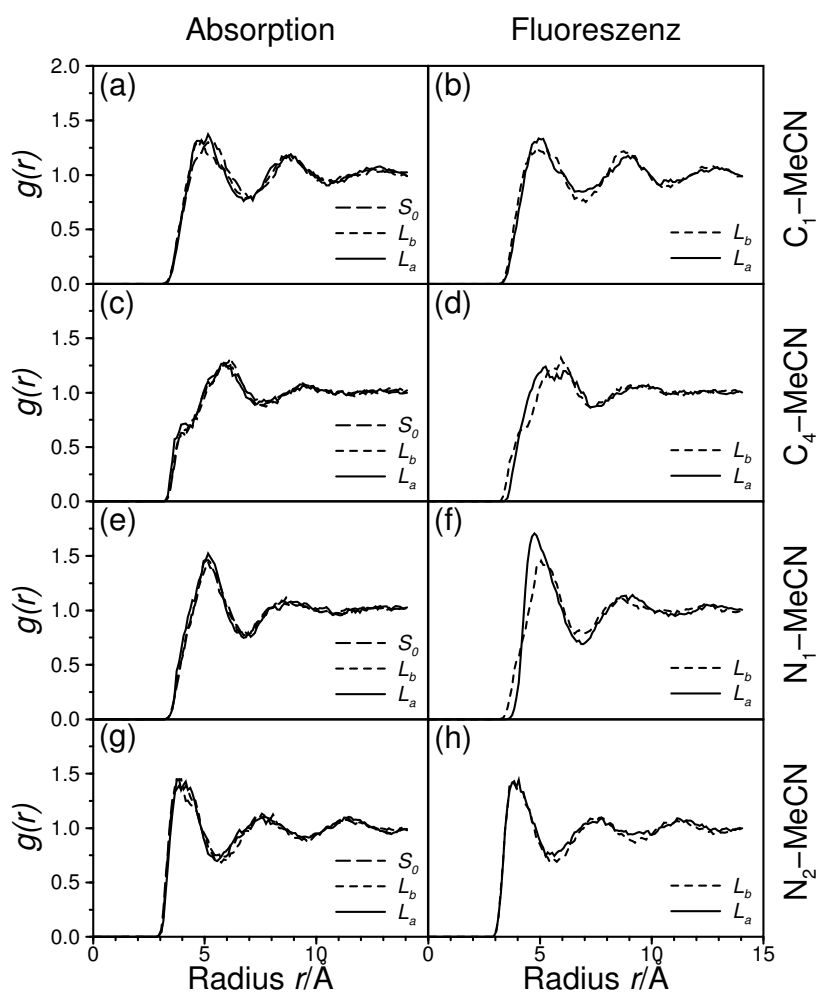


Abb. 12.6: Radialverteilungsfunktionen zwischen Atomen von starrem DMABN in verschiedenen elektronischen Zuständen und den Schwerpunkten von MeCN, berechnet an der MP2-Geometrie des S_0 -Zustands bei $\theta = 0^\circ$ (a,c,e,g) und den CIS-Geometrien des L_b -Zustands bei 0° und des L_a -Zustands bei 90° (b,d,f,h) aus MD-Simulationen im Gleichgewicht über 100000 Zeitschritte in MeCN Modell I. Langgestrichelte Linien für den S_0 -, kurzgestrichelte Linien für den L_b - und durchgezogene Linien für den L_a -Zustand. (a,b): Verteilungen um C_1 ; (c,d): Verteilungen um C_4 ; (e,f): Verteilungen um N_1 ; (g,h): Verteilungen um N_2 .

inhomogen, daß die Solvensstruktur nicht allein durch die nichtbindenden Wechselwirkungen mit einzelnen Atomen, sondern durch ein komplexes Wechselspiel mit allen Atomen innerhalb einer funktionellen Gruppe bestimmt wird. Es fällt allerdings auf, daß die ersten Maxima der Stickstoffatome N_1 und N_2 jeweils bei kürzeren Radien als die der entsprechenden Kohlenstoffatome C_4 und C_1 liegen und der Radius um N_2 auch kürzer als der um N_1 ist. Dies könnte mit der Orientierung der Lösungsmittelmoleküle zusammenhängen, die im folgenden Kapitel diskutiert wird, und unterstützt die Annahme, daß die funktionellen Gruppen von DMABN die wesentlichen Strukturbildner für die Lösung sind.

12.1.5 Winkelverteilungsfunktionen

Als nächstes sollen die mittleren Orientierungen der Lösungsmittelmoleküle untersucht werden, die durch Winkelverteilungsfunktionen $g_{IJ}(\vartheta; n_{\text{opt}}, \theta)_{n_{\text{eq}}}$ (siehe Gl. 10.51, 10.52 und 10.55) von MeCN-Dipolmomentvektoren im Verhältnis zum DMABN-Molekül beschrieben werden. Um Kompensationseffekte durch äußere Solvathüllen zu vermeiden, wurde deren Bestimmung auf die erste Koordinationssphäre beschränkt, indem nur Radien bis zum ersten Minimum der entsprechenden Radialverteilungsfunktion zugelassen wurden. Die Verteilungen der MeCN-Dipolmomentvektoren relativ zum Dipolmomentvektor von DMABN sind in Abb. 12.7(a,b) angegeben, solche relativ zum Radiusvektor vom Schwerpunkt von DMABN zu den Schwerpunkten der MeCN-Moleküle in (c,d). In allen vier Diagrammen findet man keine herausragenden Unterschiede zwischen den Kurven für die verschiedenen Geometrien und Ladungsverteilungen von DMABN. Dies heißt, daß überraschenderweise auch die mittlere Orientierung des Solvens zum gesamten Solute kein entscheidender Faktor für die unterschiedliche Stabilisierung der drei elektronischen Zustände ist, obwohl sich deren Dipolmomente deutlich unterscheiden (siehe Tab. 11.2 und 11.3). Zusätzlich bilden die Dipol-Dipol-Funktionen in Abb. 12.7(a,b) Maxima bei etwa $\vartheta \approx 0^\circ$ und 180° und die Radius-Dipol-Funktionen in (c,d) Maxima zwischen 60° und 80° ; bei einer idealen Orientierung des Solvens entgegen dem Dipolmoment des Solute sollten aber nur Maxima bei 180° und 90° sichtbar sein. Daraus kann man schließen, daß die Orientierung des Lösungsmittels nicht in erster Linie durch das Gesamtdipolmoment von DMABN bestimmt wird.

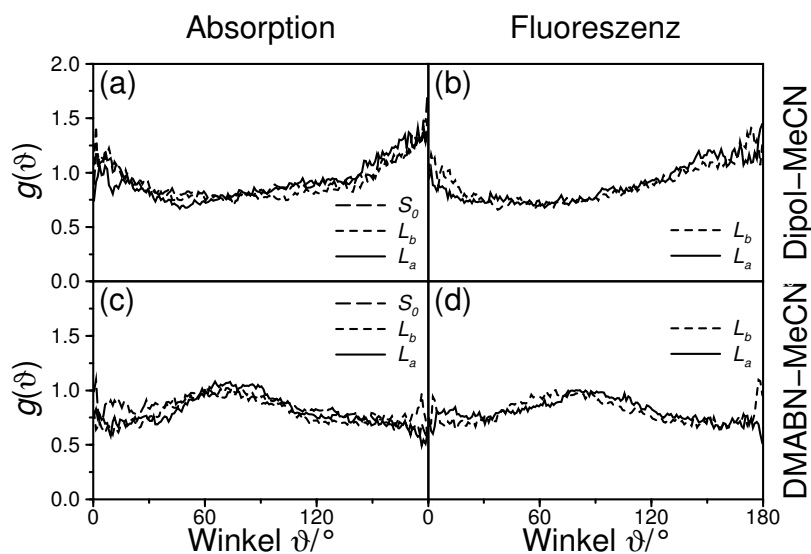


Abb. 12.7: Winkelverteilungsfunktionen zwischen starrem DMABN in verschiedenen elektronischen Zuständen und den Dipolmomentvektoren von MeCN, berechnet an der MP2-Geometrie des S_0 -Zustands bei $\theta = 0^\circ$ (a,c) und den CIS-Geometrien des L_b -Zustands bei 0° und des L_a -Zustands bei 90° (b,d) aus MD-Simulationen im Gleichgewicht über 100000 Zeitschritte in MeCN Modell I. Langgestrichelte Linien für den S_0 -, kurzgestrichelte Linien für den L_b - und durchgezogene Linien für den L_a -Zustand. (a,b): Verteilungen bzgl. des Dipolmomentvektors von DMABN; (c,d): Verteilungen bzgl. des Radiusvektors vom Schwerpunkt von DMABN zu den Schwerpunkten von MeCN.

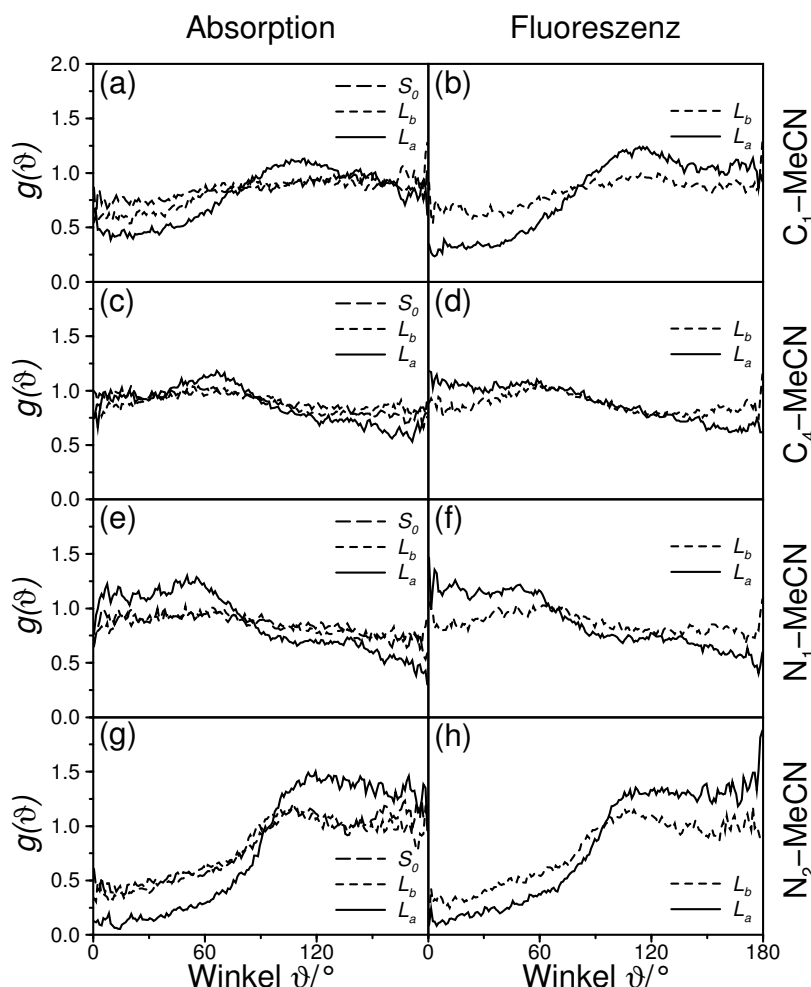


Abb. 12.8: Winkelverteilungsfunktionen zwischen den Radiusvektoren der Atome von starrem DMABN in verschiedenen elektronischen Zuständen zu den Schwerpunkten von MeCN und den Dipolmomentvektoren von MeCN, berechnet an der MP2-Geometrie des S_0 -Zustands bei $\theta = 0^\circ$ (a,c,e,g) und den CIS-Geometrien des L_b -Zustands bei 0° und des L_a -Zustands bei 90° (b,d,f,h) aus MD-Simulationen im Gleichgewicht über 100000 Zeitschritte in MeCN Modell I. Langgestrichelte Linien für den S_0 -, kurzgestrichelte Linien für den L_b - und durchgezogene Linien für den L_a -Zustand. (a,b): Verteilungen um C_1 ; (c,d): Verteilungen um C_4 ; (e,f): Verteilungen um N_1 ; (g,h): Verteilungen um N_2 .

Im Gegensatz dazu stehen die Diagramme in Abb. 12.8, die die Verteilungen der Dipolmomentvektoren von MeCN relativ zu den von verschiedenen Atomen auf DMABN ausgehenden Radiusvektoren zu den Schwerpunkten der MeCN-Moleküle darstellen, und zwar ausgehend von den Kohlenstoffatomen C_1 und C_4 in (a,b) und (c,d) und ausgehend von den Stickstoffatomen N_1 und N_2 in (e,f) und (g,h). Hier findet man große Unterschiede zwischen den S_0 - und L_b -Kurven auf der einen Seite, die nahezu ununterscheidbar bleiben, und den L_a -Kurven auf der anderen Seite. So bilden etwa die Winkelverteilungsfunktionen des L_a -Zustands an der planaren Absorptionsgeometrie in Abb. 12.8(a,c,e,g) um C_1 und N_2 Maxima zwischen $\theta \approx 110^\circ$ und 120° und um C_4 und N_1 Maxima zwischen 50° und 70° .

An der vollständig verdrillten Fluoreszenzgeometrie von L_a in Abb. 12.8(b,d,f,h) ist dieses Verhalten zumeist noch verstärkt, und die Maxima dehnen sich bis zu $\vartheta \approx 0^\circ$ bzw. 180° aus. Dabei sind wiederum die Strukturen um die Stickstoffatome N_2 und N_1 ausgeprägter als die um ihre jeweiligen Kohlenstoffnachbarn C_1 und C_4 . Die S_0 - und L_b -Verteilungen zeigen ähnliche Tendenzen wie die von L_a , verlaufen aber erheblich flacher. Der Hauptgrund für die größere energetische Stabilisierung von L_a im Vergleich zu S_0 und L_b ist also die in diesem Zustand verstärkte Orientierung der Lösungsmittelmoleküle speziell um die Donor- und Akzeptorgruppen von DMABN. Dies wird jedoch auch die Solvens-Solvens-Wechselwirkungen entlang des Twistwinkels zunehmend destabilisieren, was mit dem geschätzten Anstieg der Reorganisationsenergie in Abb. 12.2(e,f) im Einklang steht. Für Zustandsübergänge bedeutet dieses Ergebnis, daß überwiegend Rotationen der MeCN-Moleküle in begrenzten Regionen der ersten Solvathülle notwendig sind, um die Lösungsmittelstruktur an eine neue Ladungsverteilung anzupassen. Diese lokale Reorientierung ist ein schneller Prozeß, wie in den folgenden Kapiteln näher erläutert wird.

Da bei $\vartheta = 0^\circ$ das Stickstoffatom, bei 180° die Methylgruppe von MeCN auf die Zentren in DMABN zeigt, beweist auch die mittlere Ausrichtung der Solvensmoleküle um die Stickstoffatome — und zu einem geringeren Maß auch um die Kohlenstoffatome — den CT-Charakter des L_a -Zustands: Die positiv geladene Dimethylaminogruppe ist vorwiegend von den negativ geladenen Stickstoffatomen, die negativ geladene Nitrilgruppe vorwiegend von den positiv geladenen Methylgruppen von MeCN umgeben. Interessanterweise gibt es jedoch auch hier keine direkte Verbindung zwischen der Lösungsmittelstruktur und den Atomladungen auf den Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatomen von DMABN; während diese sich im L_a -Zustand insbesondere auf N_1 stark von der Absorptions- zur Fluoreszenzgeometrie ändern (siehe Tab. 11.2 und 11.3), bleiben die Winkelverteilungsfunktionen sehr ähnlich. Ein weiterer Beleg für das anscheinend subtile Zusammenspiel der partiellen Punktladungen auf den einzelnen Atomen von DMABN ist, daß sowohl die Radial- als auch die Winkelverteilungsfunktionen erheblich weniger stark strukturiert sind als in Lösungen monoatomarer Ionen [91].

12.1.6 Dynamik der elektronischen Energien

Bisher wurden ausschließlich die statischen Aspekte der Solvatisierung von DMABN, ermittelt mit MD-Simulationen im Gleichgewicht, behandelt. Wie in Kap. 10.3.10, 10.3.11 u. a. dargelegt, können Informationen über die Solvationsdynamik entweder aus NEMD- oder — bei Gültigkeit der *linear response*-Näherung — ebenfalls aus Gleichgewichtstrajektorien erhalten werden. Beim starren DMABN-Modell wird die Diskussion dabei auf den Lösungsmittelanteil an der Gesamtdynamik in MeCN Modell I direkt nach der Absorption beschränkt; eine weitergehende Behandlung ermöglicht das flexible Modell in Kap. 12.2.6. Dies bedeutet, daß an der Grundzustandsgeometrie bei $\theta = 0^\circ$ die Ladungsverteilung von DMABN von S_0 nach L_b und nach L_a umgeschaltet wurde. Um zusätzlich die Effekte intramolekularer strahlungsloser Übergänge zwischen den beiden angeregten Singulettzuständen abschätzen zu können, wurden auch die Ladungsumverteilungen von L_b nach L_a und umgekehrt betrachtet.

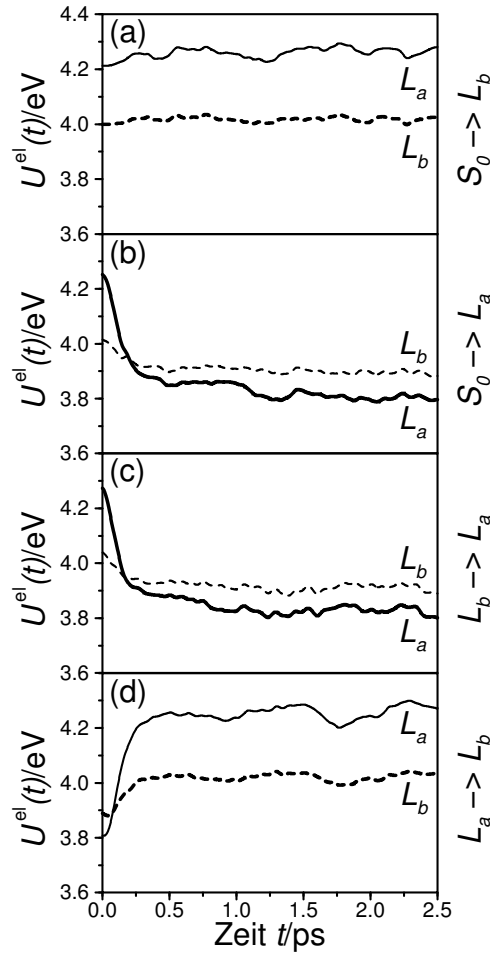


Abb. 12.9: Zeitverlauf der elektronischen Energien für die angeregten Zustände von starrem DMABN innerhalb der ersten 2.5 ps nach verschiedenen elektronischen Übergängen, berechnet an der MP2-Geometrie des Grundzustands bei $\theta = 0^\circ$ aus NEMD-Simulationen in MeCN Modell I. Gestrichelte Linien für den L_b - und durchgezogene Linien für den L_a -Zustand; breite Linien für den aktuellen Zustand, auf den das Lösungsmittel reagiert, und schmale Linien für den jeweils anderen Zustand an derselben Systemkonfiguration. (a): Energien nach Übergang von S_0 zu L_b ; (b): Energien nach Übergang von S_0 zu L_a ; (c): Energien nach Übergang von L_b zu L_a ; (d): Energien nach Übergang von L_a zu L_b . Elektronische Energien relativ zum Mittelwert des Grundzustands im Gleichgewicht bei $\theta = 0^\circ$.

Zunächst soll ein Einblick gegeben werden, wie sich das Muster der Energiezustände ändert, wenn sich das Solvens vom Gleichgewicht mit dem Ausgangszustand zum Gleichgewicht mit dem Endzustand umordnet. Dazu ist in Abb. 12.9 die Entwicklung der elektronischen Energien $\overline{U_n^{\text{el}}(t; S_0, 0^\circ)}_{n_i \rightarrow n_f}$ (siehe Kap. 11.2.2) der beiden angeregten Zustände von DMABN — des aktuellen Endzustands und des vertikal darüber bzw. darunter liegenden — innerhalb der ersten 2.5 ps der NEMD-Simulationen nach dem jeweiligen elektronischen Übergang angegeben. Die Anregung $S_0 \rightarrow L_b$ in Abb. 12.9(a) führt nicht zu merklichen Veränderungen der elektronischen Energien von L_b - und L_a -Zustand. Im Gegensatz dazu schneiden sich überall dort, wo sich das Lösungsmittel wie bei den $S_0 \rightarrow L_a$ - und

$L_b \rightarrow L_a$ -Übergängen in Abb. 12.9(b,c) an die L_a -Ladungsverteilung anpassen muß, die L_b - und L_a -Kurven nach weniger als 0.2 ps. Dabei sinkt die elektronische Energie des L_a -Zustands zu Beginn sehr rasch, was die Vermutungen aus der Analyse der Paarverteilungsfunktionen in den vorhergehenden Kapiteln bestätigt. Danach flacht das Potential nahezu ohne Oszillationen langsam ab. Diese starke Stabilisierung des L_a -Zustands in MeCN ist aufgrund seines hohen Dipolmoments zu erwarten; aber auch die elektronische Energie des vertikal dazu verlaufenden L_b -Zustands wird abgesenkt, da — wie zuvor erläutert — durch die stark polare L_a -Ladungsverteilung den Solvensmolekülen eine für das DMABN-Molekül günstigere Orientierung aufgezwungen wird. Die Ergebnisse für den Übergang $L_a \rightarrow L_b$ in Abb. 12.9(d) sind überwiegend ein Spiegelbild der Kurven in (b,c). Allerdings findet die Rückkreuzung der L_b - und L_a -Potentiale eher statt, da der Betrag der Energiedifferenz zwischen L_b und L_a zu Beginn bei Gleichgewichtssolvatisierung des L_a -Zustands kleiner als am Ende bei Gleichgewichtssolvatisierung von L_b ist.

12.1.7 Linear response-Näherung

Um die Nichtgleichgewichtsergebnisse mit der im Rahmen der *linear response*-Näherung berechneten Dynamik zu vergleichen, sollen nun die normierten Stokes-Shift-Antwort- und Autokorrelationsfunktionen $S_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)$ und $C_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)_{n_{\text{eq}}}$ aus Gl. 10.69 und 10.70 betrachtet werden. Die Antwortfunktionen und für jede von ihnen zwei korrespondierende Autokorrelationsfunktionen, die aus Gleichgewichtssimulationen der beiden an einem elektronischen Übergang beteiligten Zustände ermittelt wurden ($n_{\text{eq}} = n_i$ oder n_f), sind in Abb. 12.10 für die ersten 2.5 ps der Lösungsmittelantwort dargestellt. Mit Ausnahme der Antwortfunktionen in Abb. 12.10(a) sind alle Kurven glatt und zeigen etwa das gleiche Solvatationszeitverhalten wie die elektronischen Energien (siehe Abb. 12.9). Die starken Oszillationen bei der Anregung $S_0 \rightarrow L_b$ sind vermutlich auf den sehr kleinen Energieunterschied $\Delta U_{S_0 \rightarrow L_b}^{\text{SS}}(S_0, 0^\circ)$ zurückzuführen, der insbesondere bei $S_{S_0 \rightarrow L_b}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)$ eine schlechte Statistik verursacht. Beide *linear response*-Näherungen $C_{S_0 \rightarrow L_b}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)_{S_0}$ und $C_{S_0 \rightarrow L_b}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)_{L_b}$ verhalten sich allerdings sehr ähnlich und geben grob den Verlauf der Antwortfunktion wieder.

In allen anderen Diagrammen Abb. 12.10(b,c,d) folgen jeweils beide Autokorrelationsfunktionen der anfänglichen schnellen, starken Solvensantwort recht gut, bleiben jedoch im späteren, schwächeren Teil zu hoch. Interessanterweise liegen dabei die aus S_0 - oder L_b -Gleichgewichtssimulationen stammenden *linear response*-Funktionen den NEMD-Kurven oft näher als solche aus L_a -Gleichgewichtssimulationen. Bei den $S_0 \rightarrow L_a$ - und $L_b \rightarrow L_a$ -Anregungen geben jedoch die $C_{n_i \rightarrow L_a}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)_{L_a}$ -Verläufe besser die wenigen verbliebenen Schwankungen von $S_{n_i \rightarrow L_a}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)$ wieder; nur beim $L_a \rightarrow L_b$ -Übergang erfaßt keine der Autokorrelationsfunktionen vollständig das Oszillationsmuster der Antwortfunktion.

Dieses Ergebnis widerspricht zum Teil dem einfachen Bild, daß der anfängliche Teil von $S_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)$ in erster Linie durch die vorangehenden Gleichgewichtsbedingungen bestimmt ist und daher besser durch $C_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)_{n_i}$ beschrieben wird, während der spätere Teil in erster Linie durch die endgültigen Gleichgewichtsbedingungen bestimmt ist und

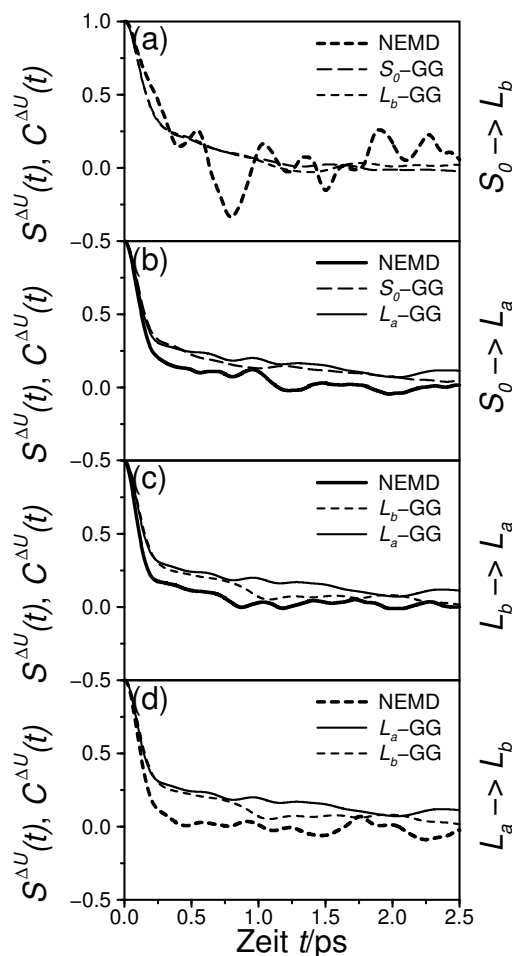


Abb. 12.10: Normierte Stokes-Shift-Antwort- und Autokorrelationsfunktionen von starrem DMABN innerhalb der ersten 2.5 ps nach verschiedenen elektronischen Übergängen, berechnet an der MP2-Geometrie des Grundzustands bei $\theta = 0^\circ$ aus NEMD-Simulationen und MD-Simulationen im Gleichgewicht über 100000 Zeitschritte in MeCN Modell I. Langgestrichelte Linien für S_0 , kurzgestrichelte Linien für L_b und durchgezogene Linien für L_a als aktuellen Zustand, auf den das Lösungsmittel reagiert; breite Linien für Antwort- und schmale Linien für Autokorrelationsfunktionen. (a): Funktionen nach Übergang von S_0 zu L_b ; (b): Funktionen nach Übergang von S_0 zu L_a ; (c): Funktionen nach Übergang von L_b zu L_a ; (d): Funktionen nach Übergang von L_a zu L_b .

daher besser durch $C_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)_{n_f}$ beschrieben wird [91, 446, 451, 452]. Insgesamt zeigen jedoch Antwort- und Autokorrelationsfunktionen qualitativ den gleichen Kurvenverlauf, und keine ausgeprägten nichtlinearen Effekte werden sichtbar. Dies war auch bei früheren Untersuchungen der Solvatationsdynamik von DMABN [46] bzw. in MeCN [91, 92] der Fall (siehe Tab. 2.2), wobei allerdings die Übereinstimmung zwischen NEMD- und Gleichgewichtsergebnissen für kleine Solutemoleküle und große Änderungen der Atomladungen schlechter wurde.

12.1.8 Solvatationszeitskala

Die normierten Stokes-Shift-Antwort- und Autokorrelationsfunktionen können benutzt werden, um quantitativ die Zeitskala für die Solvatation der verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN zu erfassen. Wie in den vorhergehenden Kapiteln bereits angedeutet, findet man auch in dieser Arbeit einen dualen Charakter für die Lösungsmittelantwort, der für die Solvatation in MeCN und anderen polaren Solvenzien typisch ist (siehe Kap. 2.4.3): Der anfängliche schnelle, größere Anteil ist dabei auf die rotatorischen Inertialbewegungen von Lösungsmittelmolekülen in der ersten Solvathülle zurückzuführen und läßt sich am besten durch eine Gauß-Funktion beschreiben; der spätere langsame, kleinere Anteil stammt von den translatorischen Diffusionsbewegungen zur Reorganisation des Lösungsmittelkäfigs und wird üblicherweise an eine Superposition von Exponentialfunktionen gefittet. Dieses Bild paßt auch gut zu den Ergebnissen der Paarverteilungsfunktionen im Gleichgewicht (siehe Kap. 12.1.4 und 12.1.5): Die meisten Unterschiede in der Solvatation der verschiedenen elektronischen Zustände und Geometrien resultieren aus unterschiedlichen Orientierungen der MeCN-Moleküle im Verhältnis zu den funktionellen Gruppen von DMABN, was Anlaß zum überwiegenden ersten Teil der Lösungsmittelantwort gibt; im Gegensatz dazu sind die Unterschiede in den Abständen von Solute und Solvens, die den weniger bedeutenden zweiten Anteil ausmachen, gering.

Zur Bestimmung der Zeitkonstanten der Solvatation wurden entsprechend den Definitionen in Kap. 2.4.3 Funktionen $f_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)$ (siehe Gl. 2.16 und 2.17) an die ersten 2.5 ps* der $S_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)$ - und $C_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)_{n_{\text{eq}}}$ -Kurven gefittet [503]. Dabei stellte sich die Kombination aus einer Gauß- und einer Exponentialfunktion ($N_{\text{fit}} = 1$) als geeignetste Anpassungsfunktion heraus. Die Endwerte der Fitparameter $a_{G, n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ)$, $\omega_{G, n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ)$ und $\tau_{1, n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ)$ sind in Tab. 12.2 angegeben. Als weitere Anhaltspunkte für die Gesamtzeitskala der Solvatation von DMABN in MeCN wurden direkt aus den Antwort- und Autokorrelationsfunktionen auch die $1/e$ - und die mittleren Solvatationszeiten $\tau_{\frac{1}{e}, n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ)$ bzw. $\langle \tau \rangle_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ)^\dagger$ (siehe Gl. 2.14 und 2.15) bestimmt.

Für die $S_0 \rightarrow L_b$ -Anregung ist der Fit an die Lösungsmittelantwortfunktionen aufgrund der starken Oszillationen ungenau, und es war nur die Anpassung einer Gauß-Funktion möglich. Die Ergebnisse für die Fitparameter der entsprechenden Autokorrelationsfunktionen sind häufig niedriger als für die anderen Zustandsübergänge. Auch die Solvatationszeitkonstanten sind von den Schwankungen betroffen und liegen für die NEMD-Kurven eher im oberen Bereich, während sich bei den *linear response*-Näherungen geringe Unterschiede zu den restlichen Resultaten zeigen. Für die $S_0 \rightarrow L_a$ -, $L_b \rightarrow L_a$ - und $L_a \rightarrow L_b$ -Übergänge führten die Fits aller Antwort- und Autokorrelationsfunktionen zu ähnlichen Werten: Die Beteiligung des Inertialanteils an der gesamten Lösungsmittelantwort beträgt $a_{G, n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ) \approx 69\%$, die Inertialfrequenz $\omega_{G, n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ) \approx 11 \text{ ps}^{-1}$ und die

*Bis dahin sind die Antwortfunktionen nahezu auf null abgefallen und die Autokorrelationsfunktionen ausreichend statistisch genau.

†Diese wurden nur bis zu $t = 2.5 \text{ ps}$ integriert und stellen somit untere Grenzen für die mittleren Solvatationszeiten dar.

Tab. 12.2: Ergebnisse für die Fits und Zeitkonstanten der normierten Stokes-Shift-Antwort- und Autokorrelationsfunktionen von starrem DMABN innerhalb der ersten 2.5 ps nach verschiedenen elektronischen Übergängen, berechnet an der MP2-Geometrie des Grundzustands bei $\theta = 0^\circ$ aus NEMD-Simulationen und MD-Simulationen im Gleichgewicht über 100000 Zeitschritte in MeCN Modell I.

Übergang	Funktion	Methode	Fitparameter			Zeitkonstanten	
			$a_G/\%$	ω_G/ps^{-1}	τ_1/ps	$\tau_{\frac{1}{2}}/\text{ps}$	$\langle\tau\rangle/\text{ps}$
$S_0 \rightarrow L_b$	$S(t)$	NEMD	100	4.9		0.29	0.32
	$C(t)$	S_0 -GG	45.7	9.8	0.44	0.22	0.28
		L_b -GG	41.9	10.2	0.41	0.21	0.29
$S_0 \rightarrow L_a$	$S(t)$	NEMD	69.0	11.3	0.54	0.16	0.23
	$C(t)$	S_0 -GG	65.5	10.1	1.23	0.21	0.45
		L_a -GG	67.4	10.9	1.72	0.19	0.51
$L_b \rightarrow L_a$	$S(t)$	NEMD	69.8	13.0	0.47	0.14	0.22
	$C(t)$	L_b -GG	63.8	10.2	0.91	0.20	0.39
		L_a -GG	67.4	10.8	1.74	0.19	0.51
$L_a \rightarrow L_b$	$S(t)$	NEMD	79.7	10.2	0.23	0.15	0.11
	$C(t)$	L_a -GG	67.4	10.8	1.74	0.19	0.51
		L_b -GG	63.8	10.2	0.91	0.20	0.39

Zeitkonstante des späteren Verlaufs $\tau_{1,n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ) \approx 0.9$ ps; die Solvatationszeiten belaufen sich im Mittel auf $\tau_{\frac{1}{2},n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ) \approx 0.2$ ps und $\langle\tau\rangle_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ) \approx 0.3$ ps. Dabei sind normalerweise die Ergebnisse für $a_{G,n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ)$ und $\omega_{G,n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ)$ höher und diejenigen für $\tau_{1,n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ)$, $\tau_{\frac{1}{2},n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ)$ und $\langle\tau\rangle_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ)$ niedriger für die Anpassungen an die Antwort- als an die Autokorrelationsfunktionen. Die größten Unterschiede gibt es dabei bei $\tau_{1,n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ) — \approx 0.4$ ps bei $S_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)$, ≈ 1.4 ps bei $C_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)_{n_{\text{eq}}}$ — und $\langle\tau\rangle_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(S_0, 0^\circ) — \approx 0.2$ ps bei $S_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)$, ≈ 0.5 ps bei $C_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t; S_0, 0^\circ)_{n_{\text{eq}}}$. Hier zeigt sich noch einmal quantitativ der im zweiten Teil langsamere Verlauf der *linear response*-Kurven.

Insgesamt passen die für DMABN erhaltenen Werte gut zu den Resultaten anderer MD-Simulationsstudien (siehe Tab. 2.2) oder zeitabhängiger Fluoreszenzmessungen (siehe Tab. 2.1) in MeCN; besonders hervorzuheben sind hier partielle Übereinstimmungen mit Simulationen von Benzol und C153 [92] und mit Messungen von C153 [83] und DASPI [85]. Die im Verhältnis zu den anderen Simulationsstudien in dieser Arbeit relativ kurzen mittleren Solvatationszeiten hängen wahrscheinlich mit der unterschiedlichen Bestimmungsweise der Größe oder der Unbeweglichkeit der Solutemoleküle in Ref. 92 zusammen; die Experimente sprechen ebenfalls für kürzere Zeiten.

Zum Schluß der Diskussion von starren DMABN werden die möglichen Auswirkungen der in die MD-Simulationen eingegangenen Näherungen auf die Solvatationsdynamik betrachtet: Die Einführung eines polarisierbaren Solutes sollte zu einer Verlangsamung sowohl der inertialen als auch der diffusiven Solvation führen [92, 454, 457], wobei der Anteil

der ersteren am Gesamtprozeß sinkt. Zusätzlich kommt es üblicherweise zu einer Verringerung der Gültigkeit der *linear response*-Näherung [454]. Allerdings sind diese Effekte für Moleküle in der Größenordnung von DMABN oft relativ gering [457] (geschätzt 10 bis 25% [92]). Zudem wurde mit der Solvenspolarisierbarkeit ebenso der schnellste, nahezu instantane Anteil der Solvatationsdynamik nicht berücksichtigt. Die Auswirkungen von Änderungen in den Lennard-Jones-Parametern zwischen den einzelnen Zuständen sind schwerer abzuschätzen, da diese von der Richtung der Änderung abhängen und entweder kooperativ oder antagonistisch mit den Änderungen der Ladungsverteilung zusammenzuwirken vermögen [448, 449]. Auch sie können alle Anteile der Solvatationsdynamik beeinflussen und zum Zusammenbruch der *linear response*-Annahme führen. Bei den zu erwartenden größeren van der Waals-Radien in den angeregten Zuständen (siehe Kap. 12.1.3) ist insgesamt mit einer langsameren Lösungsmittelrelaxation und nur geringen Veränderungen in der Übereinstimmung von Antwort- und Autokorrelationsfunktionen zu rechnen [448, 449].

12.2 Flexibles DMABN

12.2.1 Twistwinkel im Gleichgewicht

Die wichtigste Neuerung bei den MD-Simulationen mit flexiblen DMABN im Vergleich zum starren Modell ist die dynamische Anpassung der Dimethylaminotorsion. Deswegen soll auf diesen Punkt hier als erstes eingegangen werden. Abb. 12.11 und 12.12 zeigen den Verlauf des nicht gefalteten Twistwinkels $\theta(t)_{neq}$ in Abhängigkeit von der Zeit t (siehe Kap. 11.2.2) bei den Gleichgewichtssimulationen der verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN mit den unterschiedlich an die CASPT2(12,12)-Ergebnisse entlang des TICT-Reaktionsweges gefitteten Torsionspotentialen (siehe Kap. 11.1.1). Es zeigt sich, daß von deren Gestalt die Dynamik der Verdrillung entscheidend abhängt: In Abb. 12.11(a) für das konstante Potential I bei Lösung in MeCN* ist die Dimethylaminogruppe in allen Zuständen nahezu frei beweglich, und der Twistwinkel kann praktisch alle Werte annehmen. Eine vollständige Rotation um die C_4N_1 -Achse benötigt dabei Zeiten in der Größenordnung von mehreren zehn Picosekunden. Gleichzeitig treten kleinere Oszillationen auf einer Zeitskala von mehreren hundert Femtosekunden auf. Diese „Zitterbewegung“ des Twistwinkels bleibt in unterschiedlichem Ausmaß in allen Simulationen erhalten und stellt eine Art Brownsche Bewegung der Moleküldeformation im Lösungsmittel dar.

Durch die an den steilen Anstieg der *ab initio*- S_0 - und L_b -Energiekurven mit θ angepaßten Torsionspotentiale II, III und IV in Abb. 12.11(b,c,d) wird die Drehbarkeit der Dimethylaminogruppe in diesen Zuständen stark eingeschränkt. Man findet nur noch Schwankungen um die planare Geometrie, die beim S_0 - meist etwas breiter als beim L_b -Zustand sind. Eine Ausnahme stellt der L_b -Zustand mit Potential IV dar, der bei einer Periodenlänge von mehreren Picosekunden schnell zwischen den beiden zum Doppelminimum um $\theta = 0^\circ$ gehörenden Geometrien hin und her wechselt. Im Gegensatz dazu bleibt DMABN im L_a -Zustand erheblich leichter verdrillbar; insbesondere beim „klassischen“ TICT-Potential II

*Es handelt sich um MeCN Modell I, was im folgenden nicht mehr explizit erwähnt wird.

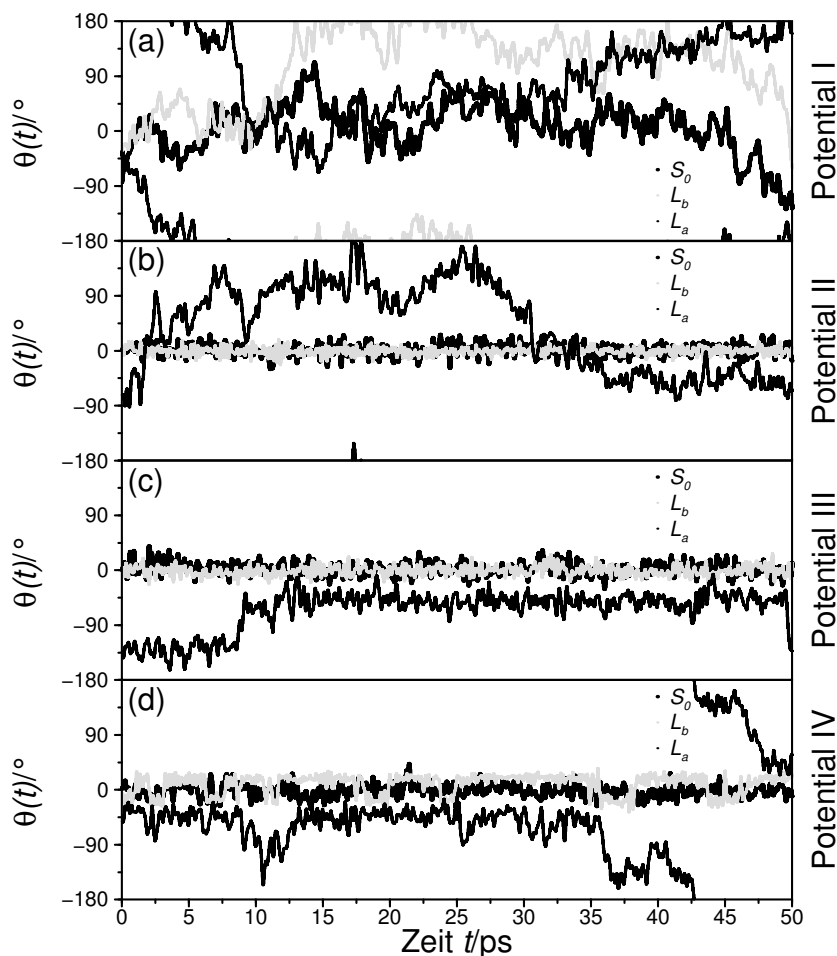


Abb. 12.11: Zeitverläufe des Twistwinkels von flexiblem DMABN in verschiedenen elektronischen Zuständen mit unterschiedlichen Torsionspotentialen, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht in MeCN Modell I. Breite schwarze Punkte für den S_0 -, schmale graue Punkte für den L_b - und schmale schwarze Punkte für den L_a -Zustand. (a): Twist mit Potential I; (b): Twist mit Potential II; (c): Twist mit Potential III; (d): Twist mit Potential IV.

mit einem flachem Minimum bei 90° sind nur geringe Unterschiede zu Potential I zu erkennen. Die größten Einschränkungen erfährt der Twistwinkel beim etwas steileren L_a -Potential III, wo im Verlauf der hier durchgeführten Simulationen nur noch ein rascher Durchgang durch die verdrehte, aber keiner mehr durch die planare Geometrie erfolgt; das Molekül verbleibt dabei meist nahe am Minimum des Potentials bei mittleren Twistwinkeln. Das Verhalten des L_a -Zustands mit Torsionspotential IV liegt — wie von dessen Form zu erwarten — zwischen dem von II und III, d. h. es ist auf Picosekunden-Zeitskala noch eine vollständige Drehung der Dimethylaminogruppe um die C_4N_1 -Achse möglich, die Geometrie schwankt jedoch meist um mittlere Twistwinkel. Auffällig ist, daß bei Potential IV weder die Erhöhung der atomaren Punktladungen von DMABN um den Faktor 1.2 in Abb. 12.12(a) noch der Wechsel des Lösungsmittels vom polaren, aprotischen MeCN

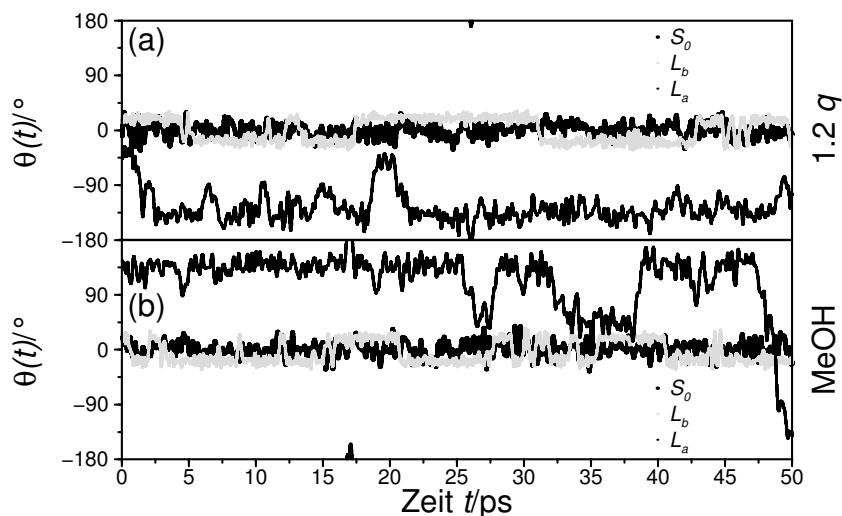


Abb. 12.12: Zeitverläufe des Twistwinkels von flexiblem DMABN in verschiedenen elektronischen Zuständen mit Torsionspotential IV, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht. Breite schwarze Punkte für den S_0 -, schmale graue Punkte für den L_b - und schmale schwarze Punkte für den L_a -Zustand. (a): Twist mit um Faktor 1.2 erhöhten Atomladungen von DMABN in MeCN Modell I; (b): Twist mit normalen Atomladungen von DMABN in MeOH.

zum polaren, protischen — und damit potentiell wasserstoffbrückenbildenden — MeOH in (b) deutlich sichtbare Konsequenzen für die Gleichgewichtsdynamik der Verdrillung in den einzelnen elektronischen Zuständen hat. Insgesamt ähnelt das Zeitverhalten der Dimethylaminotorsion demjenigen anderer intramolekularer Rotationen in MD-Studien, z. B. den QM/MM-Rechnungen von Lobaugh und Rossky an Betain-30 in MeCN [435].

Zur genaueren Untersuchung der Gleichgewichtslage des Twistwinkels für die verschiedenen elektronischen Zustände und Torsionspotentiale von DMABN ist es sinnvoll, die zugehörigen Histogramme in Abb. 12.13 und 12.14 zu betrachten. Diese geben Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P(\theta)_{n_{\text{eq}}}$, d. h. die jeweilige Häufigkeit bestimmter Winkelwerte auf Abschnitten von 1° an. Zusätzlich enthält Tab. 12.3 einen Überblick über die Twistwinkel $\theta_{n_{\text{eq}}}^{\text{max}}$ an den Maxima der Häufigkeitsverteilungen sowie die mittleren Twistwinkel $\langle\theta\rangle_{n_{\text{eq}}}$ und RMS-Fluktuationen für die einzelnen Simulationen auf dem Intervall zwischen $\theta = 0^\circ$ und 90° *. In Abb. 12.13(a,b) erkennt man wiederum die breiten Streuungen der DMABN-Geometrie für das konstante Potential I in allen Zuständen und für das „klassische“ TICT-Potential II im L_a -Zustand, wobei letztere entsprechend der Potentialform zu

*Durch die Faltung des Twistwinkels auf dieses Intervall können alle Zustände einheitlich behandelt werden; allerdings führt dies dazu, daß sich die Mittelwerte üblicherweise von den Maxima der Wahrscheinlichkeitsverteilungen unterscheiden, insbesondere, wenn diese am Rand des Bereichs liegen. Eine Alternative wäre, ein je nach Potentialform unterschiedliches Intervall zu wählen, z. B. zwischen $\theta = -90^\circ$ und 90° für ein Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 0° . Dies würde jedoch zu Definitionsproblemen bei Zustandsübergängen führen und mit einer gewissen Willkür behaftet sein. Zudem ist anzumerken, daß durch die zweizählige Periodizität des intramolekularen Torsionspotentials und die C_{2v} -Symmetrie von DMABN bei allen Energiewerten ohnehin eine Faltung auf den ausgewählten Bereich erfolgt.

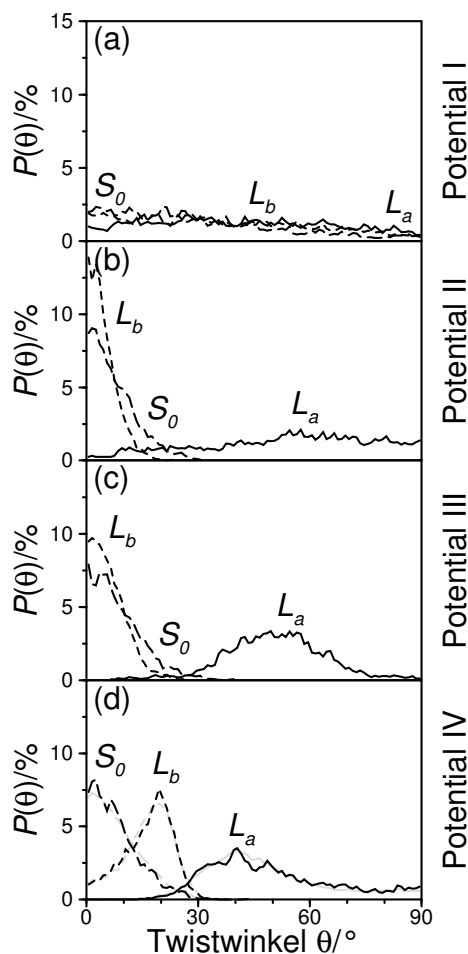


Abb. 12.13: Häufigkeitsverteilungen des Twistwinkels von flexiblem DMABN in verschiedenen elektronischen Zuständen mit unterschiedlichen Torsionspotentialen aus MD-Simulationen im Gleichgewicht in MeCN Modell I. Breite der Histogrammabschnitte 1° . Langgestrichelte Linien für den S_0 -, kurzgestrichelte Linien für den L_b - und durchgezogene Linien für den L_a -Zustand; schwarze Linien für MD-Simulationen mit 50000 und graue Linien für MD-Simulationen mit 250000 Zeitschritten. (a): Verteilungen mit Potential I; (b): Verteilungen mit Potential II; (c): Verteilungen mit Potential III; (d): Verteilungen mit Potential IV.

etwas höheren Werten für die Dimethylaminotorsion verschoben ist. Auffällig ist allerdings, daß auch im ersten Fall die Werte für den Twistwinkel nicht vollständig gleichverteilt, sondern für S_0 und L_b bei niedrigen und für L_a bei mittleren Werten etwas gehäuft auftreten; ebenso liegt im zweiten Fall das Maximum nicht bei $\theta = 90^\circ$, sondern nahe 60° (siehe Tab. 12.3). Dies widerspricht der Zunahme des Dipolmoments und der Abnahme des Potentials II für den L_a -Zustand mit der Torsion und deutet darauf hin, daß hohe Twistwinkel — möglicherweise aufgrund des vergrößerten Ausschlußvolumens von DMABN — durch das Lösungsmittel leicht destabilisiert werden.

Demgegenüber entsprechen die Wahrscheinlichkeitsverteilungen von S_0 und L_b für Potential II in Abb. 12.13(b) sowie alle weiteren $P(\theta)_{neq}$ -Kurven in (c,d) weitgehend den

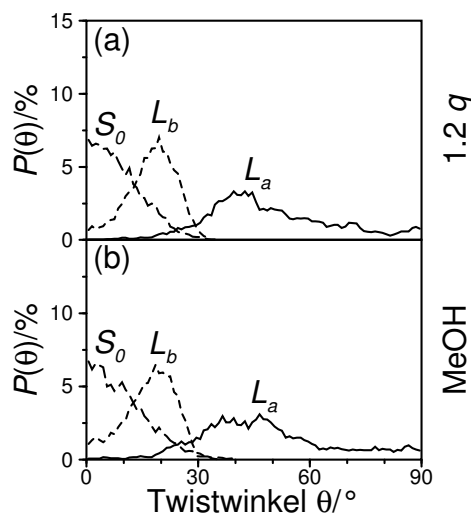


Abb. 12.14: Häufigkeitsverteilungen des Twistwinkels von flexiblem DMABN in verschiedenen elektronischen Zuständen mit Torsionspotential IV, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht. Breite der Histogrammabschnitte 1° . Langgestrichelte Linien für den S_0 -, kurzgestrichelte Linien für den L_b - und durchgezogene Linien für den L_a -Zustand. (a): Verteilungen mit um Faktor 1.2 erhöhten Atomladungen von DMABN in MeCN Modell I; (b): Verteilungen mit normalen Atomladungen von DMABN in MeOH.

aus der Form der intramolekularen Torsionspotentiale abzuleitenden Erwartungen (siehe Abb. 11.2): Die Twistwinkelverteilungen für S_0 - und L_b -Potential II und III sind um $\theta = 0^\circ$ zentriert, wobei sich die L_b - von II zu III der flacheren und breiteren Grundzustandsverteilung annähert. Bei Potential IV bleibt die Häufigkeitsverteilung des S_0 -Zustands nahezu gleich, während sich bei L_b das Maximum zu $\theta \approx 20^\circ$ verschiebt, die planare Geometrie aber populiert bleibt. Die L_a -Verteilungen für Potential III und IV sind erheblich flacher und breiter als die der beiden anderen Zustände, haben Maxima bei $\theta \approx 50^\circ$ bzw. 40° und erstrecken sich bis zur vollständig verdrillten Geometrie. Diese wird beim letzten Potential, dessen Population stärker asymmetrisch ist, häufiger eingenommen als beim ersten Potential, dessen Population recht symmetrisch ist. Analog verhalten sich Mittelwerte und RMS-Fluktuationen in Tab. 12.3. Wiederum ergeben sich für Potential IV weder beim Übergang zu mit dem Faktor 1.2 skalierten Atomladungen von DMABN noch beim Ersetzen des Lösungsmittels MeCN durch MeOH in Abb. 12.14 signifikante Änderungen. Auch ein Vergleich mit den über 250000 Zeitschritte gemittelten Werten (graue Linien) in Abb. 12.13(d) zeigt nur eine bessere Glättung der Kurven. Die erhaltenden Gleichgewichte sind also stabil und decken bereits mit 50000 Schritten den Phasenraum ausreichend ab.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Gleichgewichtsdynamik und -population des Twistwinkels von DMABN in erster Linie durch das interne Torsionspotential bestimmt wird; Lösungsmittelleffekte spielen nur eine untergeordnete Rolle. Dabei scheint es einen Schwellenwert in der Energie zu geben, der zur Lokalisation bei einer Geometrie führt. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um die zur Verfügung stehende thermische Energie.

Tab. 12.3: Twistwinkel an den Maxima der Häufigkeitsverteilungen sowie Mittelwerte und RMS-Fluktuationen des Twistwinkels von flexiblem DMABN in verschiedenen elektronischen Zuständen mit unterschiedlichen Torsionspotentialen, Zeitschritten, Atomladungen und Lösungsmitteln, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht.

Zustand		S_0		L_b		L_a	
		$\theta^{\max}/^\circ$	$\langle\theta\rangle/^\circ$	$\theta^{\max}/^\circ$	$\langle\theta\rangle/^\circ$	$\theta^{\max}/^\circ$	$\langle\theta\rangle/^\circ$
MeCN	Potential I	20.5	30±22	4.5	36±24	27.5	42±24
	Potential II	1.5	8±6	0.5	5±4	57.5	53±23
	Potential III	0.5	9±7	1.5	6±5	49.5	51±13
	Potential IV	2.5	8±6	19.5	16±7	40.5	49±17
	250000 Δt	1.5	9±7	19.5	17±7	39.5	48±16
	1.2 q	0.5	9±7	19.5	18±6	42.5	49±17
MeOH	Potential IV	0.5	10±7	18.5	17±7	46.5	48±18

Diese liegt lt. Gleichverteilungssatz pro Freiheitsgrad* in den vorliegenden Simulationen bei $1/2RT \approx 0.01$ eV und damit in der Größenordnung der Tiefe des Minimums bei den L_a -Potentialen. Da jedoch mit CASPT2-Rechnungen diese Genauigkeit nicht erreichbar ist (siehe Kap. 12.1.3), und auch andere Kernkoordinaten außer der TICT-Koordinate sowie Quanteneffekte von Bedeutung sein könnten, lassen sich an dieser Stelle noch keine endgültigen Aussagen zur Winkelhäufigkeitsverteilung im L_a -Zustand machen. Sicher ist, daß seine Population deutlich breiter gestreut und bei höheren Twistwinkeln lokalisiert sein wird als die recht fokussierten S_0 - und L_b -Verteilungen. Da es die beste Wiedergabe der *ab initio*-Energiekurven im Vakuum entlang des TICT-Reaktionsweges bietet und hier für die L_a -Häufigkeitsverteilung eine mittlere Wahl darstellt, wurden die verlängerten Gleichgewichts- und die NEMD-Simulationen nur noch mit Potential IV durchgeführt. Die mit diesem Potential erzeugte leicht gedrehte Geometrie des L_b -Zustands wurde allerdings in Lösung bislang experimentell nicht gefunden [148], obwohl man für isoliertes DMABN eine Verdrillung von bis zu $\theta \approx 30^\circ$ vermutet (siehe Tab. 3.4). Da das Doppelminimum nahe bei 0° liegt und die planare Geometrie immer noch ausreichend populiert wird, ist jedoch mit einer Herausmittlung der Effekte zu rechnen.

12.2.2 Übergangsenergien und Fluoreszenzspektren

In ähnlicher Weise wie für den Twistwinkel lassen sich auch Häufigkeitsverteilungen $P(\Delta U_{n_i \rightarrow n_f})_{neq} = P(-\Delta U_{n_f \leftarrow n_i})_{neq}$ für die Energiedifferenzen der verschiedenen Zustandsübergänge $n_i \rightarrow n_f$ bzw. $n_f \leftarrow n_i$ gewinnen. Diese sind für die unterschiedlichen Simulationen in Abb. 12.15 und 12.16 mit Histogrammabschnitten von 0.01 eV gezeigt. Die Absorptions- und Fluoreszenzenergien von L_b und L_a sind aus Sicht des Grundzustands, die Übergangsenergien zwischen den angeregten Zuständen aus Sicht des jeweiligen Ausgangszustands angegeben. Um den Vergleich mit gemessenen Spektren zu

*Die Dimethylaminorotation entspricht genau einem Freiheitsgrad.

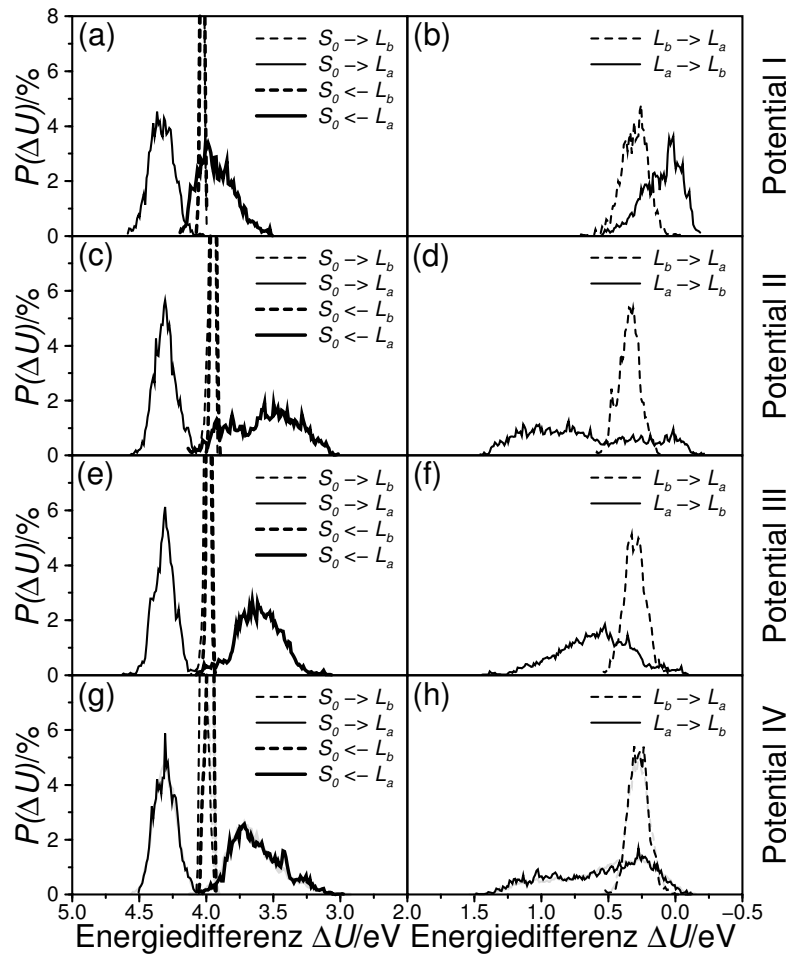


Abb. 12.15: Häufigkeitsverteilungen der verschiedenen Absorptions- und Fluoreszenzenergien (a,c,e,g) sowie der Übergangsenergien zwischen den angeregten Zuständen (b,d,f,h) von flexiblem DMABN mit unterschiedlichen Torsionspotentialen, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht in MeCN Modell I. Breite der Histogrammabschnitte 0.01 eV. Gestrichelte Linien für Übergänge in den oder aus dem L_b - und durchgezogene Linien für Übergänge in den oder aus dem L_a -Zustand; schmale Linien für Absorptions- und Übergangsenergien und breite Linien für Fluoreszenzenergien; schwarze Linien für MD-Simulationen mit 50000 und graue Linien für MD-Simulationen mit 250000 Zeitschritten. (a,b): Verteilungen mit Potential I; (c,d): Verteilungen mit Potential II; (e,f): Verteilungen mit Potential III; (g,h): Verteilungen mit Potential IV.

erleichtern, die normalerweise in Wellenlängen angegeben werden, wurde die Energieachse umgedreht. Tab. 12.4, 12.5 und 12.6 enthalten zudem die Absorptions-, Fluoreszenz- und Übergangsenergien von L_b - und L_a -Zustand an den Maxima der Häufigkeitsverteilungen $\Delta U_{n_i \rightarrow n_f, n_{\text{eq}}}^{\text{max}} = -\Delta U_{n_f \leftarrow n_i, n_{\text{eq}}}^{\text{max}}$ sowie deren Mittelwerte $\langle \Delta U_{n_i \rightarrow n_f} \rangle_{n_{\text{eq}}} = -\langle \Delta U_{n_f \leftarrow n_i} \rangle_{n_{\text{eq}}}$ und RMS-Fluktuationen (siehe Kap. 11.2.2).

Bei den Absorptionsenergien in Abb. 12.15(a,c,e,g) und 12.16(a,c) sowie Tab. 12.4 erkennt man unabhängig von Torsionspotential, Atomladungen und Lösungsmittel eine schmale und hohe Verteilung für die Absorption in den L_b -Zustand bei ca. 4.0 eV sowie

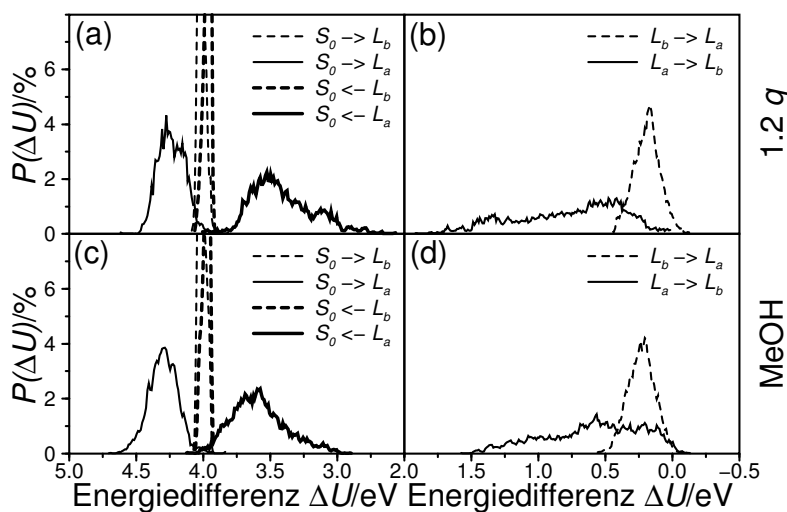


Abb. 12.16: Häufigkeitsverteilungen der verschiedenen Absorptions- und Fluoreszenzenergien (a,c) sowie der Übergangsenergien zwischen den angeregten Zuständen (b,d) von flexiblem DMABN mit Torsionspotential IV, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht. Breite der Histogrammabschnitte 0.01 eV. Gestrichelte Linien für Übergänge in den oder aus dem L_b - und durchgezogene Linien für Übergänge in den oder aus dem L_a -Zustand; schmale Linien für Absorptions- und Übergangsenergien und breite Linien für Fluoreszenzenergien. (a,b): Verteilungen mit um Faktor 1.2 erhöhten Atomladungen von DMABN in MeCN Modell I; (c,d): Verteilungen mit normalen Atomladungen von DMABN in MeOH.

eine breite und flache Verteilung für die Absorption in den L_a -Zustand bei ca. 4.3 eV. Dabei stimmen die Energiedifferenzen an den Maxima der Häufigkeitsverteilungen gut mit den entsprechenden Mittelwerten überein; die Verteilungen sind also recht symmetrisch. Wie in Kap. 12.1.3 wird also die L_b -Absorption durch die Effekte polarer Solvenzien kaum verändert, während die L_a -Absorption eine leichte Energieerniedrigung und deutliche Lösungsmittelverbreiterung erfährt. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Torsionspotentialen, Atomladungen und Lösungsmitteln sind generell gering: Beim konstanten Potential I wirkt sich der fehlende Energiebeitrag der intramolekularen Drehung und die weite Twistwinkelstreuung aus, so daß die Energiedifferenzen etwas höher und die L_a -Verteilung aufgrund der großen Variation des Dipolmoments entlang der TICT-Koordinate etwas verbreitert ist. Die relativ niedrigen Absorptionsenergien in den L_b -Zustand bei Potential II und III resultieren aus der Unterschätzung der *ab initio*-Energie nahe $\theta = 0^\circ$ durch die Fitfunktionen.

Die stärkeren Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel für die erhöhten Atomladungen von DMABN, aber auch in MeOH führen zu einer kleinen Erniedrigung der Energiedifferenzen und zu einer leichten Verbreiterung der Häufigkeitsverteilungen für den Übergang in beide angeregten Zustände. Ebenso lassen sich die geringen Unterschiede zu den Ergebnissen des starren DMABN-Modells bei $\theta = 0^\circ$ in MeCN aus Tab. 12.1 mit dem angewendeten adiabatischen Potentialbild, Abweichungen von den Originalpotentialen durch die Fits und der Twistwinkelverteilung des Grundzustands über die planare Geometrie hinaus erklären. Die Übereinstimmung der Absorptionsenergien mit dem Experiment (siehe Tab. 3.1) ist

Tab. 12.4: Absorptionsenergien an den Maxima der Häufigkeitsverteilungen sowie Mittelwerte und RMS-Fluktuationen der Absorptionsenergien in die angeregten Zustände von flexiblem DMABN mit unterschiedlichen Torsionspotentialen, Zeitschritten, Atomladungen und Lösungsmitteln, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht.

Übergang		$S_0 \rightarrow L_b$		$S_0 \rightarrow L_a$	
		$\Delta U^{\max}/\text{eV}$	$\langle \Delta U \rangle/\text{eV}$	$\Delta U^{\max}/\text{eV}$	$\langle \Delta U \rangle/\text{eV}$
MeCN	Potential I	4.035	4.03±0.01	4.365	4.33±0.09
	Potential II	3.955	3.96±0.02	4.305	4.30±0.08
	Potential III	3.985	3.99±0.02	4.305	4.31±0.08
	Potential IV	4.025	4.02±0.02	4.305	4.30±0.08
	250000 Δt	4.025	4.01±0.03	4.305	4.30±0.08
	1.2 q	4.015	4.01±0.03	4.275	4.24±0.10
MeOH	Potential IV	4.015	4.01±0.03	4.285	4.30±0.11

sowohl für die Lösung in MeCN als auch in MeOH weiterhin befriedigend. Im Rahmen der zu erwartenden Fehlerbreite der Rechnungen (siehe Kap. 12.1.3) kann man zwischen den verschiedenen Simulationsbedingungen nicht unterscheiden. Die Miteinbeziehung der Oszillatorstärken für die Anregungen von S_0 nach L_b und L_a sollte — mit Ausnahme des unrealistischen Potentials I — nur die relative Intensität der beiden Verteilungen stark zugunsten von L_a verschieben, aber kaum deren Form verändern, da im Grundzustand keine großen Verdrillungen des Moleküls erreicht werden. Allerdings wird trotz zusätzlicher Integration des Twistwinkels als dynamischer Koordinate die Breite der experimentellen Absorptionsbanden in MeCN und MeOH (siehe z. B. Spektren in Ref. 105, 106, 110, 121, 238, 239 und Abb. 3.1(a)) insbesondere zu hohen Energiedifferenzen hin nicht erreicht. Dazu fehlt die Berücksichtigung von weiteren internen Koordinaten, Schwingungsübergängen und höher angeregten Singulettzuständen.

Die Fluoreszenz in Abb. 12.15(a,c,e,g) und 12.16(a,c) sowie Tab. 12.5 ist für den L_b -Zustand jeweils nur wenig Stokes-verschoben, und zwar aufgrund der adiabatischen Form der Potentiale noch geringer als für das starre DMABN in Tab. 12.1. Die Verteilungen sind wegen des im Vergleich zum Grundzustand zumeist steileren Potentialanstiegs und der schmalen Twistwinkelverteilung oft noch lokalisierter als bei der Absorption. Die Emission aus dem L_a -Zustand ist erheblich stärker rotverschoben, und zwar erwartungsgemäß am meisten für das mit erhöhten Partiaalladungen ausgestattete DMABN sowie im Einklang mit den Ergebnissen für die Absorption und dem Experiment (siehe Tab. 3.1) für die Lösung in MeOH. Die Simulationen mit dem konstanten Potential I stabilisieren den L_a -Zustand nur soweit, daß er mit einer ähnlichen Wellenlänge wie der L_b -Zustand fluoresziert. Lösungsmittelleffekte allein reichen also nicht aus, um die duale Fluoreszenz zu erklären, sondern es sind zusätzlich Unterschiede in den internen Potentialen bzw. Geometrieverteilungen der beteiligten Zustände erforderlich.

Im Vergleich zu den experimentellen Werten, aber auch zum starren Modell ist die Rotverschiebung jedoch selbst bei Potential II bis IV um ca. 1 eV zu gering. Dies ist nicht mehr nur auf die bereits enthaltene Relaxation der übrigen Koordinaten außer der

Tab. 12.5: Fluoreszenzenergien an den Maxima der Häufigkeitsverteilungen sowie Mittelwerte und RMS-Fluktuationen der Fluoreszenzenergien aus den angeregten Zuständen von flexiblem DMABN mit unterschiedlichen Torsionspotentialen, Zeitschritten, Atomladungen und Lösungsmitteln, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht.

Übergang		$S_0 \leftarrow L_b$		$S_0 \leftarrow L_a$	
		$\Delta U^{\max}/\text{eV}$	$\langle \Delta U \rangle/\text{eV}$	$\Delta U^{\max}/\text{eV}$	$\langle \Delta U \rangle/\text{eV}$
MeCN	Potential I	4.035	4.03±0.01	4.005	3.92±0.13
	Potential II	3.945	3.94±0.02	3.565	3.57±0.25
	Potential III	3.985	3.98±0.01	3.655	3.61±0.16
	Potential IV	3.965	3.98±0.03	3.715	3.62±0.19
	250000 Δt	3.965	3.98±0.03	3.715	3.64±0.19
	1.2 q	3.965	3.97±0.03	3.525	3.41±0.23
MeOH	Potential IV	3.965	3.98±0.03	3.575	3.58±0.20

TICT-Koordinate und den dadurch zu weit abgesenkten S_0 -Zustand zurückzuführen, da dieser Fehler nur etwa 0.2 eV beträgt (siehe Kap. 11.1.1). Der wichtigste Grund ist, daß sich — wie in Kap. 12.2.1 diskutiert — die Geometrie von DMABN überwiegend bei mittleren Twistwinkeln aufhält, wo die intramolekulare Potentialdifferenz zum Grundzustand größer als bei $\theta = 90^\circ$ ist. Möglicherweise hat das Lösungsmittel auch zu wenig Zeit, um sich so optimal um das gelöste Molekül anzuordnen wie im L_a -Zustand bei festgehaltener Geometrie, da es laufend auf einen geänderten Twistwinkel reagieren muß. Vielleicht stabilisiert sich die Geometrie deshalb nicht wie aus den elektronischen und freien Energiekurven des starren DMABNs (siehe Abb. 12.1 und 12.4) zu erwarten bei $\theta = 90^\circ$. Dies mag auch damit zusammenhängen, daß bei der Integration der Bewegungsgleichungen die durch die Änderung der Atomladungen entlang des TICT-Reaktionsweges erzeugten Kräfte vernachlässigt wurden (siehe Kap. 11.1.2) und dadurch im L_a -Zustand eine treibende Kraft in diese Richtung fehlt. Für den Vergleich mit dem Experiment muß man schließlich noch die ausführlich in Kap. 12.1.3 diskutierten Vereinfachungen des hier angewendeten Kraftfeldmodells berücksichtigen. Die Simulationen mit den um den Faktor 1.2 erhöhten Punktladungen auf DMABN bieten eine Möglichkeit, die Effekte der Solutepolarisierbarkeit abzuschätzen; die Ergebnisse zeigen, daß davon kaum Verbesserungen zu erwarten sind. Allerdings fanden Kato *et al.* in ihren MC-Simulationen von DMABN in Wasser mit einer Beschreibung von L_a über drei diabatische Zustände eine stärkere Rotverschiebung der Wahrscheinlichkeitsverteilung, da die Twistwinkelverteilung mehr bei $\theta = 90^\circ$ lokalisiert war [45]. Auch ein Einfluß der Solvenspolarisierbarkeit wäre hier zu erwarten.

Auffällig an den Häufigkeitsverteilungen für die L_a -Fluoreszenzenergien ist neben ihrer — ebenfalls beim starren Modell auftretenden (siehe Tab. 12.1) — im Vergleich zur Absorption größeren Breite und geringeren Höhe ihre besonders bei Potentialform IV auftretende Asymmetrie, die auch in einer weniger guten Übereinstimmung der Mittelwerte und der Fluoreszenzenergien an den Verteilungsmaxima deutlich wird. Dabei steigen die Wahrscheinlichkeitsverteilungen bei hohen Energiedifferenzen steil an und flachen zu niedrigen Energiedifferenzen langsam ab. Dieses Aussehen hat etwas Ähnlichkeit mit dem

Tab. 12.6: Übergangsenergien an den Maxima der Häufigkeitsverteilungen sowie Mittelwerte und RMS-Fluktuationen der Übergangsenergien zwischen den angeregten Zuständen von flexiblem DMABN mit unterschiedlichen Torsionspotentialen, Zeitschritten, Atomladungen und Lösungsmitteln, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht.

Übergang		$L_b \rightarrow L_a$		$L_a \rightarrow L_b$	
		$\Delta U^{\max}/\text{eV}$	$\langle \Delta U \rangle/\text{eV}$	$\Delta U^{\max}/\text{eV}$	$\langle \Delta U \rangle/\text{eV}$
MeCN	Potential I	0.255	0.30 ± 0.10	0.015	0.10 ± 0.14
	Potential II	0.345	0.34 ± 0.08	0.795	0.68 ± 0.41
	Potential III	0.325	0.30 ± 0.08	0.525	0.60 ± 0.27
	Potential IV	0.305	0.28 ± 0.08	0.275	0.57 ± 0.36
	250000 Δt	0.265	0.27 ± 0.08	0.255	0.53 ± 0.34
	1.2 q	0.165	0.19 ± 0.10	0.475	0.78 ± 0.40
MeOH	Potential IV	0.205	0.23 ± 0.10	0.565	0.59 ± 0.36

realen CT-Fluoreszenzspektrum in Abb. 3.1(a), dessen Breite sogar annähernd erreicht wird (siehe auch z. B. Spektren in Ref. 105–107, 110, 118, 120, 121, 239, 242). Erklärt werden kann die Form durch ein Zusammenspiel der aus dem Torsionspotential resultierenden Twistwinkelverteilung mit mittleren Winkeln für hohe bzw. größeren Winkeln für niedrige Übergangsenergien und der Lösungsmittelverbreiterung. Kato *et al.* berechneten zwar auch eine aufgrund der größeren Twistwinkelvariabilität im Vergleich zu L_b verbreiterte L_a -Emissionshäufigkeitsverteilung, deren Form ist aber nahezu symmetrisch [45].

Schließlich sollen noch die Übergangsenergien zwischen den beiden angeregten Zuständen betrachtet werden. Die entsprechenden Energiedifferenzen sind in Abb. 12.15(b,d,f,h) und 12.16(b,d) sowie in Tab. 12.6 jeweils aus der Sicht des Ausgangszustands angegeben. Die Häufigkeitsverteilungen der Übergangsenergien von L_b nach L_a ähneln erwartungsgemäß stark den entsprechenden Absorptionsenergieverteilungen von L_a aus S_0 und liegen mit 0.2 eV bis 0.3 eV knapp über null. Demgegenüber sind mit Ausnahme des konstanten Potentials I die Verteilungen der Übergangsenergien von L_a nach L_b erheblich breiter und flacher als die Fluoreszenzenergieverteilungen von L_a nach S_0 , wobei sie z. T. eine asymmetrische Form mit zwei unterschiedlich hohen Maxima besitzen. Grund dafür ist vor allem der im Verhältnis zum Grundzustand steilere Anstieg des L_b -Torsionspotentials. Die $L_a \rightarrow L_b$ - erstrecken sich dabei außer für Potential I mit Wahrscheinlichkeitsmaxima bzw. Mittelwerten zwischen 0.0 eV und 0.8 eV zu deutlich höheren Energiewerten als die $L_b \rightarrow L_a$ -Übergangsenergien.

Wichtig ist, daß beide Verteilungen jeweils zwischen ca. 0.0 eV und 0.5 eV überlappen und daß dieser Energiebereich noch thermisch zugänglich ist (siehe Kap. 12.2.1). Dies bedeutet, daß sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden angeregten Zuständen einstellen kann. Dabei kann nur im L_a -Zustand Population zu Bereichen abfließen, in denen der L_b -Zustand thermisch nur noch schwer erreichbar ist; dies sind vermutlich Geometrien mit starker Verdrillung der Dimethylaminogruppe. Nur beim konstanten Potential I und dem „klassischen“ TICT-Potential II findet man signifikante Bereiche in der Häufigkeitsverteilung der Übergangsenergien $L_a \rightarrow L_b$, in denen bei diesem Prozeß Energie frei wird;

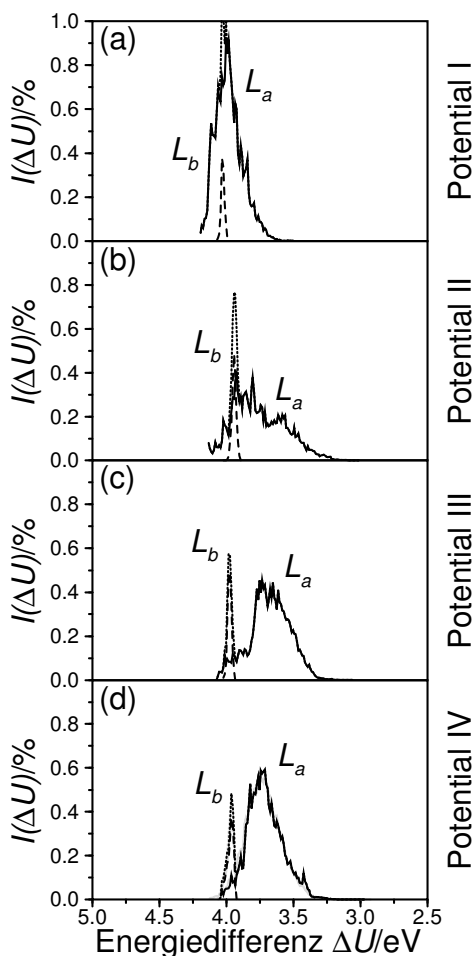


Abb. 12.17: Fluoreszenzspektren der angeregten Zustände von flexiblem DMABN mit unterschiedlichen Torsionspotentialen, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht in MeCN Modell I. Breite der Histogrammabschnitte 0.01 eV. Gestrichelte Linien für Emission aus dem L_b -, durchgezogene Linien für Emission aus dem L_a -Zustand und gepunktete Linien für die Gesamtemission; schwarze Linien für MD-Simulationen mit 50000 und graue Linien für MD-Simulationen mit 250000 Zeitschritten. (a): Spektrum mit Potential I; (b): Spektrum mit Potential II; (c): Spektrum mit Potential III; (d): Spektrum mit Potential IV.

ansonsten sind beide Zustände kinetisch stabil. Die Simulationen mit Potential I stellen auch den einzigen Fall dar, in denen die Übergangsenergien von L_a nach L_b im Durchschnitt niedriger sind als umgekehrt und damit selbst in MeCN L_b als Endzustand zu erwarten wäre. Dies spricht ebenfalls für die Beteiligung intramolekularer Potentialfunktionen am Ladungstransferprozeß. Am weitesten zu hohen Energiedifferenzen verschoben und damit mit einer geringeren Überlappung zum $L_b \rightarrow L_a$ -Übergang sind die Ergebnisse für DMABN mit erhöhten Ladungen. Der L_a -Zustand wird also stärker stabilisiert, L_b bleibt aber kinetisch zugänglich.

Verbindet man bei der Aufsummierung zum Histogramm zunächst jede Übergangsenergie mit der entsprechenden Oszillatorstärke für den aktuellen Twistwinkel, so lassen sich

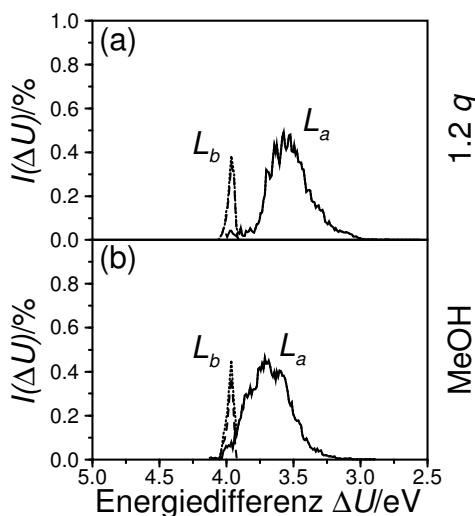


Abb. 12.18: Fluoreszenzspektren der angeregten Zustände von flexiblem DMABN mit Torsionspotential IV, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht. Breite der Histogrammabschnitte 0.01 eV. Gestrichelte Linien für Emission aus dem L_b -, durchgezogene Linien für Emission aus dem L_a -Zustand und gepunktete Linien für die Gesamtemission. (a): Spektrum mit um Faktor 1.2 erhöhten Atomladungen von DMABN in MeCN Modell I; (b): Spektrum mit normalen Atomladungen von DMABN in MeOH.

auch realistische Spektren generieren, in denen die so gewonnene Intensität $I(\Delta U_{ni \rightarrow n_f})_{n_i}$ gegen die Energiedifferenz $\Delta U_{ni \rightarrow n_f}$ aufgetragen ist. Hier wurden nur die besonders interessierenden Fluoreszenzspektren berechnet. Dabei wurde angenommen, daß sich die Oszillatorstärke für einen Übergang in MeCN oder MeOH nicht vom Vakuum unterscheidet*, so daß die Oszillatorstärken entlang des Twistwinkels aus Abb. 7.14(e) übernommen werden konnten; Zwischenwerte wurden linear interpoliert. Die so erhaltenen Spektren sind in Abb. 12.17 und 12.18 angegeben, Energiedifferenzen an den Maxima, deren Mittelwerte und RMS-Fluktuationen in Tab. 12.7.

Vergleicht man die Fluoreszenzspektren mit den zuvor diskutierten Häufigkeitsverteilungen in Abb. 12.15(a,c,e,g) und 12.16(a,c), so fällt auf, daß die Intensitäten im Vergleich zu den Wahrscheinlichkeiten erheblich reduziert[†] sind. Davon ist die Fluoreszenz aus dem L_b -erheblich mehr als die aus dem L_a -Zustand betroffen, da die Oszillatorstärke entlang des TICT-Reaktionsweges für $L_b \rightarrow S_0$ maximal ca. 0.02 und für $L_a \rightarrow S_0$ maximal ca. 0.33 beträgt und beide zu hohen Twistwinkeln zu null hin abfallen (siehe Abb. 7.14(e)). Im L_b -Zustand treten weitgehend Geometrien mit kleinen Twistwinkeln auf, so daß sich die Lage und Form der Verteilungen kaum ändert (siehe Tab. 12.5). Für den L_a -Zustand hingegen wird der zu kleinen Energiedifferenzen langsam auslaufende Schwanz der Fluoreszenzenergieverteilungen, der zumeist Geometrien mit hohen Twistwinkeln entspricht, abgeschwächt. Dadurch werden die Fluoreszenzenergien an den Spektrenmaxima und

*Dies ist eine annehmbare Näherung, da etwa das Übergangsdipolmoment der CT-Fluoreszenz auch unabhängig vom Lösungsmittel ist [121].

[†]Man beachte die Achsenskalierung.

Tab. 12.7: Fluoreszenzenergien an den Maxima der Fluoreszenzspektren sowie Mittelwerte und RMS-Fluktuationen der Fluoreszenzspektren aus den angeregten Zuständen von flexiblem DMABN mit unterschiedlichen Torsionspotentialen, Zeitschritten, Atomladungen und Lösungsmitteln, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht.

Übergang		$S_0 \leftarrow L_b$		$S_0 \leftarrow L_a$	
		$\Delta U^{\max}/\text{eV}$	$\langle \Delta U \rangle/\text{eV}$	$\Delta U^{\max}/\text{eV}$	$\langle \Delta U \rangle/\text{eV}$
MeCN	Potential I	4.035	4.03±0.01	4.005	3.98±0.10
	Potential II	3.945	3.94±0.02	3.925	3.76±0.19
	Potential III	3.985	3.98±0.01	3.735	3.68±0.15
	Potential IV	3.965	3.97±0.03	3.715	3.71±0.13
	250000 Δt	3.965	3.98±0.03	3.715	3.73±0.13
	1.2 q	3.965	3.97±0.03	3.575	3.53±0.17
MeOH	Potential IV	3.965	3.98±0.03	3.715	3.68±0.16

deren Mittelwerte zu höheren Energien verschoben und entfernen sich damit noch weiter von den experimentellen Werten (siehe Tab. 12.1). Gleichzeitig nimmt die Breite der L_a -Verteilungen ab; die der Form der gemessenen Emissionsspektren ähnliche Asymmetrie bleibt jedoch in den meisten Fällen erhalten.

Aufschlußreich ist es, die relative Lage und Intensität der Banden für L_b und L_a mit dem Experiment zu vergleichen (siehe z. B. Spektrum in Abb. 3.1(a)); gemessen wird die Summe der L_b - und L_a -Fluoreszenzspektren. Dabei müssen allerdings die besprochenen Einschränkungen des in den MD-Simulationen verwendeten Kraftfeldmodells (siehe Kap. 12.1.3) berücksichtigt und die Gültigkeit des TICT-Mechanismus angenommen werden. Sowohl für das konstante Potential I als auch für das „klassische“ TICT-Potential II überdecken sich die L_b - und L_a -Emissionsbanden; es würde also keine duale Fluoreszenz auftreten. Erst intramolekulare Torsionspotentiale mit einem L_a -Minimum bei mittleren Twistwinkeln wie III und IV sorgen dafür, daß noch genug Intensität bei Übergangsenergien erhalten bleibt, die sich mit dem L_b -Spektrum nicht mehr decken. Beim Potential III wie auch bei II treten im L_b -Zustand jedoch zu kleine Twistwinkel auf, so daß seine Fluoreszenzintensität entgegen dem Experiment in MeCN höher als die von L_a bleibt. Erst das Doppelminimumpotential IV für L_b sorgt für eine realistischere Gewichtung der beiden Banden, wenn auch die relative Intensität der Emission aus dem L_b -Zustand immer noch überschätzt wird. Erhöhte Atomladungen auf DMABN sorgen für eine weitere Trennung der zwei Fluoreszenzzweige und erhalten der Fluoreszenz aus dem L_a -Zustand einen Teil ihres langsam auslaufenden Schwanzes bei niedrigen Energien. Das Spektrum in MeOH sieht, wie von den Häufigkeitsverteilungen, aber auch aus dem Experiment zu erwarten, ähnlich wie das in MeCN aus; die L_a -Bande verläuft nur etwas breiter und flacher.

Zum Abschluß dieses Kapitels läßt sich also festhalten, daß aus dem Zusammenspiel der internen Torsionspotentiale, Oszillatorstärken, Twistwinkelverteilungen und Lösungsmittelstabilisierungen der elektronischen Zustände S_0 , L_b und L_a von DMABN in MeCN und MeOH prinzipiell duale Fluoreszenz entstehen kann. In den hier durchgeführten MD-Simulationen im Gleichgewicht liefert Potential IV, das dem besten Fit an die

CASPT2(12,12)-Energiekurven entlang des TICT-Reaktionsweges entspricht, die realistischste Beschreibung des unterschiedlichen Verhaltens mit dem Twistwinkel. An dieser Stelle ist wiederum zu erwähnen, daß sich in entsprechenden Rechnungen mit 250000 statt 50000 Zeitschritten kaum Änderungen ergeben (siehe Abb. 12.15 und 12.17 sowie Tab. 12.4, 12.5, 12.6 und 12.7), die berechneten Gleichgewichte erwartungsgemäß also auch bzgl. der Übergangsenergien konvergiert sind. Allerdings treten die Einschränkungen des verwendeten einfachen Kraftfeldmodells für Solute und Solvens noch stärker zu Tage als in den Simulationen mit starren DMABN, da bei den Fluoreszenzspektren die Abweichungen zum Experiment recht groß werden. Neben der fehlenden Solutepolarisierbarkeit, deren Effekte man als gering einschätzen kann, und der Solvenspolarisierbarkeit wäre eine andere mögliche Begründung, daß nicht der richtige Reaktionsweg gewählt wurde. Da jedoch alle theoretischen Befunde entlang der Dimethylaminotorsion tendenziell in die gleiche Richtung wie die Messungen weisen, ist weiterhin davon auszugehen, daß TICT den Hauptmechanismus darstellt. Allerdings ist es wahrscheinlich, daß entlang dieses Reaktionspfades zusätzlich eine oder mehrere andere interne Koordinaten von DMABN eine Rolle spielen.

12.2.3 Elektronische Energien, freie Energien und Energieanteile im Gleichgewicht

Entsprechend der Diskussion beim starren DMABN soll auch hier das Verhalten der in Gl. 11.4 definierten elektronischen Energien $U_n^{\text{el}}(\theta)_{n_{\text{eq}}}^{\text{rel}}$ mit dem Twistwinkel θ untersucht werden. Da im Fall des flexiblen DMABNs diese Reaktionskoordinate selbst dynamisch in die Simulationen eingeht, wurden dazu alle 200 Zeitschritte* die elektronische Energie des aktuellen Zustands sowie z. T. die Energien vertikal darüber oder darunter liegender elektronischer Zustände gegen den Twistwinkel aufgetragen. Dadurch erhält man für jeden berechneten Zustand 250 Punkte, die einen Eindruck vom im jeweiligen Gleichgewicht erfaßten Phasenraum geben. Die elektronischen Energieprofile können dabei natürlich nur so weit erfaßt werden, wie der Twistwinkel eingenommen wird. Die entstehenden Diagramme sind in Abb. 12.19 und 12.20 gezeigt; Tab. 12.8 enthält zusätzlich die Mittelwerte der elektronischen Energien der beiden angeregten Zustände relativ zum Grundzustand sowie deren mit Gaußscher Fehlerfortpflanzung berechneten RMS-Fluktuationen.

Danach stellt im Gleichgewicht für alle untersuchten Simulationsbedingungen L_a den im Mittel niedrigsten angeregten Singulettzustand dar, dem der L_b -Zustand im Abstand von 0.2 eV bis 0.4 eV folgt (siehe Tab. 12.8). Direkt nach der elektronischen Anregung aus dem Grundzustand liegt die elektronische Energie von L_a jedoch immer noch über der von L_b , wie bereits beim starren Modell (siehe Kap. 12.1) und den Absorptionsenergien (siehe Kap. 12.2.2) diskutiert wurde. Auch findet man wiederum, daß der an den Systemkonfigurationen des L_a -Gleichgewichts berechnete Grundzustand durch das Feld der dort stärker orientierten Lösungsmittelmoleküle mehr stabilisiert wird, als dies bei den im Gleichgewicht mit ihm selbst oder dem L_b -Zustand erzeugten Konfigurationen der Fall ist.

*Dies ist ein ausreichender Abstand, um zumindest eine Inertialrelaxation des Lösungsmittels zwischen den einzelnen Punkten zuzulassen.

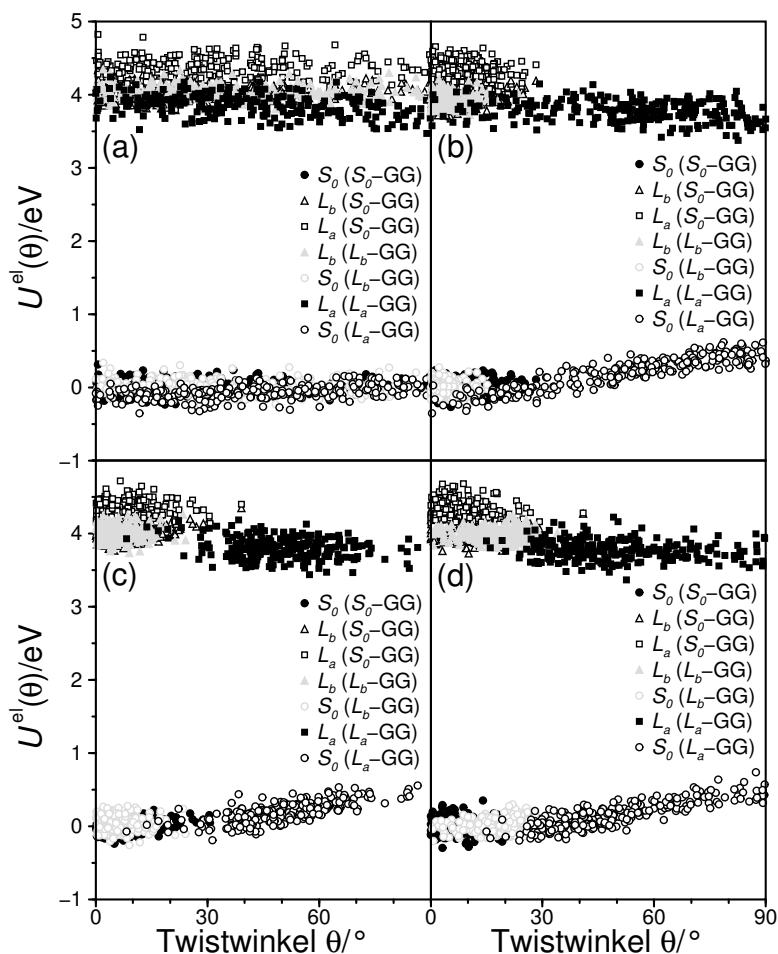


Abb. 12.19: Profile der elektronischen Energien für die verschiedenen elektronischen Zustände von flexiblem DMABN mit unterschiedlichen Torsionspotentialen entlang des TICT-Reaktionsweges, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht in MeCN Modell I. Kreise für den S_0 -, Dreiecke für den L_b - und Quadrate für den L_a -Zustand; gefüllte Symbole für Konfigurationen im Gleichgewicht und offene Symbole für Konfigurationen aus dem Gleichgewicht eines anderen Zustands; schwarze Symbole für Gleichgewicht im S_0 - oder L_a - und graue Symbole für Gleichgewicht im L_b -Zustand. Gezeigt sind 250 von 50000 Zeitschritten. (a): Energien mit Potential I; (b): Energien mit Potential II; (c): Energien mit Potential III; (d): Energien mit Potential IV. Elektronische Energien relativ zum Mittelwert des Grundzustands im Gleichgewicht.

Auffällig ist die in allen Zuständen und entlang großer Twistwinkelbereiche ähnlich breite vertikale Streuung der elektronischen Energien, die auch in den RMS-Fluktuationen in Tab. 12.8 zum Ausdruck kommt; die Schwankungen für L_a sind wohl vor allem aufgrund der größeren Variation mit dem Twistwinkel etwas breiter als für L_b . Da diese vertikalen Verteilungen jeweils durch unterschiedliche Solute-Solvens-Wechselwirkungen erzeugt wurden, ist anzunehmen, daß die energetische Variationsbreite der Konfigurationen in einem Lösungsmittel — für MeOH steigen die Breite der vertikalen Verteilungen und die RMS-Fluktuationen deutlich an — relativ unabhängig von Zustand, Ladungsverteilung

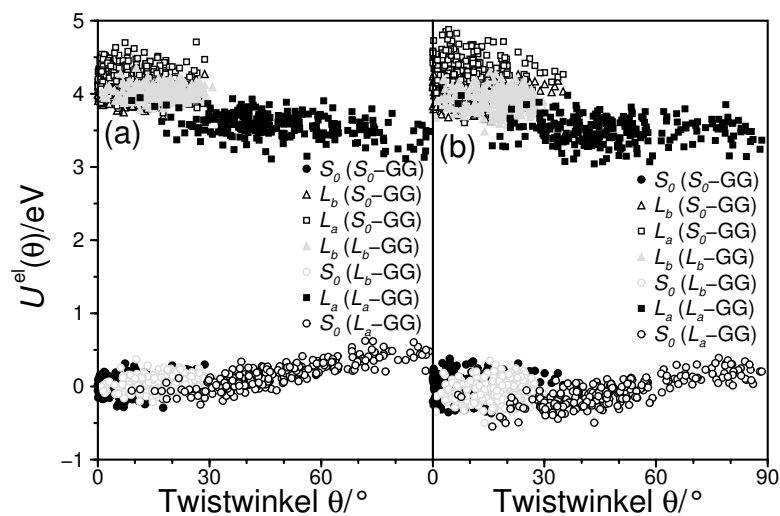


Abb. 12.20: Profile der elektronischen Energien für die verschiedenen elektronischen Zustände von flexiblem DMABN mit Torsionspotential IV entlang des TICT-Reaktionsweges, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht. Kreise für den S_0 -, Dreiecke für den L_b - und Quadrate für den L_a -Zustand; gefüllte Symbole für Konfigurationen im Gleichgewicht und offene Symbole für Konfigurationen aus dem Gleichgewicht eines anderen Zustands; schwarze Symbole für Gleichgewicht im S_0 - oder L_a - und graue Symbole für Gleichgewicht im L_b -Zustand. Gezeigt sind 250 von 50000 Zeitschritten. (a): Energien mit um Faktor 1.2 erhöhten Atomladungen von DMABN in MeCN Modell I; (b): Energien mit normalen Atomladungen von DMABN in MeOH. Elektronische Energien relativ zum Mittelwert des Grundzustands im Gleichgewicht.

und Torsionspotential von DMABN ist. Als Schwellenwert dient hierfür wahrscheinlich ebenfalls die zur Verfügung stehende thermische Energie (siehe Kap. 12.2.1). Die mittlere Anordnung der Solvensmoleküle bleibt dennoch unterschiedlich (siehe Kap. 12.1.4, 12.1.5 und 12.2.4).

Das am meisten von den mit starrem DMABN in MeCN Modell I ermittelten adiabatischen Kurven für die elektronische Energie in Abb. 12.1(b) abweichende Bild ergeben erwartungsgemäß die MD-Simulationen mit dem konstanten Potential I in Abb. 12.19(a): Hier fehlt der aus dem intramolekularen Torsionspotential resultierende Anstieg der S_0 - und L_b -Energien mit dem Twistwinkel; stattdessen findet man in allen Zuständen eine relativ gleichmäßige und breit gestreute Verteilung der elektronischen Energien über den Twistwinkel. Interessanterweise nimmt bereits hier in Richtung auf $\theta = 90^\circ$ die elektronische Energie des L_a -Zustands leicht ab und die Energie des vertikal darunter liegenden S_0 -Zustands leicht zu. Dafür sind wahrscheinlich vor allem das ansteigende Dipolmoment des L_a - und das abnehmende Dipolmoment des S_0 -Zustands verantwortlich, die sich in der stark strukturierten Lösungsumgebung deutlicher auswirken. Dies ist also der Lösungsmittelanteil an den Stabilisierungseffekten. Die elektronischen Energieprofile mit den Potentialen II, III und IV in Abb. 12.19(b,c,d) zeigen nur geringe Unterschiede und ähneln weitgehend dem Energieschema des starren DMABNs in MeCN Modell I aus Abb. 12.1(b); auch aus den hier nicht gezeigten Simulationen mit Potential IV über 250000 Zeitschritte ergeben sich keine Neuerungen. Am meisten fällt die unterschiedliche

Tab. 12.8: Mittelwerte und RMS-Fluktuationen der elektronischen Energien der angeregten Zustände von flexiblem DMABN relativ zum Grundzustand mit unterschiedlichen Torsionspotentialen, Zeitschritten, Atomladungen und Lösungsmitteln, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht.

Energieart		$\langle U^{\text{el}} \rangle^{\text{rel}} / \text{eV}$	
Zustand		L_b	L_a
MeCN	Potential I	4.04±0.14	3.85±0.18
	Potential II	3.93±0.13	3.77±0.17
	Potential III	4.01±0.13	3.80±0.17
	Potential IV	3.98±0.14	3.77±0.17
	250000 Δt	4.02±0.14	3.78±0.17
	1.2 q	4.01±0.15	3.57±0.20
MeOH	Potential IV	3.92±0.21	3.50±0.24

Verteilung der Punkte über die verschiedenen Twistwinkel auf, die aber vollständig mit den in Kap. 12.2.1 diskutierten Häufigkeitsverteilungen der Twistwinkel erklärt werden kann.

Demgegenüber zeigen sich in den Ergebnissen der Simulationen mit erhöhten Atomladungen auf DMABN und für die Lösung in MeOH in Abb. 12.20 erwartungsgemäß Abweichungen zu Abb. 12.1(b). Bei Abb. 12.20(a) betrifft dies in erster Linie den gleichgewichtssolvatisierten L_a -Zustand, dessen Profil im Verhältnis zur normalen Simulation mit Potential IV stärker abgesenkt ist. Da dies nicht in gleicher Weise für den vertikal darunter liegenden S_0 -Zustand gilt, resultieren hieraus die verhältnismäßig niedrigen CT-Fluoreszenzenenergien in Abb. 12.16(a) und Tab. 12.5. In Abb. 12.20(b) zeigen sich die Effekte der Veränderung des Lösungsmittels. Alle Profile sind vertikal deutlich weiter gestreut, was sich auch in den Schwankungsbreiten um die Mittelwerte (siehe Tab. 12.8) bemerkbar macht. Außerdem ist nicht nur der L_a -Zustand, sondern auch der S_0 -Zustand an dessen Gleichgewichtskonfigurationen im Verhältnis zu den Simulationen in MeCN stärker stabilisiert, was gemeinsam wieder zu vergleichbaren CT-Fluoreszenzenenergien (siehe Abb. 12.16(c) und Tab. 12.5) führt. In beiden letztgenannten Fällen findet man die stärkere Stabilisierung des L_a -Zustands auch in den Mittelwerten der elektronischen Energien wieder, die also gemeinsam mit den verschiedenen Übergangsenergien als geeigneter Indikator für das Aussehen der Energieprofile angesehen werden können.

In die elektronischen Energien gehen nur die Energieanteile ein, an denen DMABN direkt beteiligt ist; Änderungen in den Solvens-Solvens-Wechselwirkungen etwa sind nicht mit eingeschlossen. Es stellt sich also wie in Kap. 12.1.2 die Frage, ob und wie diese Wechselwirkungen zu berücksichtigen sind und welcher der beiden angeregten Zustände als thermodynamisch stabiler anzusehen ist. Dort wurde der in Kap. 10.3.9 erläuterte Ansatz von Bader, Berne *et al.* [501, 502] verfolgt, aus den mittleren vertikalen Übergangsenergien $\langle \Delta U_{S_0 \rightarrow n_f} \rangle_{S_0}$ und $\langle \Delta U_{n_f \rightarrow S_0} \rangle_{n_f}$ mit Gl. 11.9 freie Energiedifferenzen $\Delta G_{S_0 \rightarrow n_f}$ zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen sowie Reorganisationsenergien $\lambda_{S_0 \rightarrow n_f}$

Tab. 12.9: Mittelwerte und RMS-Fluktuationen der freien Energiedifferenzen und Reorganisationsenergien zwischen den angeregten Zuständen von flexiblem DMABN und dem Grundzustand mit unterschiedlichen Torsionspotentialen, Zeitschritten, Atomladungen und Lösungsmitteln aus MD-Simulationen im Gleichgewicht.

Energieart		$\Delta G/\text{eV}$		λ/eV	
		L_b	L_a	L_b	L_a
MeCN	Potential I	4.03±0.01	4.13±0.08	0.00±0.01	0.21±0.08
	Potential II	3.95±0.01	3.94±0.13	0.01±0.01	0.37±0.13
	Potential III	3.99±0.01	3.96±0.09	0.01±0.01	0.35±0.09
	Potential IV	4.00±0.02	3.96±0.10	0.02±0.02	0.34±0.10
	250000 Δt	3.99±0.02	3.97±0.10	0.02±0.02	0.33±0.10
	1.2 q	3.99±0.02	3.82±0.13	0.02±0.02	0.41±0.13
MeOH	Potential IV	3.99±0.02	3.94±0.12	0.01±0.02	0.36±0.12

zu berechnen. Dieses Konzept wurde hier ebenfalls angewendet*. Da jedoch beim flexiblen DMABN sowohl die Lösungsmittel- als auch der interne Torsionsfreiheitsgrad dynamisch in die Simulationen eingehen, wurden an dieser Stelle — im Gegensatz zu Kap. 12.1.2 — beide Energieanteile gemeinsam behandelt; die Reorganisationsenergien enthalten also auch intramolekulare Anteile des Solutes. Diese Näherung ist zulässig, da mit Ausnahme von Potential I — das ohnehin konstant ist — zumeist nur ein begrenztes Intervall von Twistwinkeln nahe dem Minimum des jeweiligen Torsionspotentials eingenommen wird, auf dem sich die Potentialfunktion noch gut durch eine Parabel beschreiben läßt. Die resultierenden Ergebnisse sind in Tab. 12.9 zusammen mit den über Gaußsche Fehlerfortpflanzung berechneten RMS-Fluktuationen angegeben.

Sie stimmen im großen und ganzen mit den aus den freien Energiedifferenzkurven für des starre Molekül in Abb. 12.4(a) ableitbaren Eigenschaften überein: Mit Ausnahme von Potential I, das weitgehend der Situation bei $\theta = 0^\circ$ entspricht, liegt für alle Potentialformen und in MeCN wie MeOH die freie Energie des L_a - knapp unterhalb von der des L_b -Zustands. Ein auf ca. 0.2 eV vergrößerter Abstand ergibt sich erst, wenn die Atomladungen in den elektronischen Zuständen von DMABN erhöht werden. Die RMS-Fluktuationen entsprechen denen der in die Berechnung eingegangenen Übergangsenergien. Da sich Torsionspotentiale, Twistwinkelverteilungen und Lösungsmittelstrukturen sehr ähneln, ist trotz Einschluß des intramolekularen Anteils zwischen S_0 - und L_b -Zustand weiterhin kaum eine Reorganisation des Systems erforderlich. Im Gegensatz dazu führt — mit Ausnahme von Potential I — die recht unterschiedliche interne Potentialform im L_a -Zustand zu noch etwas größeren Reorganisationsenergien, als sie aus Abb. 12.2(e) für die entsprechenden mittleren Twistwinkel zu erwarten wären. Der höchste Wert ergibt sich erwartungsgemäß bei den skalierten Atomladungen auf DMABN, wo die Umstrukturierung des Lösungsmittels noch mehr Energie kostet.

*Aufgrund des bei den MD-Simulationen mit dem flexiblen DMABN-Molekül eingesetzten *NPT*-Ensembles erhält man damit eigentlich freie Gibbsche Enthalpiedifferenzen.

Tab. 12.10: Mittelwerte und RMS-Fluktuationen der potentiellen Energien und Gesamtenergien der angeregten Zustände von flexiblem DMABN relativ zum Grundzustand mit unterschiedlichen Torsionspotentialen, Zeitschritten, Atomladungen und Lösungsmitteln, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht.

Energieart		$\langle U \rangle^{\text{rel}}/\text{eV}$		$\langle H \rangle^{\text{rel}}/\text{eV}$	
		L_b	L_a	L_b	L_a
MeCN	Potential I	4.19±0.83	4.40±0.86	4.49±0.19	4.36±0.19
	Potential II	4.19±0.86	4.51±0.86	4.32±0.30	4.73±0.20
	Potential III	4.40±0.82	4.40±0.86	4.76±0.28	5.16±0.27
	Potential IV	4.04±0.86	4.32±0.88	3.34±0.28	3.82±0.21
	250000 Δt	4.09±1.13	4.68±1.04	3.30±1.48	4.35±1.18
	1.2 q	4.42±0.93	4.67±0.91	5.60±0.28	6.45±0.22
MeOH	Potential IV	3.47±1.61	3.70±1.45	4.52±0.31	7.43±0.31

Die so erhaltenen Abschätzungen der energetischen Gleichgewichtslage für die beiden angeregten Zustände im Verhältnis zum Grundzustand bieten die Gelegenheit, auch andere Energiearten aus den MD-Simulationen des flexiblen DMABNs auf ihre Signifikanz bzgl. der Anordnung der L_b - und L_a -Zustände hin zu untersuchen. Durch das verwendete NPT -Ensemble ergeben sich auch keine Abweichungen in den mittleren Temperaturen und Drücken zwischen den Einzelrechnungen mehr wie beim starren Modell. Sinnvolle Größen dafür stellen etwa die potentiellen Energien $\langle U_n \rangle_{n_{\text{eq}}}^{\text{rel}}$ und die Gesamtenergien $\langle H_n \rangle_{n_{\text{eq}}}^{\text{rel}}$ der Zustände $n = n_{\text{eq}} = L_b$ und L_a des vollständigen Systems relativ zum Grundzustand im Gleichgewicht dar. Diese sind in Tab. 12.10 zusammen mit ihren durch Gaußsche Fehlerfortpflanzung berechneten RMS-Fluktuationen angegeben.

Die relativen potentiellen Energien beider angeregter Zustände liegen außer für den L_b -Zustand im MeOH immer oberhalb ihrer relativen elektronischen Energien; die Lösungsmittelstruktur wird also in den meisten Fällen durch beide Zustände relativ zum Grundzustand destabilisiert. Dabei ist dieser Effekt erwartungsgemäß für L_a erheblich größer als für L_b , so daß im Gegensatz zu den elektronischen und freien Energien nach diesem Energiemaß der L_a - im Gleichgewicht über dem L_b -Zustand liegt. Die Unterschiede zwischen den potentiellen und freien Energien sollten in erster Linie entropischer Natur sein; es ist also anzunehmen, daß hier das Aufbrechen der Lösungsmittelordnung durch die verstärkte Orientierung auf die hochpolare L_a -Ladungsverteilung eine Rolle spielt. Allerdings werden durch die Einbeziehung der Solvens-Solvens-Wechselwirkungen die RMS-Fluktuationen insbesondere für längere Simulationszeiten, höheren Atomladungen und in MeOH stark verbreitert, und zwischen den einzelnen Simulationen — z. B. mit Potential IV über 50000 und 250000 Zeitschritte — findet man größere Abweichungen in den Werten sowie im Abstand von L_b - und L_a -Zustand, als sich dies mit den bisherigen Ergebnissen begründen läßt. Insofern ist es fraglich, ob die Solvens-Solvens- im Gegensatz zu den internen Solute- und Solute-Solvens-Energien mit der benutzten Simulationsdauer und Systemgröße bereits ausreichend konvergiert sind, zumal deren Konvergenz in MD-Simulationen, wie in Kap. 11.2.2 angesprochen, ein bekanntes Problem ist [17].

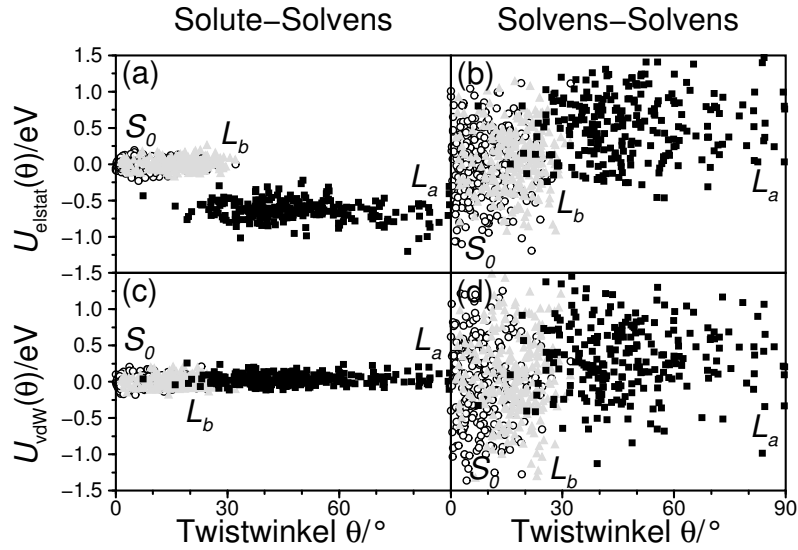


Abb. 12.21: Profile der elektrostatischen und van der Waals-Solute-Solvens- (a,c) und Solvens-Solvens- (b,d) Anteile an den potentiellen Energien der verschiedenen elektronischen Zustände von flexiblem DMABN mit Torsionspotential IV entlang des TICT-Reaktionsweges, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht in MeCN über 250000 Zeitschritte. Offene Kreise für den S_0 -, graue Dreiecke für den L_b - und schwarze Quadrate für den L_a -Zustand. (a,b): Elektrostatische Anteile; (c,d): van der Waals-Anteile. Energieanteile relativ zum Mittelwert des Grundzustands im Gleichgewicht.

Dies betrifft erwartungsgemäß in noch verstärktem Maße die Gesamtenergien der angeregten Zustände relativ zum Grundzustand, die bis auf eine Konstante ebenfalls freien Gibbschen Enthalpien entsprechen sollten (siehe Gl. 10.46). Da es sich hierbei um eine Erhaltungsgröße des Ensembles handelt, sind die RMS-Fluktuationen außer für die verlängerten Simulationen zwar kleiner, die Mittelwerte lassen sich jedoch in keiner Weise mit den Resultaten aus den Rechnungen nach Bader, Berne *et al.* in Tab. 12.8 in Einklang bringen: Die Energien sind mal erheblich größer, mal etwas kleiner, und mit Ausnahme von Potential I liegt der L_a - immer deutlich oberhalb des L_b -Zustands. Eine unabhängige Überprüfung der Näherungen, die — wie in Kap. 10.3.9 diskutiert — in die Berechnung nach Bader, Berne *et al.* eingehen, erfordert also den Einsatz aufwendiger Techniken zur Bestimmung freier Energien, wie sie z. B. ebenfalls in Kap. 10.3.9 erwähnt sind. Diese konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden.

Einen Eindruck von der Bedeutung der einzelnen Energieanteile und ihrer Abhängigkeit vom Twistwinkel soll die folgende beispielhafte Analyse für die Simulationen über 250000 Zeitschritte mit Torsionspotential IV in MeCN geben. Dazu wurden analog zu der Erstellung der elektronischen Energieprofile für die einzelnen elektronischen Zustände $n = n_{\text{eq}}$ alle 1000 Schritte die elektrostatischen und van der Waals-Solute-Solvens- und Solvens-Solvens-Energien relativ zum Mittelwert des Grundzustands $E_{\text{elstat},n}^{\text{SS}}(\theta)_{n_{\text{eq}}}^{\text{rel}}$, $E_{\text{vdW},n}^{\text{SS}}(\theta)_{n_{\text{eq}}}^{\text{rel}}$, $E_{\text{elstat},n}^{\text{SS}}(\theta)_{n_{\text{eq}}}^{\text{rel}}$ und $E_{\text{vdW},n}^{\text{SS}}(\theta)_{n_{\text{eq}}}^{\text{rel}}$ sowie die verschiedenen vertikalen elektrostatischen Solute-Solvens-Energiedifferenzen $\Delta E_{\text{elstat},n_i \rightarrow n_f}^{\text{SS}}(\theta)_{n_i}$ aus Kap. 11.2.2 gegen den Twistwinkel θ aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abb. 12.21 und 12.22 gezeigt. Tab. 12.11 enthält deren

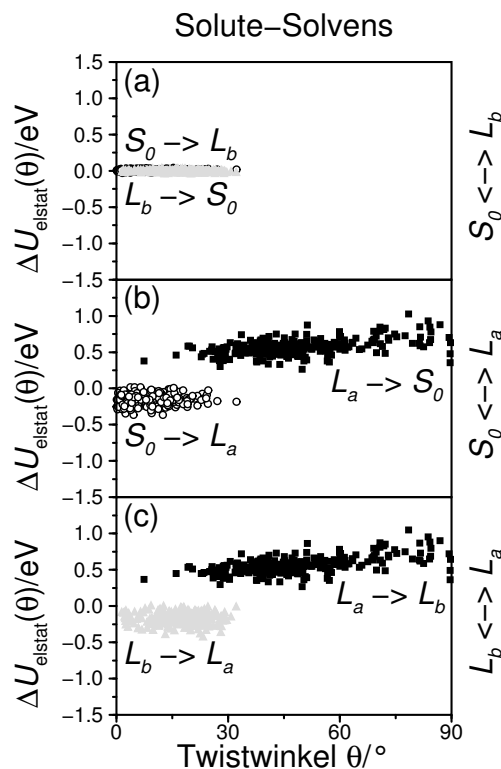


Abb. 12.22: Profile der elektrostatischen Solute-Solvens-Anteile an den Übergangsenergien zwischen den verschiedenen elektronischen Zuständen von flexiblem DMABN mit Torsionspotential IV entlang des TICT-Reaktionsweges, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht in MeCN über 250000 Zeitschritte. Offene Kreise für Gleichgewicht im S_0 -, graue Dreiecke für Gleichgewicht im L_b - und schwarze Quadrate für Gleichgewicht im L_a -Zustand. (a): Energiedifferenzen zwischen S_0 und L_b ; (b): Energiedifferenzen zwischen S_0 und L_a ; (c): Energiedifferenzen zwischen L_b und L_a .

Mittelwerte und RMS-Fluktuationen sowie zusätzlich die absoluten Werte für die Energieanteile im Grundzustand und die jeweiligen Beiträge aus dem internen Torsionspotential von DMABN.

Alle absoluten Solute-Solvens- und Solvens-Solvens-Energien in Tab. 12.11 sind negativ, das System wird also insgesamt im Verhältnis zur Gasphase stabilisiert. Den größten Beitrag dazu liefern wegen ihrer großen Anzahl die Solvens-Solvens-Wechselwirkungen, die aber aus dem gleichen Grund auch die größten Schwankungsbreiten besitzen (siehe Abb. 12.21(b,d)) und daher schlecht konvergent sind (s. o). Auffällig ist, daß die absolute van der Waals-Energie jeweils größer als der entsprechende elektrostatische Energieanteil ist. Vermutlich heben sich viele positive und negative Coulomb-Wechselwirkungen gegeneinander auf, während der Abstand der Moleküle weitgehend ihren Lennard-Jones-Minima entspricht. Wie üblich findet man außer der Twistwinkelverteilung energetisch nur kleine Unterschiede zwischen S_0 - und L_b -Zustand, aber auch der van der Waals-Anteil der Solute-Solvens-Wechselwirkungen in L_a weicht nur geringfügig vom Grundzustand ab. Allerdings steigt er möglicherweise aufgrund des Platzbedarfs für die Dimethylaminotorsion etwas mit

Tab. 12.11: Mittelwerte und RMS-Fluktuationen der internen Solute- sowie der elektrostatischen und van der Waals-Solute-Solvens- und Solvens-Solvens-Anteile an der potentiellen Energie des Grundzustands, den potentiellen Energien der angeregten Zustände relativ zum Grundzustand sowie den verschiedenen Übergangsennergien von flexiblen DMABN mit Torsionspotential IV, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht in MeCN über 250000 Zeitschritte.

Anteil	Solute		Solute-Solvens		Solvens-Solvens			
	<i>C</i>	tors	elstat	vdW	elstat	vdW		
absolute Energie	$\langle U \rangle / \text{eV}$	S_0	0.00 ^a	0.01±0.01	-0.30±0.07	-1.21±0.07	-30.27±0.46	-55.31±0.58
relative Energie	$\langle U \rangle^{\text{rel}} / \text{eV}$	L_b	4.03	-0.04±0.02	0.01±0.10	0.01±0.10	0.05±0.64	0.03±0.83
		L_a	4.48	-0.10±0.02	-0.63±0.15	0.03±0.10	0.51±0.63	0.38±0.79
		Energiedifferenz	$\langle \Delta U \rangle / \text{eV}$	$S_0 \rightarrow L_b$	4.03	-0.02±0.02	0.01±0.01	
		$L_b \rightarrow S_0$	-4.03	0.05±0.02	0.00±0.01			
		$S_0 \rightarrow L_a$	4.48	-0.02±0.03	-0.15±0.08			
		$L_a \rightarrow S_0$	-4.48	0.28±0.10	0.56±0.11			
		$L_b \rightarrow L_a$	0.45	-0.01±0.02	-0.17±0.08			
		$L_a \rightarrow L_b$	-0.45	0.42±0.26	0.56±0.12			

^a zuzüglich der CASPT2(12,12)-Energie des Grundzustands an der planaren MP2-Geometrie von -457.03795 E_h

dem Twistwinkel an. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die relativen elektrostatischen und van der Waals-Solvans-Solvans-Energien im L_a -Zustand. Beide Energieanteile sind jedoch bereits bei geringer Verdrillung deutlich positiv, da für die verstärkte Orientierung des Lösungsmittels in Richtung auf die funktionellen Gruppen von DMABN (siehe Kap. 12.1.5 und 12.2.4) die Struktur des Lösungsmittels aufgebrochen werden muß (s. o.).

Kompensiert werden diese Punkte zum einen durch die stabilisierenden elektrostatischen Solute-Solvans-Wechselwirkungen von L_a im Verhältnis zu S_0 und L_b , die aufgrund des ansteigenden Dipolmoments noch mit dem Twistwinkel wachsen. Zum anderen erhöht auch die flache Form des internen Torsionspotentials in diesem Zustand die relative Stabilisierung entlang des TICT-Reaktionsweges. Beide Effekte kommen nach Gleichgewichtseinstellung in L_a aufgrund der Einnahme eines höheren Twistwinkels und der Reorientierung des Lösungsmittels besser zum Tragen als bei vertikalen Übergängen in diesen Zustand. Die $n_f \rightarrow S_0$ -Übergänge in Abb. 12.22(a,b) kann man unter Beachtung des umgedrehten Vorzeichens mit Abb. 12.2(a) vergleichen; man findet die bekannten Tendenzen für die Zustandsübergänge von L_b und L_a nach S_0 . Ähnliche Ergebnisse für einige der Energieanteile in den verschiedenen elektronischen Zuständen von DMABN fanden zuvor bereits Kato *et al.* bei ihren MC-Simulationen in Wasser [45].

12.2.4 Radialverteilungsfunktionen

Ähnlich wie in Kap. 12.1.4 und 12.1.5 für das starre DMABN soll an dieser Stelle noch einmal mit Hilfe von Paarverteilungsfunktionen auf die Struktur der Lösungen eingegangen werden. Da sich diese in den verschiedenen elektronischen Zuständen zwischen Absorptions- und Fluoreszenzgeometrie kaum unterscheiden (siehe Abb. 12.5, 12.6, 12.7 und 12.8), ist nicht mit wesentlichen Änderungen zu rechnen. Deshalb sollen die MD-Simulationen mit dem flexiblen Modell genutzt werden, um ein noch detaillierteres Bild der Solvatation zu erhalten. Dazu werden die Radialverteilungsfunktionen $g_{IJ}(r)_{n_{\text{eq}}}$ (siehe Gl. 10.51, 10.52 und 10.53) zwischen allen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen von DMABN und allen Atomen oder *united atoms* des jeweiligen Lösungsmittels betrachtet. Da sich an den Solvans-Solvans-Radialverteilungsfunktionen, die Mittelwerte über die gesamte Lösungsmittelbox darstellen, bei Zustandsübergängen im Solute nahezu nichts ändert, wird hier nur auf die Solute-Solvans-Verteilungen eingegangen. Um eine möglichst große statistische Genauigkeit zu erreichen, soll die Diskussion zunächst anhand der Gleichgewichtssimulationen mit Potential IV in MeCN über 250000 Zeitschritte erfolgen.

Die Ergebnisse sind in der Reihenfolge des Auftretens der Atome im DMABN-Molekül (N_2 , C_7 , C_1 , C_2 bzw. C_6 , C_3 bzw. C_5 , C_4 , N_1 und C' bzw. C'') in Abb. 12.23 für den S_0 -, in Abb. 12.24 für den L_b - und in Abb. 12.25 für den L_a -Zustand gezeigt. Gleichzeitig wurden die Radialverteilungsfunktionen über $N_{IJ}(r)_{n_{\text{eq}}}$ aus Gl. 10.54 bis zum ersten Minimum integriert, um einen Eindruck von der Anzahl der Lösungsmittelmoleküle in den einzelnen ersten Solvatationssphären zu erhalten. Dazu sind der Beginn der Radialverteilungsfunktionen r^{start} , der Radius r^{max} und die Höhe $g_{IJ}(r^{\text{max}})_{n_{\text{eq}}}$ an ihrem ersten Maximum sowie der Radius r^{min} und das Integral $N_{IJ}(r^{\text{min}})_{n_{\text{eq}}}$ an ihrem ersten Minimum in Tab. 12.12 für die Nitrilgruppe, in Tab. 12.13 für den Benzolring und in Tab. 12.14 für die

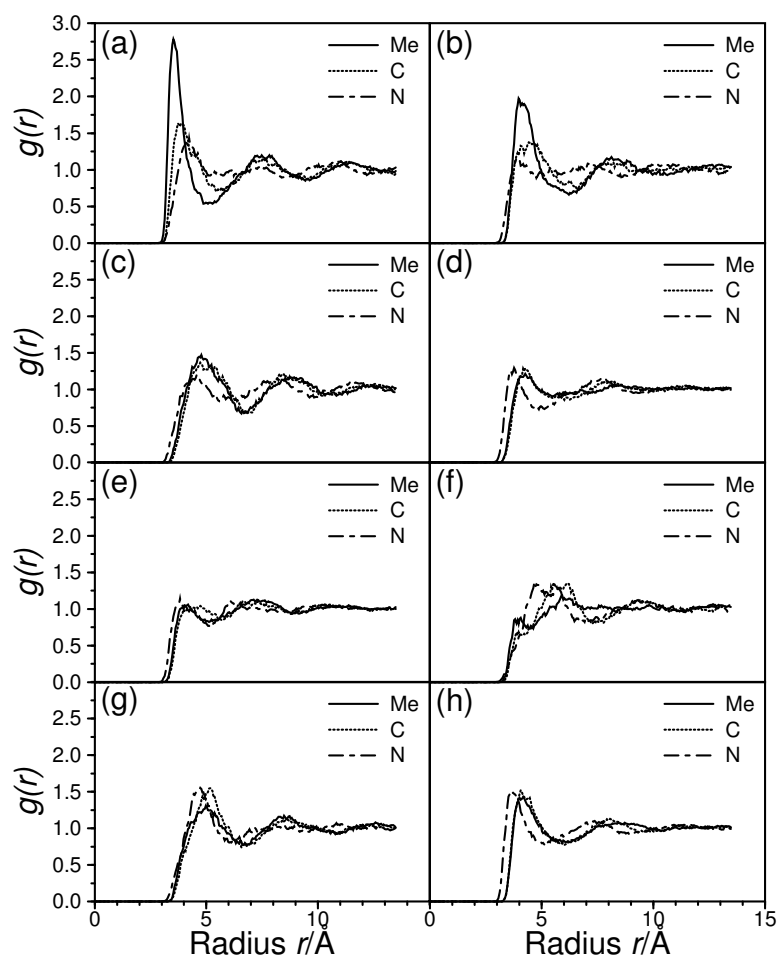


Abb. 12.23: Radialverteilungsfunktionen zwischen Atomen von flexiblem DMABN im S_0 -Zustand mit Torsionspotential IV und den Lösungsmittelatomen, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht über 250000 Zeitschritte in MeCN Modell I. Durchgezogene Linien für das Methyl-*united atom*, gepunktete Linien für das Kohlenstoffatom und gestrichpunktete Linien für das Stickstoffatom von MeCN. (a): Verteilungen um N_2 ; (b): Verteilungen um C_7 ; (c): Verteilungen um C_1 ; (d): gemittelte Verteilungen um C_2 und C_6 ; (e): gemittelte Verteilungen um C_3 und C_5 ; (f): Verteilungen um C_4 ; (g): Verteilungen um N_1 ; (h): gemittelte Verteilungen um C' und C'' .

Dimethylaminogruppe angegeben. Für die symmetrieäquivalenten Atome C_2 bzw. C_6 , C_3 bzw. C_5 und C' bzw. C'' sind jeweils arithmetisch gemittelte Verteilungen und Werte gezeigt.

In Abb. 12.23, 12.24 und 12.25 kann man noch einmal in deutlicherer Form das Motiv aus Kap. 12.1.4 und 12.1.5 erkennen, daß in erster Linie die beiden funktionellen Gruppen von DMABN durch MeCN koordiniert werden. Sichtbar wird dies an der Ausprägung der Solvathüllen, d. h. der Abfolge der Maxima und Minima, die möglichst hoch oder niedrig und relativ schmal sein sollten. Dies ist für N_2 am besten erfüllt, fällt zu C_7 bereits ab, wird für C_1 bis C_6 größtenteils recht unscharf und steigt zu N_1 und noch weiter zu C'

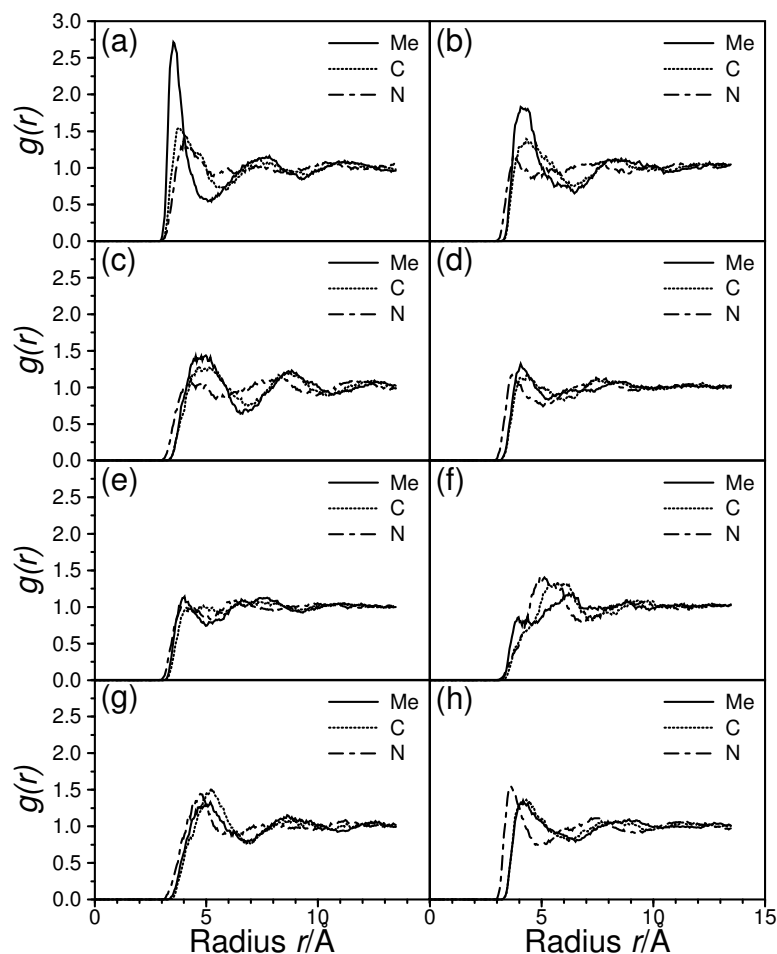


Abb. 12.24: Radialverteilungsfunktionen zwischen Atomen von flexiblem DMABN im L_b -Zustand mit Torsionspotential IV und den Lösungsmittelatomen, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht über 250000 Zeitschritte in MeCN Modell I. Durchgezogene Linien für das Methyl-*united atom*, gepunktete Linien für das Kohlenstoffatom und gestrichpunktete Linien für das Stickstoffatom von MeCN. (a): Verteilungen um N_2 ; (b): Verteilungen um C_7 ; (c): Verteilungen um C_1 ; (d): gemittelte Verteilungen um C_2 und C_6 ; (e): gemittelte Verteilungen um C_3 und C_5 ; (f): Verteilungen um C_4 ; (g): Verteilungen um N_1 ; (h): gemittelte Verteilungen um C' und C'' .

bzw. C'' wieder an. Auch die stärkere Strukturierung des Lösungsmittels für den L_a - im Vergleich zu S_0 - und L_b -Zustand tritt in erster Linie an den Atomen der Nitril- und der Dimethylaminogruppe auf, während die mittlere Umgebung um die Atome des Benzolrings nahezu konstant bleibt. Besonders auffällig ist die Veränderung der Umgebung um die Methylkohlenstoffatome: Diese sind durch die erhöhte Dimethylaminotorsion im L_a -Zustand stärker als bei S_0 und L_b aus der Molekülebene herausgedreht und können so auf mehr Seiten von MeCN-Molekülen koordiniert werden. Bei der Auswertung der Ergebnisse für das starre Modell wurde ebenfalls erläutert, daß die größere Strukturierung von MeCN um DMABN für den L_a - im Vergleich zu S_0 - und L_b -Zustand vor allem auf eine stärkere

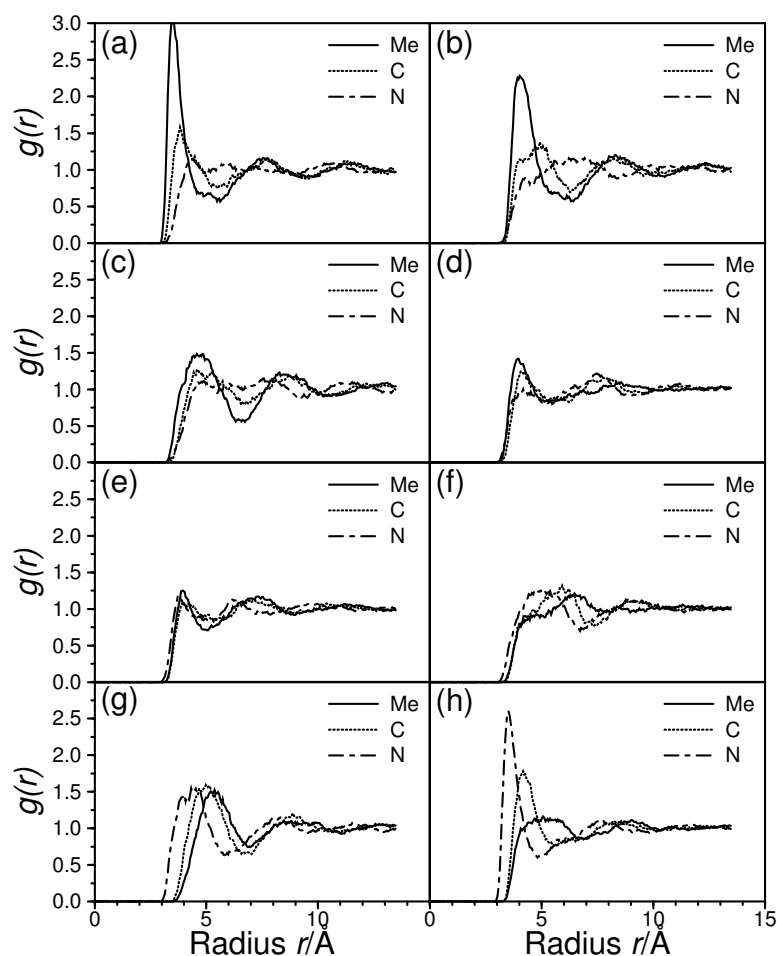


Abb. 12.25: Radialverteilungsfunktionen zwischen Atomen von flexiblem DMABN im L_a -Zustand mit Torsionspotential IV und den Lösungsmittelatomen, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht über 250000 Zeitschritte in MeCN Modell I. Durchgezogene Linien für das Methyl-*united atom*, gepunktete Linien für das Kohlenstoffatom und gestrichpunktete Linien für das Stickstoffatom von MeCN. (a): Verteilungen um N_2 ; (b): Verteilungen um C_7 ; (c): Verteilungen um C_1 ; (d): gemittelte Verteilungen um C_2 und C_6 ; (e): gemittelte Verteilungen um C_3 und C_5 ; (f): Verteilungen um C_4 ; (g): Verteilungen um N_1 ; (h): gemittelte Verteilungen um C' und C'' .

Orientierung des Solvens um die funktionellen Gruppen des Solute zurückzuführen ist. Auch diesen Aspekt kann man — wenn auch in nicht so deutlicher Form — in den atomaren Radialverteilungsfunktionen wiederfinden: So zeigt sich zwar in allen Zuständen, daß N_2 in erster Linie von den Methylgruppen und C' bzw. C'' von den Stickstoffatomen der MeCN-Moleküle umgeben sind, die Abfolge der Atome im Lösungsmittel (Me, C, N) ist jedoch nur im L_a -Zustand auch in der Struktur der Solvatationsphären um N_2 und C' bzw. C'' zu erkennen und erstreckt sich sogar noch über die Nachbaratome C_7 und N_1 .

Die unterschiedlich starke Strukturierung und Orientierung des Solvens um das Solute in dessen verschiedenen elektronischen Zuständen findet man in Tab. 12.12, 12.13 und 12.14

Tab. 12.12: Startwerte, Maxima, Minima und Integrale der Radialverteilungsfunktionen für die erste Solvathülle der Lösungsmittelatome um die Atome der Nitrilgruppe von flexiblem DMABN in verschiedenen elektronischen Zuständen mit Torsionspotential IV, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht über 250000 Zeitschritte in MeCN Modell I.

Atome		Radialverteilungsfunktion					
DMABN	MeCN	Zustand	$r^{\text{start}}/\text{Å}$	$r^{\text{max}}/\text{Å}$	$g(r^{\text{max}})$	$r^{\text{min}}/\text{Å}$	$N(r^{\text{min}})$
N ₂	Me	S_0	2.875	3.525	2.79	5.075	6.0
		L_b	2.925	3.525	2.72	5.075	5.9
		L_a	2.925	3.525	3.05	5.625	7.9
	C	S_0	3.025	3.725	1.63	5.425	6.9
		L_b	3.025	3.825	1.54	5.925	8.7
		L_a	3.025	3.825	1.58	5.525	6.9
	N	S_0	2.925	4.225	1.43	5.275	5.9
		L_b	2.975	3.975	1.37	5.325	6.1
		L_a	3.025	4.425	1.14	5.025	4.0
C ₇	Me	S_0	3.275	3.975	1.97	6.225	10.3
		L_b	3.225	4.075	1.83	6.475	11.6
		L_a	3.175	4.025	2.28	6.425	11.3
	C	S_0	3.225	4.525	1.37	6.575	12.0
		L_b	3.275	4.325	1.39	6.425	11.3
		L_a	3.175	4.925	1.38	6.275	10.3
	N	S_0	2.975	3.925	1.17	4.825	3.7
		L_b	2.975	3.725	1.16	4.525	2.7
		L_a	3.075	6.925	1.16	8.475	27.9

größtenteils wieder, wenn man die Höhe und Lage der ersten Maxima der Radialverteilungsfunktionen betrachtet. Die Breite der ersten Solvathüllen wird vor allem vom Radius am ersten Minimum bestimmt, denn die Startwerte unterscheiden sich für eine bestimmte Atomkombination zwischen den einzelnen Zuständen nur wenig. Diese hängen in erster Linie von den Lennard-Jones-Parametern — besonders den van der Waals-Radien — und der geometrischen Zugänglichkeit der beteiligten Atome ab, was man z. B. an den durchgehend niedrigen Werten für die kleinen, endständigen Nitrilstickstoffatome von DMABN und MeCN erkennen kann. Die Lage des ersten Minimums läßt sich allerdings aufgrund kleiner Schwankungen in den Kurven manchmal nur auf bis einige Zehntel Ångström genau bestimmen, was dazu führt, daß die Anzahl der Atome einer Sorte in der ersten Solvatationssphäre mit einem Fehler von etwa ein bis zwei Teilchen behaftet ist. Außerhalb dieses Spielraums lassen sich nur wenige Unterschiede zwischen den verschiedenen Zuständen feststellen: So scheint die Anzahl der MeCN-Moleküle in der Solvathülle um die Dimethylaminogruppe von S_0 und L_b zu L_a leicht anzuwachsen, was man wie oben mit dem Herausdrehen aus der DMABN-Ebene erklären kann. Eine signifikante Abweichung ergibt sich nur für die Umgebung von C₇ durch N, wo durch die stärkere Orientierung des Lösungsmittels im L_a -Zustand die im S_0 - und L_b -Zustand vorliegenden ersten beiden Solvatationssphären für diese Atomkombination zu einer verschmelzen. Im großen und ganzen ändert sich die

Tab. 12.13: Startwerte, Maxima, Minima und Integrale der Radialverteilungsfunktionen für die erste Solvathülle der Lösungsmittelatome um die Atome des Benzolrings von flexiblem DMABN in verschiedenen elektronischen Zuständen mit Torsionspotential IV, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht über 250000 Zeitschritte in MeCN Modell I.

Atome		Zustand	Radialverteilungsfunktion				
DMABN	MeCN		$r^{\text{start}}/\text{Å}$	$r^{\text{max}}/\text{Å}$	$g(r^{\text{max}})$	$r^{\text{min}}/\text{Å}$	$N(r^{\text{min}})$
C ₁	Me	S_0	3.275	4.775	1.47	6.575	12.3
		L_b	3.175	4.975	1.43	6.625	12.4
		L_a	3.175	4.575	1.49	6.725	12.6
	C	S_0	3.325	4.725	1.36	6.775	13.2
		L_b	3.175	4.625	1.29	6.875	13.6
		L_a	3.275	4.625	1.27	6.575	11.9
	N	S_0	2.975	4.575	1.20	6.275	9.7
		L_b	2.975	4.375	1.05	5.425	5.7
		L_a	3.075	4.875	1.11	5.475	5.3
C ₂ , C ₆ ^a	Me	S_0	3.125	4.175	1.24	5.700	7.1
		L_b	3.100	4.075	1.32	5.225	5.1
		L_a	3.125	3.950	1.43	5.475	6.3
	C	S_0	3.200	4.250	1.30	6.175	9.2
		L_b	3.150	4.400	1.19	5.875	7.7
		L_a	3.150	4.175	1.27	6.075	8.4
	N	S_0	2.875	3.700	1.32	5.000	4.2
		L_b	2.875	3.750	1.18	5.025	4.2
		L_a	2.950	4.350	1.02	5.325	5.0
C ₃ , C ₅ ^a	Me	S_0	3.100	4.075	1.09	5.505	4.0
		L_b	3.125	3.975	1.15	4.975	3.7
		L_a	3.100	3.975	1.27	4.925	3.6
	C	S_0	3.100	4.325	1.06	5.725	6.7
		L_b	3.175	4.350	1.04	5.850	7.2
		L_a	3.125	4.175	1.13	5.525	5.8
	N	S_0	2.925	3.825	1.14	5.175	4.7
		L_b	2.900	4.200	1.03	5.175	4.6
		L_a	2.875	3.750	1.19	5.100	4.5
C ₄	Me	S_0	3.175	5.925	1.18	6.875	13.7
		L_b	3.175	6.225	1.18	7.525	18.6
		L_a	3.275	6.475	1.21	8.075	23.8
	C	S_0	3.225	5.575	1.35	7.275	11.7
		L_b	3.175	5.725	1.34	7.325	17.4
		L_a	3.175	5.925	1.32	7.325	17.3
	N	S_0	2.975	4.675	1.36	6.775	13.7
		L_b	3.025	4.925	1.41	6.775	13.6
		L_a	3.025	5.075	1.27	6.725	13.3

^a Mittelwerte bei symmetrieäquivalenten Atomen

Tab. 12.14: Startwerte, Maxima, Minima und Integrale der Radialverteilungsfunktionen für die erste Solvathülle der Lösungsmittelatome um die Atome der Dimethylaminogruppe von flexiblem DMABN in verschiedenen elektronischen Zuständen mit Torsionspotential IV, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht über 250000 Zeitschritte in MeCN Modell I.

Atome			Radialverteilungsfunktion				
DMABN	MeCN	Zustand	$r^{\text{start}}/\text{Å}$	$r^{\text{max}}/\text{Å}$	$g(r^{\text{max}})$	$r^{\text{min}}/\text{Å}$	$N(r^{\text{min}})$
N ₁	Me	<i>S</i> ₀	3.275	4.975	1.31	6.825	13.1
		<i>L</i> _b	3.275	5.175	1.33	6.825	13.2
		<i>L</i> _a	3.425	5.375	1.53	6.975	14.5
	C	<i>S</i> ₀	3.325	5.175	1.55	6.575	12.4
		<i>L</i> _b	3.275	5.225	1.52	6.775	13.6
		<i>L</i> _a	3.375	4.975	1.60	7.025	14.7
	N	<i>S</i> ₀	3.025	4.725	1.56	6.025	9.4
		<i>L</i> _b	2.975	4.725	1.44	6.175	9.9
		<i>L</i> _a	2.925	4.325	1.55	5.825	8.9
C', C'' ^a	Me	<i>S</i> ₀	3.200	4.150	1.45	6.125	9.3
		<i>L</i> _b	3.225	4.275	1.36	6.525	11.4
		<i>L</i> _a	3.175	5.400	1.17	6.800	13.3
	C	<i>S</i> ₀	3.250	4.075	1.52	5.950	8.7
		<i>L</i> _b	3.175	4.225	1.37	6.175	9.7
		<i>L</i> _a	3.200	4.150	1.79	5.650	7.7
	N	<i>S</i> ₀	2.925	3.650	1.53	5.175	5.5
		<i>L</i> _b	2.950	3.600	1.56	4.925	4.5
		<i>L</i> _a	2.925	3.500	2.65	4.900	5.5

^a Mittelwerte bei symmetrieäquivalenten Atomen

Anzahl der direkt an DMABN koordinierten MeCN-Moleküle bei elektronischen Übergängen also nicht, was wiederum dafür spricht, daß für die Lösungsmittelrelaxation — zumindest im Kurzzeitanteil — kaum diffusive Prozesse nötig sind. Die meisten Moleküle gruppieren sich dabei locker um die die einzelnen Teile von DMABN verbindenden Atome C₇, C₁, C₄ und N₁; die C₂-, C₃-, C₅- und C₆-Atome aus dem Benzolring sind insgesamt nur schwach solvatisiert, während die endständigen N₂ und C' bzw. C'' sehr kompakte Solvathüllen aufweisen.

Bei den Radialverteilungsfunktionen aus den Gleichgewichtssimulationen mit anderen Torsionspotentialen oder skalierten Atomladungen für DMABN über 50000 Zeitschritte finden sich keine signifikanten Unterschiede zu den oben diskutierten Ergebnissen. Die in den vorigen Kapiteln gefundenen Abweichungen sind also in erster Linie auf Variationen in der internen Geometrie von DMABN oder in der Energetik der Wechselwirkungen zurückzuführen. Auch bei Lösung in MeOH gilt für die Atome des Benzolrings weitgehend das gleiche wie in MeCN. Interessant ist es jedoch zu untersuchen, ob und wo sich Wasserstoffbrücken zu den beiden Heteroatomen bilden. Deren Bildung wurde aufgrund experimenteller Ergebnisse angenommen (siehe Kap. 3.3.1) und stellt die Grundlage der Vorschläge für den Mechanismus der dualen Fluoreszenz von Kosower und Dodiuk [104]

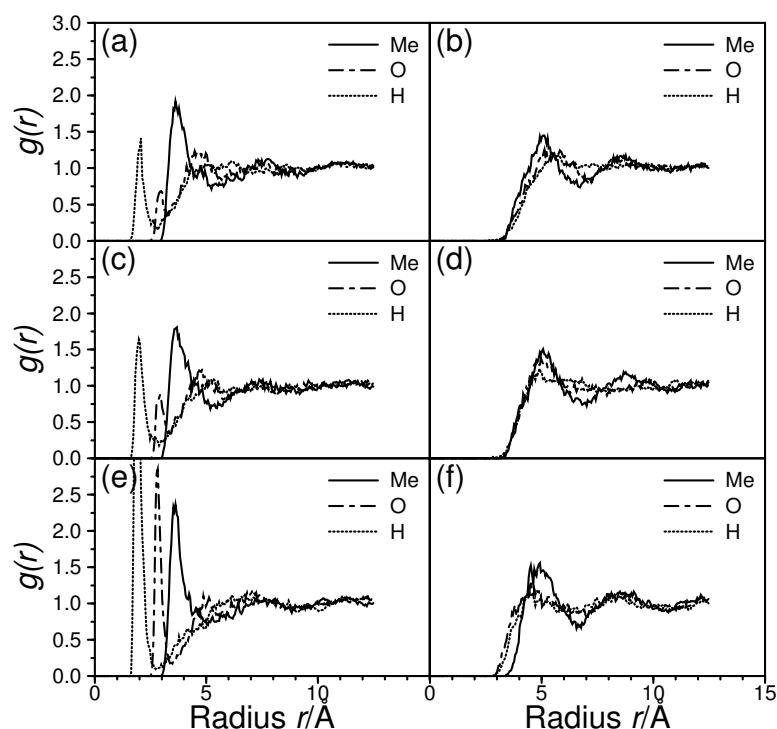


Abb. 12.26: Radialverteilungsfunktionen zwischen den Stickstoffatomen N_2 (a,c,e) und N_1 (b,d,f) von flexiblem DMABN in verschiedenen elektronischen Zuständen mit Torsionspotential IV und den Lösungsmittelatomen, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht über 50000 Zeitschritte in MeOH. Durchgezogene Linien für das Methyl-*united atom*, gestrichpunktete Linien für das Sauerstoffatom und gepunktete Linien für das Wasserstoffatom von MeOH. (a,b): Verteilungen im S_0 -Zustand; (b,c): Verteilungen im L_b -Zustand; (d,e): Verteilungen im L_a -Zustand.

sowie Cazeau-Dubroca *et al.* [222, 223] dar. Deshalb sind in Abb. 12.26 und Tab. 12.15 analog zu oben die Radialverteilungsfunktionen der einzelnen Atome bzw. Atomgruppen von MeOH um die beiden Stickstoffatome von DMABN (in der Reihenfolge N_2 und N_1) in den verschiedenen elektronischen Zuständen angegeben.

Berücksichtigt man die gewinkelte Geometrie von MeOH, so erinnern die Verteilungen um N_1 für die einzelnen Zustände sehr an die Ergebnisse in MeCN, obwohl in der Solvathülle jeweils mehr Lösungsmittelmoleküle enthalten sind. Wie bei der mit dem Benzolring konjugierten und partiell positiv geladenen Dimethylaminogruppe zu erwarten, findet man in keinem Zustand eine Wasserstoffbrücke zu diesem Stickstoffatom; der Twistvorgang wird so also nicht direkt beeinflusst. Auch die von Kato *et al.* in ihren MD-Simulationen von DMABN in MeOH gefundene starke Koordinierung von N_1 (und C_4) im L_a -Zustand [46] bleibt aus. Um N_2 bildet sich wiederum eine kompakte, stark strukturierte Solvations-sphäre, deren Ausprägung vom S_0 - und L_b - zum L_a -Zustand zunimmt. Die Wasserstoffpeaks bei ca. 2 Å sind klare Hinweise auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zum negativ geladenen, freistehenden Nitrilstickstoffatom. Aus den Integralen über das erste Maximum der Radialverteilungsfunktion, die für das H-Atom recht genau bestimmt

Tab. 12.15: Startwerte, Maxima, Minima und Integrale der Radialverteilungsfunktionen für die erste Solvathülle der Lösungsmittelatome um die Stickstoffatome von flexiblem DMABN in verschiedenen elektronischen Zuständen mit Torsionspotential IV, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht über 50000 Zeitschritte in MeOH.

Atome			Radialverteilungsfunktion				
DMABN	MeOH	Zustand	$r^{\text{start}}/\text{Å}$	$r^{\text{max}}/\text{Å}$	$g(r^{\text{max}})$	$r^{\text{min}}/\text{Å}$	$N(r^{\text{min}})$
N ₁	Me	S_0	3.225	5.125	1.45	6.725	15.3
		L_b	3.275	5.075	1.50	7.025	17.6
		L_a	3.425	4.925	1.56	6.575	14.6
	O	S_0	3.075	5.125	1.25	7.075	18.0
		L_b	2.875	4.975	1.39	7.925	26.9
		L_a	2.875	4.525	1.32	7.025	17.8
	H	S_0	2.675	5.775	1.19	6.575	13.5
		L_b	2.775	4.925	1.24	8.075	28.6
		L_a	2.775	4.475	1.16	6.725	15.0
N ₂	Me	S_0	2.975	3.625	1.92	5.225	7.5
		L_b	2.875	3.675	1.81	5.175	7.2
		L_a	2.975	3.625	2.37	5.075	6.8
	O	S_0	2.525	2.975	0.68	3.225	0.5
		L_b	2.575	2.925	0.88	3.375	0.7
		L_a	2.525	2.825	2.85	3.475	1.5
	H	S_0	1.575	2.025	1.28	2.825	0.5
		L_b	1.625	1.975	1.64	2.875	0.7
		L_a	1.625	1.875	5.89	2.725	1.4

werden konnten, erkennt man, daß gemittelt über die Trajektorie statt in S_0 und L_b null bis eine in L_a ein bis zwei Wasserstoffbrücken vorhanden sind. Ähnliches, allerdings in geringerem Umfang, wurde zuvor bereits von Kato *et al.* festgestellt [46]. Die verstärkte Wasserstoffbrückenbildung mit dem Nitrilstickstoff ist ein möglicher Grund für die sichtbare Absenkung der elektronischen Energien in MeOH im Gleichgewicht mit dem L_a -Zustand (siehe Abb. 12.20(a)).

12.2.5 Dynamik des Twistwinkels

Einer der interessantesten Aspekte der Untersuchungen am flexiblen DMABN-Modell ist die Frage, wie die Solvationsdynamik der einzelnen angeregten Zustände durch die Flexibilität des Twistwinkels und durch den möglichen Start an Ausgangskonfigurationen mit $\theta \neq 0^\circ$ beeinflusst wird. Beim starren Modell wurde das dynamische Verhalten des Systems nur an der festgehaltenen planaren MP2-Geometrie des Grundzustands analysiert (siehe Kap. 12.1.6, 12.1.7 und 12.1.8). Die gleichen elektronischen Übergänge wie dort, von S_0 nach L_b und L_a sowie von L_b nach L_a und umgekehrt, wurden also noch einmal mit Hilfe von NEMD-Simulationen sowie im Rahmen der *linear response*-Näherung beim flexiblen DMABN untersucht. Für die aufwendigen Nichtgleichgewichtssimulationen wurde

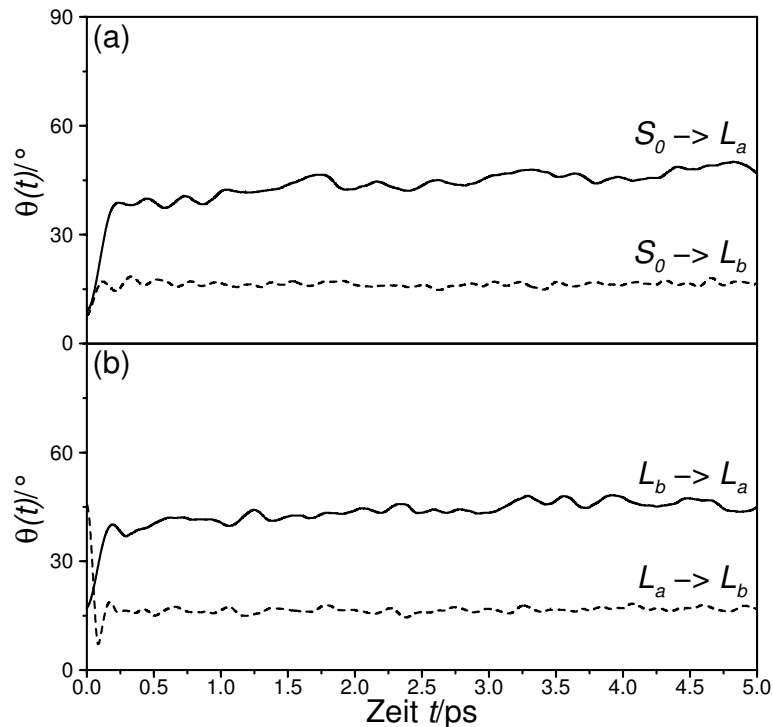


Abb. 12.27: Zeitverlauf des Twistwinkels von flexiblem DMABN in den angeregten Zuständen mit Torsionspotential IV innerhalb der ersten 5 ps nach verschiedenen elektronischen Übergängen, berechnet aus NEMD-Simulationen in MeCN Modell I. Gestrichelte Linien für den L_b - und durchgezogene Linien für den L_a -Zustand. (a): Twist nach Übergängen vom Grund- in die angeregten Zustände; (b) Twist nach Übergängen zwischen den angeregten Zuständen.

dazu das bislang aufgrund des genauesten Fits an die *ab initio*-Torsionspotentiale (siehe Kap. 11.1.1) und der Ergebnisse für die Fluoreszenzspektren (siehe Kap. 12.2.2) als bestes Modell für den TICT-Prozeß von DMABN einzustufende Potential IV ausgewählt. Die Simulationen wurden in MeCN Modell I durchgeführt, um die Vergleichbarkeit mit den Resultaten für das starre Molekül zu erhalten. Die Ausgangskonfigurationen lieferten die MD-Simulationen im Gleichgewicht über 250000 Zeitschritte. Gleichzeitig wurden die Trajektorien dieser wie auch der anderen Gleichgewichtssimulationen mit unterschiedlichen Torsionspotentialen, Atomladungen und Lösungsmitteln entsprechend Kap. 10.3.11 im Rahmen der *linear response*-Näherung ausgewertet, um einen Eindruck vom Einfluß der unterschiedlichen Systembeschreibungen auf die Reaktionsdynamik zu gewinnen.

Zunächst soll wiederum das Verhalten der Dimethylaminotorsion betrachtet werden. Abb. 12.27 zeigt die jeweils über die einzelnen NEMD-Simulationen gemittelten Zeitverläufe des auf das Intervall zwischen 0° und 90° gefalteten Twistwinkels $\overline{\theta(t)}_{n_i \rightarrow n_f}$ für die verschiedenen Zustandsübergänge. Bei allen zeigt sich — ähnlich wie bei den elektronischen Energien in Abb. 12.9 — eine anfänglich schnelle Relaxation des Twistwinkels von seinem alten Mittelwert im Ausgangs- in Richtung auf seinen neuen Mittelwert im Endzustand, die in Abhängigkeit vom Zustandsübergang und der zu überwindenden Winkeldifferenz

innerhalb von ca. 0.2 ps abgeschlossen ist. Dabei gibt es zu Beginn manchmal ein leichtes Überschwingen; im besonders drastischen Fall beim Übergang $L_a \rightarrow L_b$ ist das wohl vor allem mit der Steilheit des L_b -Torsionspotentials im Bereich des L_a -Gleichgewichtsmittelwertes für den Twistwinkel zu erklären, die die Rückstellbewegung stärker beschleunigt als sie durch das Lösungsmittel und den Wiederanstieg des Potentials gebremst werden kann. Nach einigen schwachen Oszillationen erreicht die Verdrillung bei Übergängen in den L_b -Zustand dann bald stabil ihren Gleichgewichtsmittelwert bei ca. 17° (siehe Tab. 12.3). Bei Übergängen in den L_a -Zustand hingegen beobachtet man zunächst nur eine Relaxation bis zu ca. 40° , an die sich eine über die gesamte Länge des angegebenen Zeitfensters von 5 ps* erstreckende stetige Wanderung bis zum Gleichgewichtsmittelwert bei ca. 48° anschließt. Die Zeitskala dieses zweiten Vorgangs ähnelt somit der experimentell festgestellten Geschwindigkeit des Ladungstransferprozesses in MeCN im Picosekunden-Bereich (siehe Kap. 3.2). Das flache L_a -Potential und die geordnete Lösungsumgebung in diesem Zustand scheinen die Gleichgewichtseinstellung im Vergleich zu L_b zu verzögern, da möglicherweise ersteres keine ausreichende treibende Kraft darstellt und letzteres eine Bremswirkung ausübt.

In Abb. 12.28 wurden die NEMD-Daten benutzt, um normierte Twistwinkel-Antwortfunktionen $S_{n_i \rightarrow n_f}^\theta(t)$ zu berechnen. Ebenfalls abgebildet sind die entsprechenden Autokorrelationsfunktionen $C^\theta(t)_{n_{\text{eq}}}$ mit $n_{\text{eq}} = n_i$ und n_f aus den Gleichgewichtssimulationen über 250000 Zeitschritte. Alle Funktionen ließen sich wie in Kap. 12.1.8 die Stokes-Shift-Funktionen gut mit Superpositionen $f_{n_i \rightarrow n_f}^\theta(t)$ aus einer Gauß- und einer Exponentialfunktion fiten [503] (siehe Gl. 2.16 und 2.17, $N_{\text{fit}} = 1$). Daher ist anzunehmen, daß auch die Torsion „inertiales“ und „diffusives“ Verhalten zeigt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den $1/e$ - und integralen Zeitkonstanten in Tab. 12.16 wiedergegeben.

Das Zeitverhalten der Antwortfunktionen entspricht dem des Twistwinkels in Abb. 12.27; auffällig sind vor allem der schnelle, mit anfänglich starken Oszillationen verbundene Abfall für Übergänge in den L_b -Zustand und das langsame, nur flache Schwankungen zeigende Absinken für Übergänge in den L_a -Zustand. In den Fits zeigt sich dies in an 100% heranreichenden Anteilen $a_{G,n_i \rightarrow L_b}^\theta$ der Gauß-Funktion[†] mit relativ großen Inertialfrequenzen $\omega_{G,n_i \rightarrow L_b}^\theta$ von über 20 ps^{-1} für die Übergänge $S_0 \rightarrow L_b$ und $L_a \rightarrow L_b$, die zu sehr kleinen Zeitkonstanten $\tau_{\frac{1}{e},n_i \rightarrow L_b}^\theta$ und $\langle \tau \rangle_{n_i \rightarrow L_b}^\theta$ von zumeist weniger als 0.1 ps führen. Diese Eigenschaften werden gut durch die Autokorrelationsfunktionen aus den Gleichgewichtssimulationen in S_0 und L_b wiedergegeben, wobei letztere sogar den Oszillationen folgen, aber schlecht durch solche in L_a . Die *linear response*-Beschreibung erfolgt hier also am besten durch den Endzustand, der ebenfalls dem aktuellen Torsionspotential ausgesetzt ist.

*Die Dynamik des Systems wird hier nur bis zu diesem Zeitpunkt betrachtet, um nicht mit den in Abb. 12.11(d) gezeigten Gesamtrotationen der Dimethylaminogruppe im L_a -Gleichgewicht auf einer Zeitskala von etwa 10 ps zu kollidieren. Interessanterweise findet man im Mittel der NEMD-Simulationen einen solchen Prozeß nicht direkt im Anschluß an einen Zustandsübergang, obwohl gerade danach besonders hohe Kräfte auf DMABN und Lösungsmittelmoleküle wirken sollten.

[†]Dadurch wird die Bestimmung der Zeitkonstanten $\tau_{1,n_i \rightarrow L_b}^\theta$ der Exponentialfunktion recht unsicher.

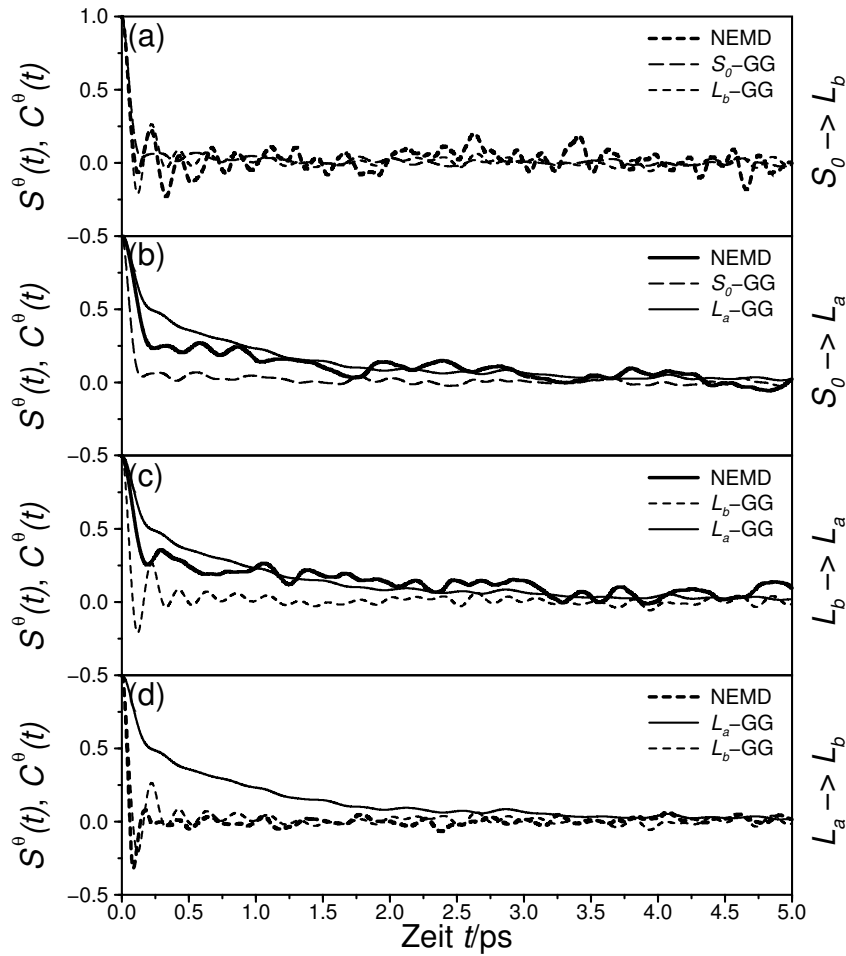


Abb. 12.28: Normierte Twistwinkel-Antwort- und Autokorrelationsfunktionen von flexiblem DMABN mit Torsionspotential IV innerhalb der ersten 5 ps nach verschiedenen elektronischen Übergängen, berechnet aus NEMD-Simulationen und MD-Simulationen im Gleichgewicht über 250000 Zeitschritte in MeCN Modell I. Langgestrichelte Linien für S_0 , kurzgestrichelte Linien für L_b und durchgezogene Linien für L_a als aktuellen Zustand, auf den das System reagiert; breite Linien für Antwort- und schmale Linien für Autokorrelationsfunktionen. (a): Funktionen nach Übergang von S_0 zu L_b ; (b): Funktionen nach Übergang von S_0 zu L_a ; (c): Funktionen nach Übergang von L_b zu L_a ; (d): Funktionen nach Übergang von L_a zu L_b .

Bei den $S_0 \rightarrow L_a$ - und $L_b \rightarrow L_a$ -Übergängen zeigen sich weitere nichtlineare Effekte: Anteile $a_{G,n_i \rightarrow L_a}^\theta$ und Frequenzen $\omega_{G,n_i \rightarrow L_a}^\theta$ der an die NEMD-Ergebnisse gefitteten Gauß-Funktion sind denen für die Lösungsmittelrelaxation in Tab. 12.2 ähnlich, die Antwortzeiten der Exponentialfunktion $\tau_{1,n_i \rightarrow L_a}^\theta$ jedoch mit um die 2 ps erheblich länger. Dies spiegelt sich auch in kurzen $\tau_{\frac{1}{e},n_i \rightarrow L_a}^\theta$ von unter 0.2 ps und langen $\langle \tau \rangle_{n_i \rightarrow L_a}^\theta$ von über 0.5 ps wieder. Die *linear response*-Ergebnisse im S_0 - und L_b -Gleichgewicht passen dazu nicht. Allerdings stellt auch die aus den L_a -Gleichgewichtssimulationen gewonnene Autokorrelationskurve keine gute Beschreibung dar, da sie a_{G,L_a}^θ unter- und dadurch $\tau_{\frac{1}{e},L_a}^\theta$ überschätzt und nur ω_{G,L_a}^θ ,

Tab. 12.16: Ergebnisse für die Fits und Zeitkonstanten der normierten Twistwinkel-Antwort- und Autokorrelationsfunktionen von flexiblem DMABN mit Torsionspotential IV innerhalb der ersten 5 ps nach verschiedenen elektronischen Übergängen, berechnet aus NEMD-Simulationen und MD-Simulationen im Gleichgewicht über 250000 Zeitschritte in MeCN Modell I.

Übergang	Funktion	Methode	Fitparameter			Zeitkonstanten	
			$a_G/\%$	ω_G/ps^{-1}	τ_1/ps	$\tau_{\frac{1}{2}}/\text{ps}$	$\langle\tau\rangle/\text{ps}$
$S_0 \rightarrow L_b$	$S^\theta(t)$	NEMD	96.4	23.8	0.13	0.06	0.13
	$C^\theta(t)$	S_0 -GG	93.3	20.9	0.91	0.07	0.11
		L_b -GG	95.9	27.3	1.18	0.06	0.09
$S_0 \rightarrow L_a$	$S^\theta(t)$	NEMD	70.1	12.3	1.79	0.16	0.56
	$C^\theta(t)$	S_0 -GG	93.3	20.9	0.91	0.07	0.11
		L_a -GG	43.9	11.8	1.14	0.46	0.70
$L_b \rightarrow L_a$	$S^\theta(t)$	NEMD	69.0	15.1	2.49	0.13	0.73
	$C^\theta(t)$	L_b -GG	95.9	27.3	1.18	0.06	0.09
		L_a -GG	43.9	11.8	1.14	0.46	0.70
$L_a \rightarrow L_b$	$S^\theta(t)$	NEMD	100	34.6		0.05	0.04
	$C^\theta(t)$	L_a -GG	43.9	11.8	1.14	0.46	0.70
		L_b -GG	95.9	27.3	1.18	0.06	0.09

τ_{1,L_a}^θ und $\langle\tau\rangle_{L_a}^\theta$ akzeptabel wiedergibt. Anzumerken ist aber, daß für Übergänge in den L_a -Zustand die Antwort- jeweils zwischen den beiden zugehörigen Autokorrelationsfunktionen eingeschlossen bleibt.

Die beschriebenen Charakteristika gelten in ähnlicher Form auch für die normierten Twistwinkel-Autokorrelationsfunktionen aus den anderen Gleichgewichtssimulationen mit Potential II, III und IV, mit erhöhten Atomladungen auf DMABN und für die Lösung in MeOH, deren Fitparameter und Zeitkonstanten in Tab. 12.17 angegeben sind. Allerdings ist deren Statistik durch die kürzere Simulationsdauer von 50000 Zeitschritten deutlich schlechter, wie ein Vergleich der kurzen und langen Simulationen mit Potential IV zeigt. Durchgehend ist die Torsionsdynamik des L_a -Zustands insbesondere im Gauß-förmigen Inertialanteil langsamer und wird weniger durch ihn bestimmt als bei S_0 und L_b . Der von Kato *et al.* mit NEMD- und stochastischen Rechnungen in MeOH gefundene Wert für die L_a -Inertialfrequenz von 9.4 ps^{-1} [46] wird gut wiedergegeben. Aus diesem Bild heraus fallen die Gleichgewichtssimulationen mit dem konstanten Potential I; sie geben einen Anhaltspunkt, welcher Anteil der Twistwinkelrelaxation allein durch das Lösungsmittel verursacht würde: Da die Anteile und Inertialfrequenzen der Gauß-Funktion sinken und die Zeitkonstanten der Exponentialfunktion steigen, ist die Dynamik stark verlangsamt. Die geringsten Unterschiede zu den anderen Potentialen zeigen sich dabei im L_a -Zustand, dessen langsame Torsionsdynamik also erheblich durch die Solvation mitbestimmt wird. Im Gegensatz dazu resultiert die schnelle Twistwinkelrelaxation in S_0 und L_b wahrscheinlich in erster Linie aus dem steilen Anstieg ihrer intramolekularen Potentiale mit der Verdrillung der Dimethylaminogruppe.

Tab. 12.17: Ergebnisse für die Fits und Zeitkonstanten der normierten Twistwinkel-Autokorrelationsfunktionen von flexiblem DMABN mit unterschiedlichen Torsionspotentialen, Atomladungen und Lösungsmitteln innerhalb der ersten 5 ps in verschiedenen elektronischen Zuständen, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht.

Solvens	Simulation	Zustand	Fitparameter			Zeitkonstanten	
			$a_G/\%$	ω_G/ps^{-1}	τ_1/ps	$\tau_{\frac{1}{e}}/\text{ps}$	$\langle\tau\rangle/\text{ps}$
MeCN	Potential I	S_0 -GG	12.9	13.0	1.03	0.92	0.77
		L_b -GG	30.4	8.0	1.80	1.17	1.23
		L_a -GG	43.9	5.2	4.32	1.41	1.76
	Potential II	S_0 -GG	100	22.0		0.06	0.08
		L_b -GG	100	36.0		0.04	0.09
		L_a -GG	31.4	9.0	1.57	0.90	1.04
	Potential III	S_0 -GG	88.4	22.5	0.97	0.07	0.11
		L_b -GG	94.4	29.9	0.32	0.05	0.00
		L_a -GG	84.7	11.0	0.93	0.14	0.16
	Potential IV	S_0 -GG	90.5	21.3	0.63	0.07	0.05
		L_b -GG	92.9	27.4	1.44	0.06	0.14
		L_a -GG	17.5	13.8	0.53	0.39	0.31
	1.2 q	S_0 -GG	97.8	23.5	1.07	0.06	0.06
		L_b -GG	91.1	28.3	2.33	0.06	0.23
		L_a -GG	3.6	15.7	0.33	0.34	0.40
MeOH	Potential IV	S_0 -GG	92.2	22.4	1.63	0.07	0.20
		L_b -GG	99.6	26.9	1.96	0.06	0.05
		L_a -GG	50.9	9.0	0.27	0.18	0.21

12.2.6 Dynamik der elektronischen Energien und Übergangsenergien

Bei den experimentellen Untersuchungen des Ladungstransferprozesses von DMABN in Lösung wird die Dynamik des Twistwinkels nicht direkt sichtbar, sondern üblicherweise spektroskopisch die Entwicklung von Energiedifferenzen verfolgt, die sowohl vom Fortschritt der Torsion als auch vom Grad der Solvatisierung abhängen. Deshalb soll zum Abschluß dieses Kapitels analog zur Auswertung der Simulationen mit dem starren Modell die für die Energetik berechnete Dynamik vorgestellt werden. Entsprechend Kap. 12.1.6 geschieht dies zunächst anhand der Mittelwerte der elektronischen Energien $\overline{U_n^{\text{el}}(t)}_{n_i \rightarrow n_f}^{\text{rel}}$ aus den NEMD-Simulationen in Bezug zum Gleichgewicht des Grundzustands, die bei vertikalen Übergängen ein stabiles Maß für die relative Lage der beiden angeregten Zustände zueinander darstellen und daher Einblicke in den Reaktionsmechanismus geben. Die resultierende Abb. 12.29 ähnelt in vielem der entsprechenden Abb. 12.9 für das bei planarer Geometrie festgehaltene DMABN und damit der reinen Solvationsdynamik.

Insbesondere bei Abb. 12.29(a) ergeben sich wenig Unterschiede: Der Übergang $S_0 \rightarrow L_b$ ändert die Lage der elektronischen Energien von L_b und L_a so gut wie nicht; nur die L_a -Energie wird mit der Zeit etwas abgesenkt, da der L_b -Zustand mit Potential IV sein

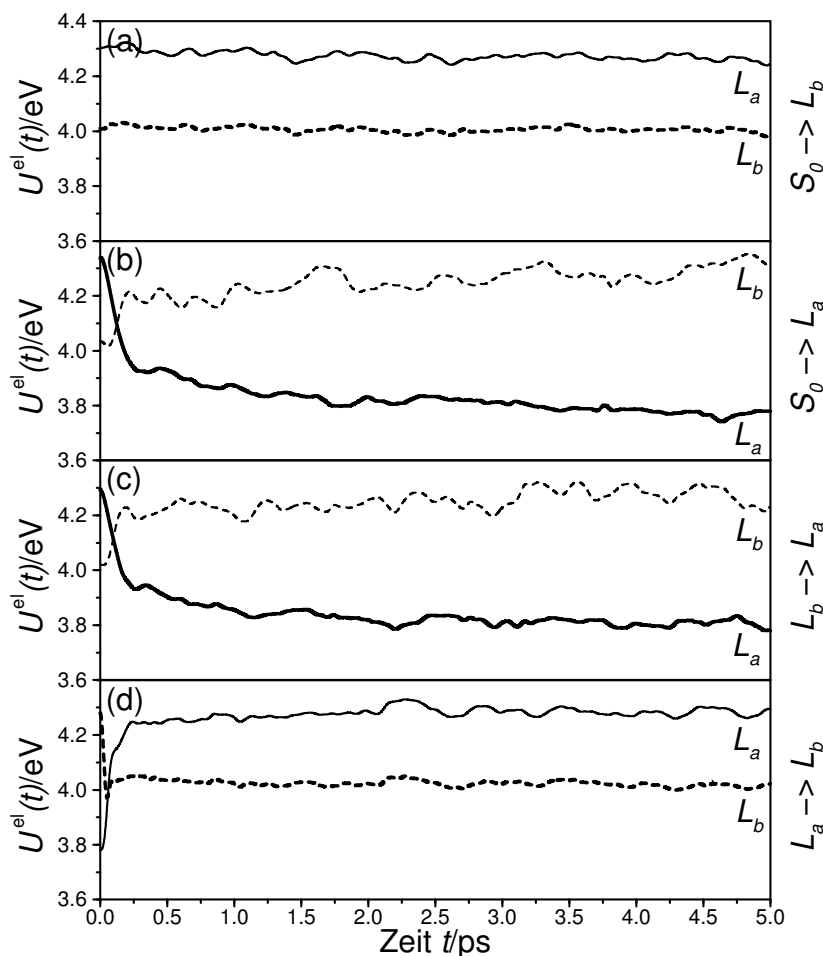


Abb. 12.29: Zeitverlauf der elektronischen Energien der angeregten Zustände von flexiblem DMABN mit Torsionspotential IV innerhalb der ersten 5 ps nach verschiedenen elektronischen Übergängen, berechnet aus NEMD-Simulationen in MeCN Modell I. Gestrichelte Linien für den L_b - und durchgezogene Linien für den L_a -Zustand; breite Linien für den aktuellen Zustand, auf den das Lösungsmittel reagiert, und schmale Linien für den jeweils anderen Zustand an derselben Systemkonfiguration. (a): Energien nach Übergang von S_0 zu L_b ; (b): Energien nach Übergang von S_0 zu L_a ; (c): Energien nach Übergang von L_b zu L_a ; (d): Energien nach Übergang von L_a zu L_b . Elektronische Energien relativ zum Mittelwert des Grundzustands im Gleichgewicht.

Gleichgewicht bei einem etwas höheren Twistwinkel als der Grundzustand annimmt. Auch die folgenden Abb. 12.29(b,c) für die Anregungen von S_0 und L_b in den L_a -Zustand sehen sich wiederum sehr ähnlich. Allerdings erfolgt die Stabilisierung des L_a -Zustands, nachdem sie im ersten Teil vergleichbar schnell wie die inertielle Solvationsdynamik abläuft, im zweiten Teil langsamer und erstreckt sich über die gesamten angegebenen 5 ps; hierin kann man eine Auswirkung der Twistwindeldynamik erkennen. Gleichzeitig sinkt die elektronische Energie des L_b -Zustands durch die geeignetere Anordnung der Lösungsmittelmoleküle nicht weiter, sondern steigt mit der Stabilisierung des L_a -Zustands an, da der Twistwinkel Werte erreicht, in denen das L_b -Torsionspotential hohe Energien ergibt. Durch dieses

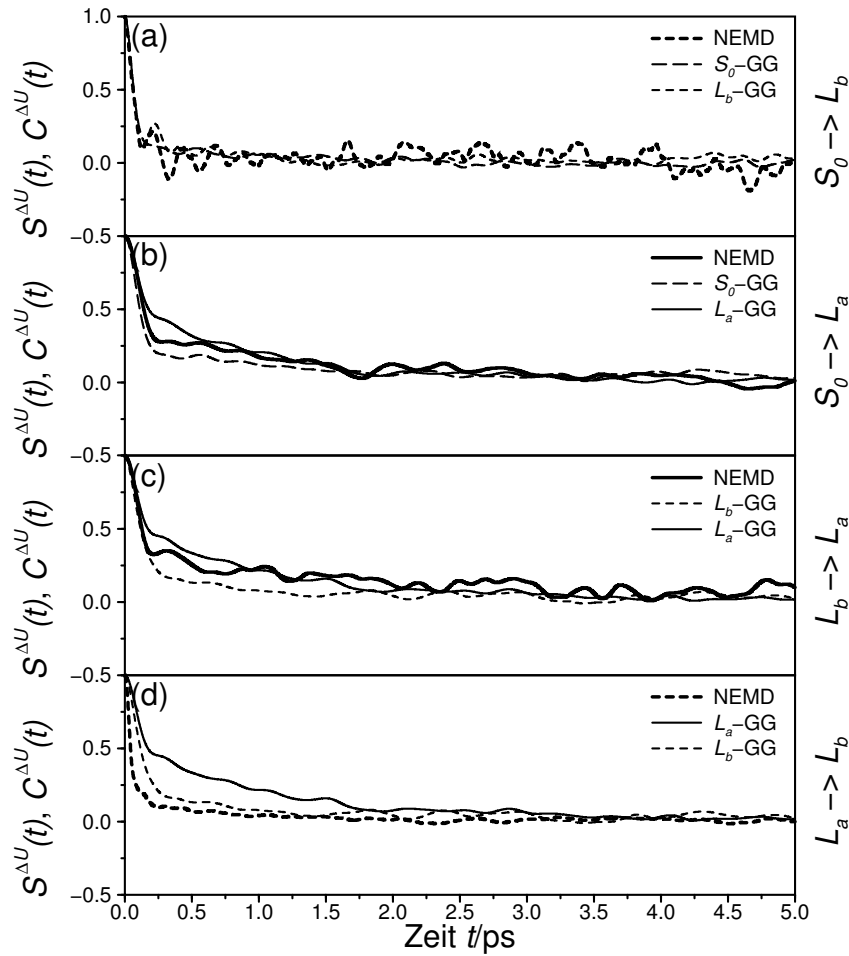


Abb. 12.30: Normierte Stokes-Shift-Antwort- und Autokorrelationsfunktionen von flexiblem DMABN mit Torsionspotential IV innerhalb der ersten 5 ps nach verschiedenen elektronischen Übergängen, berechnet aus NEMD-Simulationen und MD-Simulationen im Gleichgewicht über 250000 Zeitschritte in MeCN Modell I. Langgestrichelte Linien für S_0 , kurzgestrichelte Linien für L_b und durchgezogene Linien für L_a als aktuellen Zustand, auf den das System reagiert; breite Linien für Antwort- und schmale Linien für Autokorrelationsfunktionen. (a): Funktionen nach Übergang von S_0 zu L_b ; (b): Funktionen nach Übergang von S_0 zu L_a ; (c): Funktionen nach Übergang von L_b zu L_a ; (d): Funktionen nach Übergang von L_a zu L_b .

gegenläufige Verhalten kreuzen sich die Profile der beiden angeregten Zustände bereits nach ca. 0.1 ps. Auch Abb. 12.29(d) stellt nicht mehr ein einfaches Spiegelbild von (b,c) dar: Durch die extrem schnelle Relaxation des Twistwinkels im L_b -Zustand erfolgt die Gleichgewichtseinstellung — trotz der größeren anfänglichen Energiedifferenz sogar im Vergleich zum starren DMABN — deutlich rascher, und die elektronischen Energien der beiden angeregten Zustände haben sich bereits nach ca. 0.06 ps angeglichen. Auch die Endwerte im L_b -Gleichgewicht werden kurz danach erreicht, wobei die Einstellung im L_a -Zustand etwas länger benötigt.

Tab. 12.18: Ergebnisse für die Fits und Zeitkonstanten der normierten Stokes-Shift-Antwort- und Autokorrelationsfunktionen von flexiblem DMABN mit Torsionspotential IV innerhalb der ersten 5 ps nach verschiedenen elektronischen Übergängen, berechnet aus NEMD-Simulationen und MD-Simulationen im Gleichgewicht über 250000 Zeitschritte in MeCN Modell I.

Übergang	Funktion	Methode	Fitparameter			Zeitkonstanten	
			$a_G/\%$	ω_G/ps^{-1}	τ_1/ps	$\tau_{\frac{1}{2}}/\text{ps}$	$\langle\tau\rangle/\text{ps}$
$S_0 \rightarrow L_b$	$S^{\Delta U}(t)$	NEMD	93.5	19.7	2.41	0.08	0.18
	$C^{\Delta U}(t)$	S_0 -GG	85.5	19.1	0.84	0.08	0.16
		L_b -GG	77.9	22.1	0.60	0.08	0.23
$S_0 \rightarrow L_a$	$S^{\Delta U}(t)$	NEMD	66.0	11.1	1.58	0.18	0.59
	$C^{\Delta U}(t)$	S_0 -GG	80.8	12.0	2.28	0.14	0.49
		L_a -GG	45.8	11.7	1.01	0.41	0.61
$L_b \rightarrow L_a$	$S^{\Delta U}(t)$	NEMD	69.1	11.8	2.65	0.17	0.78
	$C^{\Delta U}(t)$	L_b -GG	83.7	10.8	1.86	0.16	0.39
		L_a -GG	47.8	12.1	1.17	0.42	0.67
$L_a \rightarrow L_b$	$S^{\Delta U}(t)$	NEMD	81.7	29.2	0.66	0.06	0.18
	$C^{\Delta U}(t)$	L_a -GG	47.8	12.1	1.17	0.42	0.67
		L_b -GG	83.7	10.8	1.86	0.16	0.39

Auch für das flexible DMABN wurden aus den NEMD-Ergebnissen normierte Stokes-Shift-Antwortfunktionen $S_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t)$ (siehe Gl. 10.69) berechnet; diese sind zusammen mit den aus den Gleichgewichtssimulationen über 250000 Zeitschritte ermittelten normierten Stokes-Shift-Autokorrelationsfunktionen $C_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t)_{n_{\text{eq}}}$ (siehe Gl. 10.70) des jeweiligen Anfangs- und Endzustands $n_{\text{eq}} = n_i$ bzw. n_f in Abb. 12.30 gezeigt. Alle Funktionen konnten wiederum gut mit Superpositionen $f_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t)$ einer Gauß- und einer Exponentialfunktion analog Gl. 2.16 und 2.17 ($N_{\text{fit}} = 1$) gefittet werden [503]; die entsprechenden Resultate sind in Tab. 12.18 angegeben. Die abgebildeten Nichtgleichgewichtskurven zeigen das gleiche Zeitverhalten wie die elektronischen Energien, aber auch erstaunliche Ähnlichkeiten mit den Twistwinkel-Antwortfunktionen aus Abb. 12.28, deren Oszillationen geglättet sind. Dies bestätigt sich beim Vergleich der Fitparameter und Zeitkonstanten für die Übergangsenergie- mit denen für die Torsionsdynamik in Tab. 12.16; allerdings sind hier die Anteile der Inertialrelaxation zumeist etwas geringer und nahezu alle Zeitskalen verlangsamt. Auch lassen sich die Stokes-Shift- im Vergleich zu den Twistwinkel-Antwortfunktionen erheblich besser durch ihre *linear response*-Äquivalente beschreiben. Die Abweichungen bewegen sich fast in dem Rahmen, der auch für die reine Solvationsdynamik in Kap. 12.1.7 und 12.1.8 festgestellt wurde. Es werden im Gegenteil sogar die weniger stark schwankenden Kurven für die $S_0 \rightarrow L_b$ -Anregung besser beschrieben und die $S_0 \rightarrow L_a$ - und $L_b \rightarrow L_a$ -Antwortfunktionen jeweils zwischen ihren beiden zugehörigen Autokorrelationsfunktionen eingeschlossen. Nur der steile Abfall nach dem $L_a \rightarrow L_b$ -Übergang wird von keiner *linear response*-Näherung erfaßt.

Man erhält also wie bei der Twistwinkeldynamik eine Gruppierung nach Anregungen in den L_b - und Anregungen in den L_a -Zustand. Erstere besitzen im Durchschnitt eine Beteiligung des Inertialanteils von $a_{G,n_i \rightarrow L_b}^{\Delta U} \approx 85\%$, eine Inertialfrequenz von $\omega_{G,n_i \rightarrow L_b}^{\Delta U} \approx 23$ ps, eine exponentielle Zeitkonstante von $\tau_{1,n_i \rightarrow L_b}^{\Delta U} \approx 1.1$ ps sowie Relaxationszeiten von $\tau_{\frac{1}{e},n_i \rightarrow L_b}^{\Delta U} \approx 0.08$ ps und $\langle \tau \rangle_{n_i \rightarrow L_b}^{\Delta U} \approx 0.2$ ps; für letztere erhält man mittlere Werte von $a_{G,n_i \rightarrow L_a}^{\Delta U} \approx 66\%$, $\omega_{G,n_i \rightarrow L_a}^{\Delta U} \approx 12$ ps, $\tau_{1,n_i \rightarrow L_a}^{\Delta U} \approx 1.8$ ps, $\tau_{\frac{1}{e},n_i \rightarrow L_a}^{\Delta U} \approx 0.2$ ps und $\langle \tau \rangle_{n_i \rightarrow L_a}^{\Delta U} \approx 0.6$ ps. Die Einbindung einer flexiblen Dimethylaminotorsion beschleunigt Übergänge in den L_b -Zustand im ersten, inertialen Teil der Systemantwort, während Übergänge in den L_a -Zustand im zweiten, diffusiven Teil verlangsamt werden. Die Relaxation nach verschiedenen Zustandsübergängen in einem Lösungsmittel ist also nicht mehr so einheitlich wie bei der reinen Solvatationsdynamik in Kap. 2.4.3 und 12.1.8. Diese Ergebnisse stehen aber mit den experimentellen Untersuchungen der dualen Fluoreszenz von DMABN, die eine nahezu spontan auftretende LE- und eine sich auf einer Zeitskala von 4 ps bis 10 ps [107, 134, 212, 214] entwickelnde CT-Fluoreszenz finden (siehe Kap. 3.2), in erstaunlichem Einklang. Die Übereinstimmung könnte nach der Diskussion in Kap. 12.1.8 sogar noch vergrößert werden, wenn die in das benutzte Kraftfeld eingegangenen Näherungen durch eine genauere Beschreibung ersetzt werden könnten. Die Resultate decken sich auch mit der Interpretation der Dynamik auf zweidimensionalen Potentialflächen im Kontinuumssolvens von Kim, Hynes *et al.* [284] und dem Ergebnis aus MC-Simulationen von DMABN in Wasser von Kato *et al.* [45], daß die Beschleunigung des Stokes-Shifts von DMABN im Verhältnis zur Solvatationsdynamik starrer Solutes (siehe z. B. Tab. 2.2) auf die Relaxation des Twistwinkels zurückzuführen ist.

Analog Kap. 12.2.5 gibt Tab. 12.19 auch die $f_{n_i \rightarrow n_f}^{\Delta U}(t)$ -Fits und Zeitkonstanten der normierten Stokes-Shift-Autokorrelationsfunktionen aus allen anderen durchgeführten MD-Simulationen im Gleichgewicht an. Die obrigen Ergebnisse legen nahe, daß sich zumindest die Dynamik der $S_0 \rightarrow L_b$ -, $S_0 \rightarrow L_a$ - und $L_b \rightarrow L_a$ -Übergänge unter den verschiedenen Simulationsbedingungen mit diesen *linear response*-Näherungen abschätzen lassen sollte. Insgesamt ergibt sich ein weniger einheitliches Bild als bei der Twistwinkelrelaxation in Tab. 12.17. Dies deutet einerseits darauf hin, daß die Energetik der TICT-Reaktion in DMABN durch ein subtiles Zusammenspiel von Dimethylaminotorsion und Solvation bestimmt wird. Andererseits kann dies aber auch mit der geringen statistischen Genauigkeit der Ergebnisse zusammenhängen, wie ein Vergleich der Simulationen mit 50000 und 250000 Zeitschritten für Potential IV vermuten läßt; insbesondere die langreichweitige Dynamik ist mit den kürzeren Rechnungen schwer zu erfassen. Deshalb wird hier nur auf einige besonders auffallende Punkte eingegangen.

So tritt die Beschleunigung der Relaxation des Systems für die Anregung vom S_0 - in den L_b -Zustand nur bei Potential IV, dort aber unabhängig von Ladungsverteilung und Lösungsmittel auf, obwohl dieser Effekt in der Twistwinkeldynamik bei allen Potentialen außer I vorliegt. Vermutlich wird die Energetik durch den zunächst annähernd parallelen Verlauf der S_0 - und L_b -Potentiale II und III noch weitgehend durch die Solvation — die sich zwischen beiden Zuständen kaum unterscheidet — bestimmt, während durch den bei kleinen Verdrillungen entgegengesetzten Verlauf der S_0 - und L_b -Potentiale IV der

Tab. 12.19: Ergebnisse für die Fits und Zeitkonstanten der normierten Stokes-Shift-Autokorrelationsfunktionen von flexiblem DMABN mit unterschiedlichen Torsionspotentialen, Atomladungen und Lösungsmitteln innerhalb der ersten 5 ps nach verschiedenen elektronischen Übergängen, berechnet aus MD-Simulationen im Gleichgewicht über 50000 Zeitschritte.

Solvens	Simulation	Übergang	Zustand	Fitparameter			Zeitkonstanten		
				$a_G/\%$	ω_G/ps^{-1}	τ_1/ps	τ_{\perp}/ps	$\langle\tau\rangle/\text{ps}$	
MeCN	Potential I	$S_0 \rightarrow L_b$	S_0 -GG	33.5	10.5	0.27	0.18	0.13	
			L_b -GG	35.3	9.0	0.28	0.20	0.11	
		$S_0 \rightarrow L_a$	S_0 -GG	75.3	10.4	1.45	0.17	0.45	
			L_a -GG	41.9	10.4	1.94	0.75	1.07	
		$L_b \leftrightarrow L_a$	L_b -GG	78.5	10.0	6.45	0.18	0.85	
			L_a -GG	40.8	9.7	2.06	1.08	1.15	
	Potential II	$S_0 \rightarrow L_b$	S_0 -GG	100	14.2		0.09	0.29	
			L_b -GG	59.2	15.8	0.87	0.17	0.24	
		$S_0 \rightarrow L_a$	S_0 -GG	62.5	11.0	0.80	0.19	0.37	
			L_a -GG	27.7	10.9	1.29	0.84	0.91	
		$L_b \leftrightarrow L_a$	L_b -GG	79.8	9.2	4.03	0.20	0.69	
			L_a -GG	27.0	9.9	1.38	0.93	0.98	
	Potential III	$S_0 \rightarrow L_b$	S_0 -GG	80.3	12.8	2.57	0.14	0.52	
			L_b -GG	58.6	13.0	0.56	0.18	0.17	
		$S_0 \rightarrow L_a$	S_0 -GG	81.1	11.2	0.91	0.15	0.25	
			L_a -GG	66.2	9.8	0.17	0.14	0.02	
		$L_b \leftrightarrow L_a$	L_b -GG	79.0	10.2	1.40	0.17	0.42	
			L_a -GG	89.1	10.6	0.54	0.14	0.06	
	1.2 q	Potential IV	$S_0 \rightarrow L_b$	S_0 -GG	81.6	19.1	0.51	0.08	-0.01
				L_b -GG	72.4	23.6	0.38	0.08	0.19
			$S_0 \rightarrow L_a$	S_0 -GG	71.0	13.1	1.14	0.15	0.41
				L_a -GG	19.6	13.9	0.49	0.39	0.19
			$L_b \leftrightarrow L_a$	L_b -GG	71.7	14.2	0.52	0.13	0.16
				L_a -GG	20.4	14.7	0.52	0.38	0.29
Potential IV		$S_0 \rightarrow L_b$	S_0 -GG	85.3	19.7	1.09	0.08	0.20	
			L_b -GG	74.6	19.3	1.68	0.10	0.46	
		$S_0 \rightarrow L_a$	S_0 -GG	68.9	13.0	0.52	0.14	0.31	
			L_a -GG	0		0.34	0.35	0.44	
		$L_b \leftrightarrow L_a$	L_b -GG	90.0	10.4	4.54	0.15	0.41	
			L_a -GG	4.8	14.1	0.34	0.34	0.42	
MeOH	Potential IV	$S_0 \rightarrow L_b$	S_0 -GG	71.1	24.2	0.81	0.08	0.25	
			L_b -GG	78.5	23.5	0.99	0.08	0.19	
		$S_0 \rightarrow L_a$	S_0 -GG	39.9	20.3	1.50	0.79	0.86	
			L_a -GG	72.0	9.8	1.40	0.20	0.47	
		$L_b \leftrightarrow L_a$	L_b -GG	54.2	12.5	3.29	0.67	1.24	
			L_a -GG	74.1	10.3	0.78	0.17	0.28	

Torsionsanteil an der Energiedifferenz entscheidend wird. In MeCN folgen die im Gleichgewicht des L_a -Zustands berechneten Autokorrelationsfunktionen generell stark der Dynamik der Dimethylaminotorsion, was man besonders an dem mit Ausnahme von Potential III recht kleinen Inertialanteil erkennen kann. Die aus den S_0 - und L_b -Gleichgewichten berechneten Übergänge in den L_a -Zustand hingegen erinnern mehr an die Lösungsmittelrelaxation aus Tab. 12.2, wenn auch häufig die Beteiligung der Gauß-Funktion etwas erhöht ist. Dadurch ist die *linear response*-Näherung hier mit Ausnahme von Potential III nicht mehr gut erfüllt, wobei der Unterschied erwartungsgemäß besonders bei den skalierten Atomladungen groß wird.

Obwohl die Twistwinkeldynamik in MeOH derjenigen in MeCN entspricht, findet man in diesem Solvens ein entgegengesetztes Verhalten nach der Anregung in den L_a -Zustand: Der aus dem L_a -Gleichgewicht berechnete Inertialanteil ist überproportional hoch, der aus den S_0 - und L_b -Gleichgewichten berechnete relativ klein. Der Lösungsmiteleinfluß spielt also — wahrscheinlich aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrücken (siehe Kap. 12.2.4) — eine größere Rolle. Dies entspricht den von Kim, Hynes *et al.* auf ihren zweidimensionalen Potentialflächen für den TICT-Prozeß von DMABN im Kontinuumssolvens berechneten Reaktionswegen, die in MeCN hauptsächlich den Twistwinkel und in MeOH hauptsächlich die Solvation als Reaktionskoordinate zeigen [41, 284]. Auch Kato *et al.* fanden in ihren MD-Studien von DMABN in MeOH nur eine geringe Kopplung zwischen Stokes-Shift- und Torsionsdynamik und schrieben deren Zeitverhalten den Fluktuationen im Lösungsmittelbad zu [46]. Die dort ermittelte Relaxationszeit von 0.15 ps ist aber im Vergleich mit den hier vorliegenden Werten zu klein. Wie nach der unterschiedlichen Zeitskala der Solvation (siehe Tab. 2.1 und 2.2) und des Ladungstransferprozesses (siehe Kap. 3.2) zu erwarten, ist die Relaxation in MeOH nämlich insgesamt noch langsamer als in MeCN. Die typischen Unterschiede in der Lösungsmittelantwort — der kleinere Gauß-Anteil, die höhere Inertialfrequenz und der langsamere exponentielle Abfall — lassen sich jedoch durch die Wechselwirkung mit der Twistwinkeldynamik nicht mehr eindeutig identifizieren. Anzumerken ist allerdings, daß die Gültigkeit der *linear response*-Näherung in MeOH fraglich ist, da sich dieses Solvens aufgrund der Wasserstoffbrückenbildung üblicherweise weniger linear als MeCN verhält [96, 451, 518]. Für Moleküle in der Größenordnung von DMABN werden die Abweichungen jedoch gering [46, 92, 97, 456, 457].

13 Diskussion

13.1 Methodik

In den vorhergehenden Kapiteln wurde eine theoretische Methode entworfen, mit der die Lösungsmittelleffekte auf den photoinduzierten intramolekularen Ladungstransferprozeß von DMABN berücksichtigt werden können. Dazu wurde eine sich soweit wie möglich auf die genauesten *ab initio*-Daten aus Teil III stützende molekularmechanische Beschreibung von DMABN in seinen elektronischen Zuständen S_0 , L_b und L_a mit klassischen MD-Simulationen in den Lösungsmitteln CPen, MeCN und MeOH kombiniert. Man erhielt interessante Ergebnisse für den zur dualen Fluoreszenz in polarer Lösung führenden Mechanismus, auf die in Kap. 13.2 näher eingegangen wird. Allerdings werden die Emissionsenergien insbesondere für den L_a -Zustand in polaren Solvenzien im Vergleich zum Experiment je nach verwendetem Modell um bis zu 0.3 eV bzw. 1 eV überschätzt (siehe Kap. 12.1.3 und 12.2.2). Außerdem ergeben sich an einigen Stellen deutliche Unterschiede zwischen verschiedenen Verfeinerungsstufen des Kraftfeldes von DMABN. Da Teile der Methodik in der vorliegenden Arbeit erstmalig in dieser Form eingesetzt wurden und die Erfahrungen in der Literatur mit ähnlichen Ansätzen bisher noch nicht ausreichen (siehe Kap. 9.2.3), wird hier zunächst anhand der einzelnen eingehenden Näherungen die grundsätzliche Verlässlichkeit dieses Konzeptes diskutiert.

Insgesamt handelt es sich um eine rein klassische Herangehensweise; jegliche statischen und dynamischen Quanteneffekte, die über die quantenchemische Beschreibung von DMABN im Vakuum hinausgehen, wurden nicht erfaßt, wozu z. B. die in Kap. 3.3.1 vorgeschlagene Bildung von Excimeren oder Exciplexen, Protonentransfer, Schwingungs- und Tunneleffekte gehören. Auch wurde von den in Teil III behandelten intramolekularen Ladungstransfermechanismen — von einer Ausnahme in Kap. 12.1.3 abgesehen — nur der TICT-Reaktionsweg mit den beiden entscheidenden angeregten L_b - und L_a -Singulettzuständen berücksichtigt, da diese nach den bisherigen experimentellen und theoretischen Erkenntnissen als wahrscheinlichste Auslöser der dualen Fluoreszenz von DMABN in polarer Lösung gelten. Die Rechnungen sollten aber prinzipiell auf andere interne Molekülkoordinaten und elektronische Zustände erweiterbar sein.

Im intramolekularen Kraftfeld von DMABN wurden für den Grund- bzw. die angeregten Zustände die MP2- bzw. CIS-Geometrien und MP2- bzw. CASPT2(12,12)-Energieprofile der isolierten Verbindung aus Kap. 7.1.1, 7.1.2 und 7.1.4 verwendet (siehe Kap. 11.1.1). Durch die entlang des Twistwinkels entweder punktweise oder in Form gefitteter Potentialkurven eingehenden Molekülkonformationen und internen Energien entstanden ein „starres“ und ein „flexibles“ DMABN-Modell. Beide lassen sich zu unterschiedlichen Zwecken

einsetzen: Das starre Modell entspricht am ehesten dem quantenchemisch-statischen Blick auf den Ladungstransfermechanismus. Mit ihm kann man gezielt bestimmte Eigenschaften entlang des TICT-Reaktionsweges in Lösung verfolgen, etwa die um Solvatationseffekte korrigierten Energieprofile in Kap. 12.1.1 und 12.1.2 und die Paarverteilungsfunktionen des Solvens um das Solute in Kap. 12.1.4 und 12.1.5. Allerdings wird so zwar die Einstellung des Lösungsmittels auf den aktuellen elektronischen Zustand, nicht aber das Verhalten von DMABN entlang der Torsionskoordinate adiabatisch erfaßt; beide Prozesse werden also künstlich entkoppelt*. Dies ermöglicht es jedoch auch, nach Übergängen zwischen den verschiedenen Zuständen die Relaxation des Solvens zunächst getrennt von derjenigen der intramolekularen Verdrillung zu betrachten (siehe Kap. 12.1.6, 12.1.7 und 12.1.8), um so im späteren Vergleich die entscheidenden Triebkräfte besser identifizieren zu können.

Das flexible Modell hingegen beschreibt beide Vorgänge vollständig dynamisch und bietet somit ein realistischeres Bild des Ladungstransfermechanismus. Um seine Handhabbarkeit zu erleichtern, wurden in Kap. 11.1.1 und 11.1.2 einige zusätzliche Näherungen — eine bis auf die Dimethylaminoverdrillung einheitliche Geometrie, intern adiabatische Potentialkurven und die Vernachlässigung der Kraftänderungen durch die Ladungsanpassung — eingeführt, die aber nur zu geringen Abweichungen führen sollten. Mit dem flexiblen DMABN ist es möglich, eher direkt oder indirekt durch Messungen überprüfbare Größen wie Häufigkeitsverteilungen bzw. Mittelwerte des Twistwinkels und der Übergangsenergien sowie Fluoreszenzspektren (siehe Kap. 12.2.1 und 12.2.2), über die gesamte Reaktionskoordinate gemittelte Radialverteilungsfunktionen (siehe Kap. 12.2.4) und Stokes-Shift-Antwortfunktionen des Gesamtsystems (siehe Kap. 12.2.6) zu erhalten. Aussagen in bezug auf den TICT-Mechanismus lassen sich aber in der Regel nur noch treffen, wenn wie etwa bei den Energieprofilen in Kap. 12.2.3 und den Twistwinkel-Antwortfunktionen in Kap. 12.2.5 die Größen zuvor auf die Torsionskoordinate projiziert werden; eine andere Möglichkeit ist natürlich der Vergleich mit den entsprechenden Daten für das starre Modell.

Bei allen Molekülkoordinaten außer der Dimethylaminoverdrillung reagierten die MD-Simulationen in Lösung anscheinend weder auf Unterschiede zwischen den beiden Modellen (s. o.) noch auf ihre Übernahme aus Gasphasenrechnungen sensibel (siehe auch Kap. 8.1 und Ref. 270, 463). Als wichtigerer Parameter des intramolekularen Kraftfeldes von DMABN stellten sich die Potentialfunktionen der verschiedenen elektronischen Zustände entlang des TICT-Reaktionsweges heraus: Im starren Modell werden diese mit dem Twistwinkel vorgegeben, und da die CASPT2-Ergebnisse zumindest für die Anregungsenergien der freien Verbindung gut mit den Meßwerten übereinstimmen (siehe Kap. 7.1.2), sollte dies kaum eine Fehlerquelle darstellen. Im flexiblen Modell hingegen bestimmen aufgrund der niedrigen thermischen Energie bei Raumtemperatur (siehe z. B. Kap. 12.2.1) bereits Schwankungen in den Energieprofilen die Gleichgewichtslage, die unterhalb der für die CASPT2-Methode zu erwartenden Genauigkeit (siehe z. B. Kap. 12.1.3) liegen. Deshalb verhält sich das System auch bei den mit steigender Flexibilität an die *ab initio*-Kurven

*Eine umgekehrte Art der Entkopplung wäre es etwa, die Umgebung vorzugeben und ein flexibles DMABN-Modell darauf reagieren zu lassen.

der einzelnen Zustände gefitteten Potentiale* II bis IV in Kap. 12.2.1, 12.2.2 und 12.2.3 teilweise unterschiedlich. Die verschiedenen Häufigkeitsverteilungen im Gleichgewicht eines Zustands können daher z. Z. nicht vollkommen sicher vorausgesagt werden, zumal zu erwarten ist, daß zusätzliche interne Koordinaten das Bild noch weiter verändern. Im Gegensatz dazu sind die Differenzen zwischen den Potentialfits in der auf Übergänge zwischen elektronischen Zuständen folgenden Reaktionsdynamik offensichtlich geringer (siehe Kap. 12.2.5 und 12.2.6). Dies mag damit zusammenhängen, daß hierfür weniger ihre exakte Form, sondern eher ihre relative Steilheit eine Rolle spielt. Man kann also hoffen, daß die Dynamik des solvatisierten TICT-Mechanismus bereits gut beschrieben wird.

Für das intermolekulare Kraftfeld von DMABN wurden Coulomb-Potentiale mit CASSCF(10,9)-Atomladungen und Lennard-Jones-Potentiale mit OPLS-Parametern verwendet (siehe Kap. 11.1.2). Erstere erhielt man über CHELPG-Fits [473] an das elektrostatische Potential der jeweiligen Punkte im Vakuum. Dies ist eine für MD-Simulationen bewährte Vorgehensweise (siehe z. B. Ref. 502, 504), da sie den nach außen wirksamen Teil der elektrostatischen Wechselwirkungen gut erfaßt; zudem lieferte die Fitmethode glatte Partiaalladungsprofile entlang der Dimethylaminotorsion. Die Verkleinerung des aktiven Raums in den CASSCF-Rechnungen hatte — wie nach Kap. 7.1.2 zu erwarten — ebenso wie die Zusammenfassung der Methylgruppen zu *united atoms* nur geringe Auswirkungen. Wie bereits die sich deutlich unterscheidenden Dipolmomente in der Gasphase (siehe Kap. 8.2) andeuten, und sich in Lösung auch herausstellte (siehe z. B. Kap. 12.2.3), spielen die Coulomb-Kräfte eine entscheidende Rolle für die Stabilisierung der verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN in den einzelnen Lösungsmitteln. Insofern wäre es wünschenswert, die elektrostatischen Wechselwirkungen exakter zu beschreiben. Dies könnte z. B. über eine molekulare oder verteilte Multipolentwicklungen [290, 407] geschehen; einen interessanten Ansatz hierzu bieten etwa Jansen *et al.* (siehe z. B. Ref. 519 und darin zitierte Veröffentlichungen).

Die mit den starren und flexiblen Modellen in Kap. 12.1.3 und 12.2.2 erhaltenen, im Vergleich zum Experiment besonders für den L_a -Zustand in polaren Solvenzien zu großen Fluoreszenzenenergien deuten jedoch an, daß die Einbeziehung der elektronischen Polarisierbarkeit des Solute vorrangig ist [92, 454, 455, 457]. Eine reine Hochskalierung der Atomladungen auf DMABN reicht nicht aus, um deren statische wie dynamische Effekte nachzubilden (siehe z. B. Kap. 12.2.2 und 12.2.6), auch wenn die dadurch erzeugten Tendenzen manchmal in die richtige Richtung weisen. Da die Berechnung der Polarisierbarkeiten auf CASSCF- bzw. CASPT2-Niveau während den Simulationen nicht in selbstkonsistenter Weise möglich ist, wäre auch hierfür eine Parametrisierung der verschiedenen Zustände bzw. Konformationen über quantenchemische Rechnungen im Vakuum erforderlich. Dies könnte über molekulare[†] oder atomare Polarisierbarkeiten[‡] oder analog zu Kato *et al.* [45, 46] über die Kopplung diabatisierter Zustände geschehen. Einen anderen, intuitiveren

*Das konstante Potential I folgt ohnehin nicht den Formen der Energieprofile von S_0 -, L_b - und L_a -Zustand.

[†]Diese stehen in der benutzten modifizierten Version von MDMPOL 1.1 [487] zur Verfügung.

[‡]Eigentlich handelt es sich um einen Polarisierbarkeitstensor [189].

Ansatz bietet das DL_POLY 2.11-Programmpaket [488] mit dem dynamischen Schalenmodell [467, 520], in dem Partialladung und Masse eines Atoms zwischen einem Kern und einer harmonisch damit verbundenen Schale aufgeteilt werden.

Die Verwendung der gleichen, grundzustandsoptimierten Lennard-Jones-Parameter für die unterschiedlichen elektronischen Zustände bzw. Geometrien von DMABN [485, 486] stellt eine übliche Näherung dar [92, 97, 440, 441, 444, 445, 457, 458, 501, 502, 507]. Ihre globale Modifikation in allen Zuständen führt, wie in Kap. 12.1.3 diskutiert, nur zu minimalen Änderungen der Übergangsenergien; wenn man die in der Regel größere Ausdehnung der angeregten Zustände berücksichtigt, wäre zudem eher eine Blauverschiebung zu erwarten. Insofern ist die Vernachlässigung ihrer Abhängigkeit von Zustand und Twistwinkel wahrscheinlich nicht der Grund für die zu hohen Emissionsenergien. Allerdings sind die möglichen Auswirkungen auf die Reaktionsdynamik [448, 449] nur schwer abzuschätzen (siehe Kap. 12.1.8); außerdem findet zumindest im L_a -Zustand ein Elektronentransfer von einem Teil des Moleküls zu einem anderen statt, was das in Kap. 12.2.1 und 12.2.2 herausgestellte Ausschlußvolumen von DMABN entlang der Dimethylamino-torsion verändern könnte. Leider erscheint jedoch z. Z. trotz etwa des in Ref. 45, 46, 456 verwendeten Gordon-Kim-Ansatzes für ein Solute dieser Größenordnung, dessen Berechnung anspruchsvolle *ab initio*-Methoden erfordert, noch kein Verfahren zur Gewinnung individueller van der Waals-Potentiale anwendbar oder genau genug.

Die Beschreibungen für die Lösungsmittelmoleküle CPen [477], MeCN [480, 506] und MeOH [478] wurden der Literatur entnommen. Dabei handelt es sich in der Regel um das über Flüssigkeitssimulationen parametrisierte OPLS-Kraftfeld, das starre Molekülgerüste verwendet, Methyl- bzw. Methylengruppen als *united atoms* annähert und eine Kombination von Coulomb- und Lennard-Jones-Potentialen für die intermolekularen Wechselwirkungen einsetzt. Der Vergleich mit einem zweiten Modell für MeCN sowie eine Kombination beider zeigte kaum Unterschiede (siehe Kap. 12.1.1, 12.1.2 und 12.1.3); die wichtigsten Lösungsmittleigenschaften werden also erfaßt. Zudem konnten bereits diese relativ einfachen Kraftfelder gut spezifische Wechselwirkungen wie z. B. Wasserstoffbrücken wiedergeben (siehe Kap. 12.2.4). Insofern ist nicht zu erwarten, daß aufwendigere, aber qualitativ gleiche Potentiale beinhaltende Beschreibungen wie z. B. in Ref. 511, 512, 514 für MeCN zu wesentlich anderen Ergebnissen führen. Die Diskussionen in Kap. 12.1.3 und 12.1.8 legen jedoch nahe, daß trotz der in anderen Studien eher geringen Effekte [424, 455, 462, 501, 502] die explizite Einbeziehung der elektronischen Polarisierbarkeit für das Solvens vielleicht mehr noch als für das Solute die Energetik und Dynamik des TICT-Prozesses von DMABN beeinflussen könnte. Besonders bei Übergängen in und vor allem aus dem hochpolaren L_a -Zustand wäre dadurch mit weiter rotverschobenen Übergangsenergien und einer beschleunigten Stabilisierung zu rechnen. Für MeCN findet sich ein entsprechendes Kraftfeld in Ref. 513; wichtig wäre ein polarisierbares Modell auch für CPen, das kein permanentes Dipolmoment besitzt.

Von den konkreten Rahmenbedingungen der MD-Simulationen (siehe Kap. 11.2.1) sind keine größeren Einflüsse auf die Ergebnisse zu erwarten. Aus den vernünftigen Schwankungen der thermodynamischen Systemgrößen, den geringen Unterschieden zwischen 50 ps und 250 ps dauernden Gleichgewichtssimulationen sowie den kaum abweichenden Ergebnissen

bei kleinerer Lösungsmittelbox in Kap. 12.1.3 kann geschlossen werden, daß die Systemgröße angemessen, die Equilibrierungsphasen ausreichend und die Gleichgewichtssimulationen konvergiert sind. Für die Anzahl und Länge der gemittelten NEMD-Simulationen wird entsprechendes durch die — von Ausnahmen abgesehen — glatten Zeitverläufe und Antwortfunktionen, die sich bei großen Zeiten asymptotisch einem Grenzwert nähern, dokumentiert (siehe Kap. 12.1.6, 12.1.7, 12.2.5 und 12.2.6). Bei diesen wurden der besseren Statistik wegen die Startkonfigurationen unabhängig von Anfangs- und Endzustand immer Gleichgewichtstrajektorien entnommen. Dies ist zwar eine gute Näherung für die Absorptionsprozesse*; es ist jedoch nicht anzunehmen, daß die beiden angeregten Zustände L_b und L_a ausreichend Zeit besitzen, um vor dem Übergang in den jeweils anderen Zustand Gleichgewicht im System herzustellen. Die Resultate für die wechselseitigen $L_b \leftrightarrow L_a$ -Übergänge sind also als grobe Anhaltspunkte zu verstehen. Ein realistisches Bild wäre nur zu erhalten, wenn mehrfache Zustandswechsel entsprechend eines *surface hopping*-Mechanismus ermöglicht würden. Die unbekanntenen Übergangswahrscheinlichkeiten könnten z. B. analog Ref. 521 über den Energieabstand angenähert und zusätzlich mit einer Zufallskomponente kombiniert werden. Die Unterschiede zwischen *NVE*- und Hoover-*NPT*-Ensemble [498, 499] sind — wie z. B. an den Energieprofilen in Kap. 12.1.1 und 12.2.3 sichtbar — gering; letzteres gibt jedoch die experimentellen Bedingungen besser wieder und eignet sich dazu, in Zukunft Temperatur- und Druckeinflüsse auf den TICT-Mechanismus zu untersuchen.

Vom verwendeten Ensemble hängt allerdings die Art der bestimmten Gesamtenergien ab [467]. Da in MD-Simulationen besonders die Konvergenz der Solvens-Solvens-Wechselwirkungen schwierig zu erreichen ist [17], wurden in Kap. 11.2.2 zwei verschiedene Energiegrößen definiert, um die relativen Lagen der elektronischen Zustände und ihre Entwicklung entlang des Twistwinkels (siehe Kap. 12.1.1, 12.1.2 und 12.2.3) bzw. in der Zeit (siehe Kap. 12.1.6 und 12.2.6) zu beschreiben: Auf der einen Seite sind dies die elektronischen Energien nach der Definition von Lobaugh und Rossky [435], auf der anderen Seite die freie Energien nach der Näherung von Bader, Berne *et al.* [501, 502]. Beim Vergleich in Kap. 12.2.3 zeigen sich beide wesentlich stabiler als andere Energiegrößen des Systems. Die elektronischen und freien Energien unterscheiden sich vor allem darin, daß letztere zusätzlich zu ersteren auch die Reorganisation des Lösungsmittels, d. h. die Änderung der Solvens-Solvens-Wechselwirkungen, berücksichtigen. Außerdem beruhen die freien Energien per Definition und die elektronischen Energien dann, wenn man sie wie etwa in Kap. 12.1.1 und 12.2.3 aus Gleichgewichtstrajektorien ermittelt, auf einem adiabatischen Bild des betrachteten Vorgangs. Dies sollte bei der Bewertung der erhaltenen Potentialfunktionen berücksichtigt werden, da nicht bekannt ist, inwieweit beim Ablauf eines photoinduzierten Prozesses in Lösung entfernt vom elektronisch angeregten Solute stattfindene Solvens-Solvens-Wechselwirkungen eine Rolle spielen oder eine Gleichgewichtseinstellung erfolgt. Beide Energiegrößen stellen also nur Hilfsmittel dar, um die Triebkräfte für den Ladungstransfermechanismus darzustellen; auf die berechneten und meßbaren vertikalen Übergangsenergien (siehe Kap. 12.1.3 und 12.2.2) haben sie keine Auswirkungen.

*Und wäre es wahrscheinlich auch für die Fluoreszenzprozesse.

Insofern geben wahrscheinlich — innerhalb der weiter oben angeführten Einschränkungen — die Ergebnisse der NEMD-Simulationen in Kap. 12.2.1 und 12.2.6 — sowie in Kap. 12.1.6 und 12.1.7 für die reine Lösungsmittelrelaxation — den unmittelbarsten Einblick in den Ablauf des TICT-Prozesses von DMABN in Lösung. Auch hier wurde der Mechanismus mittels der Zeitentwicklung der elektronischer Energien (s. o.) bzw. des Twistwinkels visualisiert; eine direkte Vergleichsmöglichkeit mit dem Experiment bieten jedoch die normierten Stokes-Shift-Antwortfunktionen (siehe z. B. Kap. 2.4.3 und 3.2.1). Diese sowie die zugehörigen Twistwinkel-Antwortfunktionen für das flexible Modell lassen sich über entsprechende Autokorrelationsfunktionen ebenso aus den weniger aufwendig zu berechnenden Gleichgewichtstrajektorien abschätzen; dabei zeigt sich auch, ob die dynamischen Effekte bereits auf diesem Niveau erfaßt werden. In der Regel ist diese *linear response*-Näherung qualitativ gültig (siehe Kap. 12.1.7 und 12.2.6); auffällige Abweichungen zu den NEMD-Ergebnissen ergeben sich jedoch bei einigen Übergängen in den L_b -Zustand sowie in der Torsionsdynamik (siehe Kap. 12.2.5).

Trotz der in diesem Kapitel genannten Verbesserungsmöglichkeiten stellt die auf parametrisierten hochwertigen *ab initio*-Daten aufbauende molekulardynamische Beschreibung der Lösungsmittelleffekte im photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer von DMABN einen vielversprechenden Ansatz dar. Wichtige spektroskopische Fakten aus Kap. 3.2.1 wie nicht zuletzt die duale Fluoreszenz in polaren Solvenzien werden erfaßt; ausführlicher wird dies im anschließenden Kapitel diskutiert. Die gemessenen Absorptionsenergien werden im Rahmen des jeweiligen Modells gut wiedergegeben (siehe Kap. 12.1.3 und 12.2.2); bei den Fluoreszenzenergien läßt sich nicht endgültig klären, ob die auftretenden Abweichungen (s. o.) aus den konzeptionellen Näherungen oder aus der Beschränkung auf den TICT-Reaktionsweg resultieren. Die Stokes-Shift-Antwortfunktionen für starres DMABN in Kap. 12.1.7 ähneln den für vergleichbare Verbindungen in MeCN gemessenen oder berechneten (siehe Kap. 2.4.3); auch bei denjenigen des flexiblen Modells in Kap. 12.2.6 gibt es einige Parallelen zu verschiedenen zeitabhängigen Spektren von DMABN [107, 134, 212, 214], deren Zeitauflösung jedoch für eine abschließende Beurteilung noch nicht ausreicht. Neue Herausforderungen für das Experiment stellen schließlich eine Reihe struktureller Informationen über den Ladungstransfermechanismus in Lösung dar, die hier z. B. als Twistwinkelverteilungen (siehe Kap. 12.2.1) und Paarverteilungsfunktionen (siehe Kap. 12.1.4, 12.1.5 und 12.2.4) in den einzelnen elektronischen Zuständen gewonnen wurden.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten MD-Simulationen liefern also eine Reihe von Daten, die über das übliche, aus Energieprofilen abgeleitete mechanistische Bild des TICT-Prozesses von solvatisiertem DMABN hinausgehen. Aber auch diese wurden — auf verschiedene Arten (s. o.) — in Kap. 12.1.1, 12.1.2 und 12.2.3 bestimmt und erlauben zusammen mit den Energiedifferenzen in Kap. 12.1.3 den Vergleich mit entsprechenden quantenchemischen Kontinuumsrechnungen (siehe Kap. 3). Wie sich zeigt, erfordert auch die implizite Berücksichtigung des Lösungsmittels die Kombination einer genauen quantenchemischen Methode (siehe Kap. 7.1.2) mit einem ausgereiften Reaktionsfeldverfahren. Dies können z. Z. nur die CIPSI/PCM-Studie von Mennucci *et al.* [39] und die INDO/SCRF-Studien von Broo und Zerner [265, 266] sowie — mit Abstrichen — die

CASPT2/SCRF-Studie von Serrano-Andrés *et al.* [271] und die AM1/SCRF-Studien von Gedeck und Schneider [36, 269] leisten. Die ebenfalls u. a. auf quantenchemischen Potentialen von DMABN im Vakuum aufbauenden dynamischen Kontinuumsansätze von Nordio, Polimeno *et al.* [40, 277–282], Schenter und Duke [283] sowie Kim, Hynes *et al.* [41, 284, 285] ergaben — auch wegen ihrer Parametrisierung — sehr nahe am Experiment liegende Daten; interessanterweise stimmt ihre Interpretation der photophysikalischen Vorgänge manchmal eng mit der hier gefundenen (siehe Kap. 13.2) überein. Allerdings erscheint aufgrund der auftretenden spezifischen Wechselwirkungen der Donor-Akzeptor-Gruppen in den verschiedenen elektronischen Zuständen von DMABN mit dem Lösungsmittel (siehe Kap. 12.1.4, 12.1.5 und 12.2.4) eine molekulare Beschreibung zumindest einiger Lösungsmittelmoleküle erforderlich. Die Komplexität der zuvor von Kato *et al.* [45, 46] an entsprechenden Systemen durchgeführten MC- und MD- ist sicher höher als die der in dieser Arbeit durchgeführten MD-Simulationen einzuschätzen*. Ihre Ergebnisse bleiben allerdings fraglich, da nur einfache reskalierte CISDT/MINI4-Potentialflächen und -Atomladungen (siehe Kap. 7.1.2) eingesetzt wurden. Außerdem enthält die vorliegende Arbeit ausführliche NEMD-Studien des Ladungstransferprozesses von DMABN.

13.2 Mechanismus

Trotz der im vorhergehenden Kapitel genannten Einschränkungen durch eine Reihe von Näherungen, die in die verwendeten Kraftfeld- und Molekulardynamikmodelle eingingen, ließen sich mit den MD-Simulationen wertvolle Erkenntnisse über den TICT-Reaktionsweg von DMABN in Lösung gewinnen. Diese werden hier — falls nicht anders vermerkt — aus den jeweils genauesten Ansätzen, d. h. etwa mit Potential IV für das flexible Modell, zusammengestellt.

Zunächst werden die verschiedenen adiabatischen Reaktionswege und Übergangsennergien betrachtet, die sich am engsten an die quantenchemischen Ergebnisse aus Kap. 7 anschließen. Kap. 12.1.1 und 12.1.3 zeigen, daß die Lösungsmittelleffekte im unpolaren CPen vernachlässigbar sind. Im Gegensatz dazu wird im polaren MeCN — und noch etwas ausgeprägter in MeOH —, wie von den *ab initio*-Dipolmomenten zu erwarten, der L_a -Zustand erheblich stärker stabilisiert als die sich generell kaum unterscheidenden und wenig beeinflussten S_0 - und L_b -Zustände (siehe Kap. 12.2.2 und 12.2.3); gleichzeitig sind seine Übergangsennergieverteilungen deutlich verbreitert. Der Grad der relativen Stabilisierung des L_a -Zustands hängt dabei von der Umgebung und den berücksichtigten Energieanteilen ab: Bei der vertikalen elektronischen Anregung aus dem Grundzustand liegt seine Energie selbst in den beiden polaren Solvenzien noch über derjenigen des L_b -Zustands (siehe Kap. 12.1.3 und 12.2.2). Im Gleichgewicht mit MeCN oder MeOH werden seine elektronischen Energien hingegen entlang des gesamten TICT-Reaktionsweges unter die des

*So wurden teilweise die Pyramidalisierung der Dimethylaminogruppe mit einbezogen, L_a über drei diabatische Zustände beschrieben, die van der Waals-Parameter den Zuständen angepaßt und zusätzliche stochastische Rechnungen durchgeführt.

L_b -Zustands gedrückt (siehe Kap. 12.1.1 und 12.2.3). Da jedoch parallel dazu das Lösungsmittel destabilisiert wird, unterscheiden sich seine freien Energien wieder etwas weniger von der Potentialfunktion in der Gasphase (siehe Kap. 12.1.2 und 12.2.3). Alle adiabatischen Energieprofile zeichnen sich durch hohe Rotationsbarrieren in den S_0 - und L_b -Zuständen und — durch die mit dem Dipolmoment einhergehende größere Stabilisierung bei höheren Twistwinkeln — flache Minima nahe der vollständig verdrillten Geometrie im L_a -Zustand aus.

Anders als daher zu erwarten findet man in Kap. 12.2.1, wenn man sich den Twistwinkel bei den Gleichgewichtssimulationen in MeCN und MeOH dynamisch einstellen läßt, um $\theta \approx 0^\circ$ bis 10° im S_0 -, 15° bis 20° im L_b - und 40° bis 50° im L_a -Zustand, d. h. nahe der Minima im Vakuum (siehe Kap. 7.1.4), zentrierte Häufigkeitsverteilungen. Weder die thermische Energie bei Raumtemperatur noch die zusätzliche Stabilisierung durch das mit der Dimethylaminotorsion zunehmende Dipolmoment im L_a -Zustand reichen also aus, um sowohl die internen Torsionspotentiale (siehe Kap. 11.1.1) als auch die Destabilisierung des Lösungsmittels mit der Verdrillung des DMABN-Moleküls (siehe Kap. 12.1.2 und 12.2.3) überzukompensieren. Gerade diese Twistwinkelverteilungen scheinen jedoch das richtig gewichtete Auftreten der zwei Emissionsbanden in den Fluoreszenzspektren in Kap. 12.2.2 zu bewirken, indem die Oszillatorstärke des L_b -Zustands bei leichter Torsion bereits etwas abgeschwächt ist, während sie im L_a -Zustand bei mittlerer Verdrillung noch ausreichend hohe Werte annimmt.

Gründe für das differenzierte Verhalten der verschiedenen elektronischen Zustände von DMABN lassen sich aus der Analyse der einzelnen Energieanteile in Kap. 12.2.3 gewinnen. Hier zeigt sich die aus den *ab initio*-Ergebnissen zu erwartende Bedeutung des internen Torsionspotentials und der elektrostatischen Solute-Solvens-Wechselwirkungen für die besondere Stabilisierung des L_a -Zustands von DMABN, aber auch die der elektrostatischen und van der Waals-Solvens-Solvens-Wechselwirkungen für die damit einhergehende Destabilisierung von MeCN. Die mehrfach beobachtete zusätzliche Energieerhöhung des Mediums mit dem Twistwinkel könnte zudem auf den erhöhten Platzbedarf der verdrillten Dimethylaminogruppe zurückzuführen sein (siehe auch Kap. 13.1). Einen detaillierten Einblick in die Anordnung der polaren Lösungsmittels um das gelöste Teilchen geben die Paarverteilungsfunktionen in Kap. 12.1.4, 12.1.5 und 12.2.4. Diese weisen darauf hin, daß die Energieerniedrigung des Soluten und die Energieerhöhung des Solvens im L_a -Zustand relativ zu S_0 und L_b vorrangig auf eine stärkere Orientierung der MeCN- bzw. MeOH-Moleküle in Richtung auf die funktionellen Gruppen von DMABN zurückzuführen sind und weniger auf eine Änderung der Solute-Solvens-Gesamtabstände. Die Solvatisierung der Dimethylaminogruppe hängt dabei auch von ihrer durch den Twistwinkel bestimmten Zugänglichkeit ab; der Benzolring bleibt generell gering solvatisiert. In MeOH kommt im L_a -Zustand eine weitere Wasserstoffbrücke zum Nitrilstickstoff hinzu.

Aus der daher zu erwartenden größeren Bedeutung von rotatorischen gegenüber translatorischen Prozessen bei der Solvensrelaxation nach Zustandsübergängen zwischen S_0 , L_b und L_a und der räumlichen Beschränkung auf die Solvathüllen um die Donor- und Akzeptorgruppen kann man auf eine schnelle Lösungsmittelantwort schließen. Diese zeigt sich auch, wenn man die reine Solvationsdynamik von DMABN in MeCN in Kap. 12.1.6,

12.1.7 und 12.1.8 betrachtet. Bei allen untersuchten Übergängen zwischen einem moderat und einem stark polaren elektronischen Zustand tritt in den normierten Stokes-Shift-Antwort- bzw. Autokorrelationsfunktionen die typische zweigeteilte, aus einem Inertial- und einem Diffusionsanteil zusammengesetzte Funktionsform auf (siehe Kap. 2.4.3); entsprechend kann man Fits an die Superposition aus einer Gauß- und einer Exponentialfunktion durchführen. Da der erste Anteil überwiegt, ist der Hauptvorgang der Lösungsmittelantwort nach ca. 0.2 ps abgeschlossen; dies stimmt gut mit anderen experimentellen und theoretischen Ergebnissen in MeCN überein.

Im realen DMABN kommt es zu einer Wechselwirkung der Solvodynamik mit der zusätzlichen Relaxation des Twistwinkels; dies wurde in Kap. 12.2.5 und 12.2.6 untersucht. In MeCN findet man eine Beschleunigung der Systemantwort auf weniger als 0.2 ps vor allem im ersten, inertialen Anteil für Übergänge in den L_b - und eine Verlangsamung auf mehr als 0.5 ps vor allem im zweiten, diffusiven Anteil für Übergänge in den L_a -Zustand. Dieses Verhalten folgt weitgehend der Dynamik des Twistwinkels und läßt sich mit dem steilen Torsionspotential im L_b - bzw. dem flachen im L_a -Zustand in Verbindung bringen, durch das die Triebkräfte für die Relaxation im Vergleich zur reinen Solvation vergrößert bzw. verkleinert werden; vollständige Rotationen der Dimethylaminogruppe im Gleichgewicht des L_a -Zustands benötigen sogar mehrere Picosekunden (siehe Kap. 12.2.1). Damit vermag man möglicherweise zu erklären, warum die LE-Fluoreszenz nach den bisherigen Messungen nahezu instantan, die CT-Fluoreszenz aber erst auf einer Zeitskala von 10 ps [134, 214], 6 ps [107] bzw. 4 ps [212] auftritt. In MeOH wurde die Systemantwort auf Zustandsübergänge noch nicht ausreichend genug theoretisch studiert; es gibt jedoch Hinweise darauf, daß hier die Lösungsmitteldynamik zum bestimmenden Faktor wird (siehe auch Ref. 41, 284, 285), was mit dem Auf- bzw. Abbau von Wasserstoffbrücken (s. o.) zusammenhängen könnte.

Für die Kinetik des TICT-Mechanismus in polaren Solvenzien ist es zudem wichtig, daß die Häufigkeitsverteilungen der Übergangsenergien zwischen L_b - und L_a -Zustand in MeCN und MeOH um ca. 0.2 eV bis 0.3 eV herum stark überlappen (siehe Kap. 12.2.2). Da diese Barriere also wechselseitig ist, sollte sie während der Antwort des Systems auf einen passenden Zustandsübergang jeweils kurzzeitig verschwinden. Entsprechend kreuzen sich bei Übergängen in oder aus dem L_a -Zustand die elektronischen Energien von L_b und L_a in MeCN in Kap. 12.2.6 — und in Kap. 12.1.6 für die reine Solvation — bereits nach teilweise weniger als 0.1 ps. Deshalb könnte man sich die Entstehung der dualen Fluoreszenz von DMABN in polaren Solvenzien wie folgt vorstellen: Bei Einstrahlung in das Absorptionsmaximum wird aus dem Grundzustand zunächst überwiegend der L_a -Zustand populierte (siehe Kap. 8.2), dessen vertikale Energie noch über der des L_b -Zustands liegt (s. o.). Vor allem durch die Lösungsmittelantwort wird er jedoch bald stabilisiert, und in Folge stellt sich rasch Resonanz — in bezug auf ein einzelnes Molekül — bzw. ein Gleichgewicht — in bezug auf das gesamte Ensemble — zwischen den beiden angeregten Singulettzuständen ein. Da im L_b -Zustand die Twistwinkelrelaxation extrem schnell verläuft (s. o.), wird sein nur wenig tordiertes Potentialminimum nahezu direkt daraus erreicht, und es tritt zuerst LE-Fluoreszenz auf. Im Gegensatz dazu erfolgt die CT-Fluoreszenz aus stärker verdrillten Konformationen des L_a -Zustands (s. o.), bei denen die Energie des L_b -Zustands bereits

erheblich höher liegt und die durch die langsame Antwort der Torsionskoordinate erst spät eingenommen werden. Dadurch wird dem Gleichgewicht schrittweise Population entzogen, und die normale Fluoreszenz nimmt mit der gleichen Zeitkonstante ab wie die anomale Fluoreszenz ansteigt [107].

Eine Kombination aus Solvatation und Twistbewegung reicht also von theoretischer Seite her aus, um einige der wichtigsten in Kap. 3 dargestellten spektroskopischen Eigenschaften der dualen Fluoreszenz von DMABN in polaren Solvenzien qualitativ nachzuvollziehen: Auch wenn die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten MD-Simulationen die Lage der beiden Emissionsbanden noch nicht quantitativ erfassen, so wird die Gesamtform des Fluoreszenzspektrums doch richtig wiedergegeben. Ebenfalls kann die Kinetik der Reaktion, die — wie etwa im isosbestischen Punkt [148] deutlich wird — ein frühes Gleichgewicht zwischen L_b - und L_a -Zustand, aber gleichzeitig eine Abfolge von LE- und CT-Fluoreszenz [107] beinhaltet, verstanden werden. Es bestätigt sich, daß die Energiebarrieren für den intramolekularen Ladungstransfer aus der Lösungsmittelrelaxation und nicht aus dem internen Torsionspotential stammen [129, 130]. Darüberhinaus konnten einige energetische und strukturelle Triebkräfte insbesondere für die überproportionale Stabilisierung des L_a -Zustands identifiziert werden. Damit wird das TICT-Modell [23, 31, 231, 232, 234] in seinen Grundannahmen bestätigt. Allerdings muß es auch hier — ähnlich wie in Kap. 8.2 für die Gasphase — etwas modifiziert werden: So wird, wie erwähnt, bei Einstrahlung in das Absorptionsmaximum in kondensierter Materie zunächst überwiegend der L_a -Zustand populierte. Zudem erfolgt die normale Fluoreszenz in der Regel erst nach interner Konversion in den L_b -Zustand, und dort statt aus planarer Geometrie aus Konformationen mit $\theta \approx 15^\circ$ bis 20° ; für die anomale Fluoreszenz aus dem L_a -Zustand ist keine vollständige Verdrillung, sondern nur ein mittlerer Twistwinkel von $\theta \approx 40^\circ$ bis 50° erforderlich.

Auch nach diesen Untersuchungen läßt sich jedoch noch keine endgültige Entscheidung über den Mechanismus des photoinduzierten intramolekularen Ladungstrfers von DMABN treffen. Dazu wären zumindest Gegenproben mit den anderen in Frage kommenden Reaktionskoordinaten aus Kap. 7 und nicht dual fluoreszierenden Derivaten wie z. B. ABN und DMABE in Lösung erforderlich. Bisher wurde zusätzlich nur eine MD-Simulation mit starrem DMABN im S_3 -Zustand am RICT-Minimum in MeCN durchgeführt (siehe Kap. 12.1.3). Dessen große Stabilisierung und starke Annäherung an den Grundzustand unterstützt die Vermutung aus Kap. 8.2, daß dieser Reaktionsweg wenn auch nicht in DMABN, so doch in verwandten Verbindungen einen strahlungslosen Relaxationsweg zur Fluoreszenzlöschung bereitstellen könnte.

Teil V

Zusammenfassung

14 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit versucht mit Hilfe theoretischer Methoden, den Mechanismus aufzuklären, welcher die duale Fluoreszenz von DMABN und anderen organischen Donor-Akzeptor-Verbindungen in Lösung verursacht. In Teil I und Teil II wurde dargestellt, daß hierfür ein photoinduzierter intramolekularer Ladungstransferprozeß verantwortlich gemacht wird [23–28]: Die in der Gasphase und unpolaren Lösungsmitteln auftretende, nur wenig Stokes-verschobene und entlang der kurzen Molekülachse polarisierte normale Lumineszenz stammt aus einem moderat polaren angeregten LE-Singulettzustand mit Franck-Condon-ähnlicher Geometrie; die in polaren Lösungsmitteln an Intensität gewinnende, stark rotverschobene und entlang der langen Molekülachse polarisierte Emission wird hingegen einem stark polaren angeregten CT-Singulettzustand zugeschrieben. Die verschiedenen Modelle, die bisher zur Erklärung des Ladungstrfers in DMABN vorgeschlagen wurden, unterscheiden sich in erster Linie in dem zu diesem Zustand hinführenden Reaktionsweg: Die bei der Entdeckung des Phänomens 1961 von Lippert *et. al.* [30] angenommene Zustandsumkehr schließt nur die Relaxation des Solvens ein. Rotkiewicz, Grabowski *et. al.* [31] gehen in ihrem 1973 veröffentlichten TICT-Mechanismus zusätzlich von einem Twist der Dimethylaminogruppe bis zu einer Position senkrecht zum Benzolring aus. Der WICT-Mechanismus von Schuddeboom *et. al.* [32] aus 1992 beinhaltet stattdessen ein Wagging, der PICT-Mechanismus von Zachariasse *et. al.* [33] aus 1993 eine Planarisierung der Dimethylaminogruppe. Schließlich assoziiert der 1996 von Sobolewski und Domcke [34] vorgeschlagene RICT-Mechanismus den CT-Zustand mit einer Rehybridisierung und Abwinklung der Nitrilgruppe.

In Teil III der Arbeit wurden diesen Modellen für die Donor-Akzeptor-Verbindungen ABN, DMABN und DMABE (siehe Abb. 1.1) zunächst Reaktionskoordinaten zugeordnet. Dies sind der Twistwinkel der Amino- oder Dimethylaminogruppe θ für den TICT-, der Waggingwinkel der Amino- oder Dimethylaminogruppe δ für den WICT- bzw. PICT- und die Rehybridisierungsbindungs-länge der Nitril- oder Ethinylgruppe d für den RICT-Mechanismus. Darüberhinaus lassen sich die Molekülstrukturen bei bestimmten Werten für diese internen Freiheitsgrade auf höhere Symmetrien beschränken, die sowohl die Unterscheidung zwischen den elektronisch angeregten Zuständen als auch die Berechnungen selbst erleichtern. Entlang verschiedener, auf diese Weise definierter Reaktionspfade wurden dann im Vakuum für den Grundzustand in HF- bzw. MP2- und für die angeregten Zustände in CIS-Näherung die Geometrien optimiert und Minimumsenergieewege bestimmt sowie anschließend Single-Point-Rechnungen auf CASSCF-, CASPT2- und TDDFT-Niveau durchgeführt (siehe Abb. 1.2).

Auf methodischer Seite zeigte sich, daß im elektronischen Grundzustand bereits quantenmechanische Standardverfahren wie HF und MP2 das Verhalten der Verbindungen richtig erfassen. Um die angeregten Zustände korrekt zu beschreiben, müssen jedoch sowohl nichtdynamische als auch dynamische Elektronenkorrelationseffekte einbezogen werden; nur die CASPT2-Energien sowie die CASSCF-Dipolmomente und -Oszillatorstärken stehen im Einklang mit den vorhandenen experimentellen Daten. Da die so gewonnenen Werte mit denen aus anderen hochwertigen Elektronenstrukturmethoden wie STEOM-CCSD [43] und DFT/MRCI [274, 275] übereinstimmen, kann man die theoretische Charakterisierung zumindest des TICT-Reaktionsweges nun als konvergiert ansehen und zur Einschätzung anderer, einfacherer Berechnungsverfahren benutzen. Die hier erhaltenen Ergebnisse hängen nur wenig von Basissatz, aktivem Raum, für die Optimierung der CASSCF-Wellenfunktion berücksichtigten Zuständen und dem CASPT2-Lösungsansatz ab, wenn man mindestens einen *double zeta*-Basissatz mit Polarisationsfunktionen und den kompletten π -Orbitalraum aktiv wählt. Allerdings muß beachtet werden, daß die CASSCF-Konvergenz durch Startwellenfunktionen und Orbitalrotationen beeinflusst wird, gelegentlich *intruder states* die Gültigkeit der CASPT2-Störungstheorie verringern und in normalem CASPT2 verschiedene Zustände nur auf CASSCF-Niveau wechselwirken. Vielleicht erklären diese Gründe Abweichungen einer früheren CASPT2-Studie [42] von den hier erhaltenen Resultaten.

Von den übrigen untersuchten Elektronenstrukturmethoden ergaben die CASSCF- und TDDFT-Energien quantitative, die CIS-Resultate sogar qualitative Differenzen von den Meßwerten. Außerdem werden in den CIS- und TDDFT-Näherungen zusätzliche elektronische Zustände am Ladungstransferprozeß beteiligt, die auf höherem quantenchemischen Niveau keine Rolle mehr spielen. Auf der Basis von *ab initio*-Ansätzen ist es jedoch z. Z. nur mit den CIS- oder CASSCF-Verfahren (siehe Ref. 44) möglich, Minimumsgeometrien für angeregte Zustände von Molekülen in der Größenordnung von DMABN zu gewinnen. Durch die möglicherweise unzutreffende Form ihrer Potentialflächen hat man daher bei freier Optimierung der internen Koordinaten mit Artefakten zu rechnen; bei der hier verwendeten CIS-Methode verhindert zudem *root flipping* die Optimierung höher angeregter Zustände einer Symmetrierasse. In der vorliegenden Arbeit wurde aber belegt, daß man die mit aufwendigeren Methoden voraussichtlich erhaltenen Konformationen mit Hilfe von Geometrie- oder Symmetrieconstraints auch in einfacheren Methoden sinnvoll annähern kann.

Um die Solvenseffekte zu berücksichtigen, wurde in Teil IV mit den genauesten *ab initio*-Ergebnissen im Vakuum ein Kraftfeld für DMABN parametrisiert und in klassischen MD-Simulationen in Lösung eingesetzt (siehe Abb. 1.2); die Betrachtungen wurden hier auf den TICT-Reaktionsweg beschränkt. Intramolekular dienten die MP2- und CIS-Geometrien sowie die MP2- und CASPT2-Energieprofile für den Grund- und die angeregten Zustände zur Definition eines starren und eines bzgl. der Dimethylaminotorsion flexiblen Modells für DMABN. Die intermolekularen Solute-Solvens- und Solvens-Solvens-Wechselwirkungen wurden durch Coulomb-Potentiale für die elektrostatischen und Lennard-Jones-Potentiale für die van der Waals-Kräfte angenähert. Die erforderlichen Parameter für DMABN stammten aus an das elektrostatische Potential gefitteten CASSCF-Atomladungen [473] und aus

Lennard-Jones-Konstanten des OPLS-Kraftfeldes [485, 486]; die molekularmechanischen Beschreibungen der untersuchten Lösungsmittel CPen, MeCN und MeOH wurden der Literatur entnommen [477, 478, 480, 506].

Zunächst wurde ein DMABN-Molekül in verschiedenen elektronischen Zuständen im Gleichgewicht mit einer sich periodisch fortsetzenden Solvensbox simuliert. Im starren Modell geschah dies für jede entlang der Reaktionskoordinate festgehaltene Solutekonformation getrennt; es wurde also nur die Relaxation des Lösungsmittels einbezogen. Im flexiblen Modell konnte sich hingegen auch der interne Twistwinkel dynamisch einstellen. Da die Solvens-Solvens-Wechselwirkungen schlecht konvergieren, wurde die Energetik des Ladungstransfers vor allem durch vertikale Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Zuständen, elektronische Energien nach Lobaugh und Rossky [435] und freie Energien nach Bader, Berne *et al.* [501, 502] analysiert; das flexible DMABN erlaubte sogar die Abschätzung von Fluoreszenzspektren. Zur Visualisierung der Lösungsmittelstrukturen dienten Paarverteilungsfunktionen. Ausgehend von Konfigurationen aus dem Gleichgewicht der verschiedenen Zustände in Lösung wurde — für das starre DMABN nur an der planaren Grundzustandsgeometrie — in NEMD-Simulationen die Dynamik des Systems nach unterschiedlichen Franck-Condon-artigen Zustandsübergängen untersucht. Die daraus gewonnenen Stokes-Shift-Antwortfunktionen konnten vielfach im Rahmen der *linear response*-Näherung auch durch Autokorrelationsfunktionen aus den Gleichgewichtsberechnungen nachvollzogen werden.

Insgesamt erwiesen sich die Simulationen als stabil und wenig sensibel gegenüber der Verwendung anderer Kraftfeldparameter und Simulationsrandbedingungen. Nur beim flexiblen Modell änderte sich die Gleichgewichtslage der einzelnen Zustände bereits durch kleine Modifikationen der intramolekularen Potentialfunktion; die Dynamik war davon weniger betroffen. Während die erhaltenen Absorptionsenergien in der Regel gut mit dem Experiment übereinstimmen, ergaben sich bei den Fluoreszenzenergien Abweichungen von bis zu 1 eV. Dies läßt sich möglicherweise darauf zurückführen, daß die elektronischen Polarisierbarkeiten von Solute und Solvens vernachlässigt wurden und die Lennard-Jones-Parameter von DMABN nicht mit Zustand und Geometrie variierten. Gegenüber quantenchemischen Reaktionsfeldrechnungen (siehe z. B. Ref. 36, 39, 271 und darin zitierte Veröffentlichungen) und stochastischen Untersuchungen im dielektrischen Kontinuumssolvens auf Basis parametrisierter *ab initio*-Potentiale (siehe z. B. Ref. 40, 41 und darin zitierte Veröffentlichungen) haben die in dieser Arbeit angewendeten MD-Simulationen jedoch den Vorteil, daß Energetik und Dynamik des TICT-Prozesses in Lösung auf molekularer Ebene erfaßt werden. Im Vergleich zu den zuvor von Kato *et al.* [45, 46] an DMABN durchgeführten MC- und MD-Berechnungen zeichnen sie sich durch die auf erheblich besseren *ab initio*-Daten beruhende Parametrisierung und den ausgedehnten Einsatz von NEMD-Simulationen aus.

Aus den in den zwei Vorgehensschritten jeweils erhaltenen genauesten Daten ließ sich eine Reihe interessanter Informationen über den Mechanismus des photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfers von DMABN gewinnen: Die quantenchemischen Berechnungen im Vakuum in Teil III der Arbeit zeigen, daß die Aminogruppen der untersuchten Donor-Akzeptor-Verbindungen ABN, DMABN und DMABE im elektronischen Grundzustand jeweils unverdrillt und pyramidal sind; die beiden letzteren Moleküle werden allerdings

aufgrund ihrer flachen Inversionsbarrieren bei Raumtemperatur quasi-planar vorliegen. In allen drei Molekülen findet man als niedrigsten vertikal angeregten Singulettzustand einen ähnlich dem Grundzustand moderat polaren L_b -Singulettzustand mit $\pi_{\perp}, \pi_{\perp}^*$ -Charakter und kleiner, entlang der kurzen Molekülachse polarisierter Oszillatorstärke. Energetisch knapp darüber folgt der stark polare L_a -Singulettzustand mit $\pi_{\perp}, \pi_{\perp}^*$ -Charakter und großer, entlang der langen Molekülachse polarisierter Oszillatorstärke. Zur Erzeugung einer Ladungstrennung ist also im Prinzip keine Geometrieänderung erforderlich. In DMABN besitzen S_0 - und L_b -Zustand entlang des TICT-Reaktionsweges Minima bei $\theta \approx 0^\circ$ und 15° , hohe Rotationsbarrieren und abnehmende Dipolmomente. Die Potentialfunktion des L_a -Zustands ist hingegen flach mit einem Minimum bei $\theta \approx 45^\circ$; sein Dipolmoment steigt, während seine Oszillatorstärke bei vollständiger Torsion auf null sinkt. Die L_b - und L_a -Energieprofile schneiden sich zwar bei mittleren Twistwinkeln, der L_b -Zustand bleibt aber in der Gasphase das globale Minimum der angeregten Singulettzustände. Assoziiert man L_b mit dem LE- und L_a mit dem CT-Zustand, könnte das TICT-Modell also die nur bei ausreichender Stabilisierung des L_a -Zustands in polaren Lösungsmitteln auftretende rotverschobene Lumineszenz erklären. Dies wird dadurch unterstützt, daß sich die beiden Potentialkurven in der nicht dual fluoreszierenden Verbindung ABN nicht kreuzen, sondern gemeinsam ansteigen.

Im Gegensatz dazu ändert eine Pyramidalisierung der Dimethylaminogruppe von DMABN außer bei fortgeschrittener Verdrillung die Zustandseigenschaften nur geringfügig. WICT- und PICT-Reaktionsweg erscheinen damit als alleinige Triebkräfte für die duale Emission unwahrscheinlich. Aus den hier durchgeführten Untersuchungen und aus Symmetriegründen ergeben sich auch keine Hinweise darauf, daß die Waggingbewegung als Kopplungsmodus für die L_b - und L_a -Zustände längs des TICT-Pfades wirkt. Bei der Abwinkelung und Rehybridisierung der Dreifachbindung entlang der RICT-Reaktionskoordinate wird mit dem S_3 -Zustand ein weiterer hochpolarer CT-Zustand mit $\pi_{\perp}, \pi_{\parallel}^*$ -Charakter, aber nur geringer Oszillatorstärke stabilisiert. In DMABN liegt seine Energie nirgendwo tiefer als die des L_a -Zustands, was gegen das RICT-Modell spricht; im nicht dual fluoreszierenden Molekül DMABE wird er hingegen zum globalen Minimum der elektronisch angeregten Singulettzustände. Da sich diese Substanz entlang des Dimethylaminotwists ähnlich wie DMABN verhält, ist der RICT-Zustand hier vielleicht für eine strahlungslose Löschung der TICT-Lumineszenz verantwortlich. Eine Möglichkeit zur Identifizierung der an den photochemischen Prozessen beteiligten angeregten Zustände bietet der Vergleich der Frequenzen aus transients Vibrationspektroskopie [211, 213, 217] mit den Normalmoden an den Zustandsminima; die moderate Energieabnahme der Dreifachbindungs-Streckschwingung steht im Einklang mit der TICT-Hypothese.

Infolgedessen wurden bei den MD-Simulationen in Teil IV der vorliegenden Arbeit nur die Lösungsmittelleffekte auf diesen wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismus in DMABN untersucht. Sie sind im unpolaren CPen für beide elektronisch angeregten Zustände und im polaren MeCN und MeOH für den L_b -Zustand im Verhältnis zum Grundzustand gering. Wie stark der L_a -Zustand in den beiden polaren Solvenzien stabilisiert wird, hängt von seiner Konformation, der Umgebung und den berücksichtigten Wechselwirkungen ab: Während seine Energie bei vertikaler Absorption aus dem planaren S_0 -Zustand noch

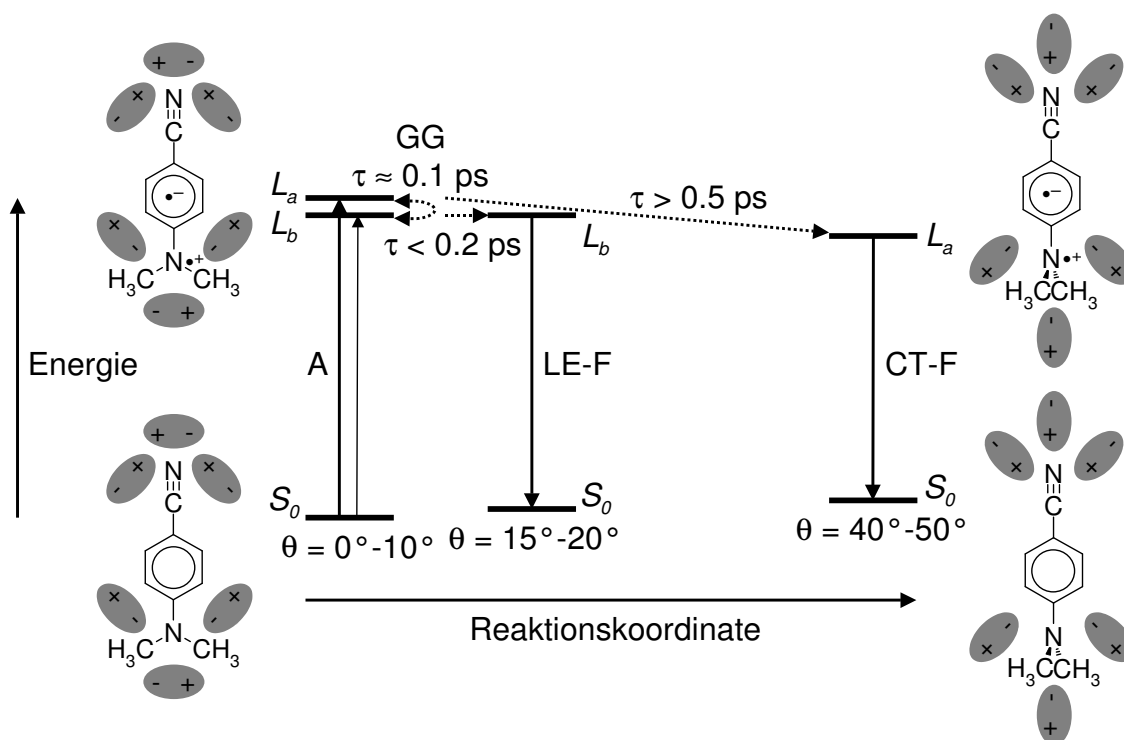


Abb. 14.1: Schematische Darstellung des für den photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer von DMABN in MeCN vorgeschlagenen Ablaufs entsprechend einem TICT-Mechanismus nach den Erkenntnissen aus dieser Arbeit. Am Rand stilisierte Bilder für die Strukturveränderung und Solvensrelaxation zwischen S_0 - und L_a -Zustand.

oberhalb von L_b liegt, wird er nach Relaxation des Lösungsmittels bei stark verdrillter Geometrie zum globalen Minimum der angeregten Singulettzustände. Da das Medium jedoch der Dimethylaminotorsion entgegenwirkt, liegen die Twistwinkel aller Zustände im Gleichgewicht nahe ihren Potentialminima in der Gasphase. Gerade diese Kombination aus unterschiedlicher Solvatisierung und Verteilung entlang der TICT-Reaktionskoordinate erzeugt in MeCN und MeOH ein Fluoreszenzspektrum mit zwei getrennten Emissionsbanden für L_b und L_a . Die differenzierte Stabilisierung der beiden angeregten Zustände in polarer Lösung beruht erwartungsgemäß vor allem auf ihren Coulomb-Wechselwirkungen und der stärkeren Orientierung der Solvensmoleküle in Richtung auf die Donor- und Akzeptorgruppen von DMABN im L_a -Zustand.

Die reine Lösungsmittelantwort auf Übergänge zwischen zwei verschiedenen Zuständen ist in MeCN mit ca. 0.2 ps entsprechend rasch; sie zeigt die typische, aus einem schnellen, inertialen und einem langsamen, diffusen Anteil zusammengesetzte Form (siehe z. B. Ref. 53, 54 und darin zitierte Veröffentlichungen). Durch die zusätzliche Dynamik des Twistwinkels werden Anregungen in den L_b -Zustand beschleunigt und solche in den L_a -Zustand abgebremst. Dies entspricht den Ergebnissen zeitaufgelöster Spektroskopie an DMABN, wo die LE-Fluoreszenz innerhalb der Geräteauflösung, der CT-Zustand aber erst auf einer Zeitskala von 4 ps bis 10 ps [107, 134, 212, 214] auftritt. Bei allen Übergängen

zwischen einem unpolaren und einem polaren Zustand kreuzen sich die L_b - und L_a -Energieverläufe kurz nach Beginn der Relaxation, was eine Gleichgewichtseinstellung [148] zwischen beiden Zuständen ermöglicht.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit unterstützen also das TICT-Modell, auch wenn es in Einzelheiten modifiziert werden muß. Faßt man die hier entwickelten Vorstellungen zusammen, läßt sich für die Entstehung der dualen Fluoreszenz von DMABN in MeCN der schematisch in Abb. 14.1 gezeigte Ablauf vorschlagen: Die elektronische Anregung aus dem *quasi*-planaren Grundzustand erfolgt bei Einstrahlung in das Absorptionsmaximum überwiegend in den L_a -Zustand, der die größere Oszillatorstärke besitzt. Dieser wird durch die Lösungsmittelantwort schnell stabilisiert und tritt dabei mit dem L_b -Zustand in Resonanz. Geht das Molekül in diesen über, kann es schnell zum L_b -Minimum bei kleinen Twistwinkeln relaxieren. Hieraus erfolgt die zunächst beobachtete LE-Emission. Bleibt das System im L_a -Zustand oder kommt wieder in ihn zurück, so entwickelt es sich langsam in Richtung seines Minimums bei mittleren Twistwinkeln, wodurch dem Gleichgewicht Population entzogen wird. Hieraus erfolgt die später einsetzende CT-Fluoreszenz.

Demnach konnte das in Teil I gesetzte Ziel erreicht werden, mittels einer geeigneten Kombination theoretischer Methoden den Mechanismus des photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfers von DMABN auf mikroskopischer Ebene wiederzugeben. Da die CASPT2-Absorptionsenergien bereits auf weniger als 0.2 eV an das Experiment heranreichen und es sich um eine für elektronisch angeregte Zustände inzwischen bewährte Vorgehensweise handelt (siehe z. B. Ref. 58, 59, 315, 385), ist die quantenchemische Untersuchung des Prozesses im Vakuum mit anderen im Augenblick für Moleküle dieser Größe zur Verfügung stehenden Elektronenstrukturverfahren wahrscheinlich nicht wesentlich verbesserbar; Vergleichsrechnungen zur Überprüfung der Konvergenz der Ergebnisse sind natürlich wünschenswert. Die Geometrieoptimierung der angeregten Zustände auf einem angemesseneren Niveau als CIS oder CASSCF muß bis zur Veröffentlichung entsprechender Gradientenalgorithmien zurückgestellt werden. Die Berücksichtigung der Kopplung von L_b - und L_a -Zustand sollte mit einem diesbzgl. erweiterten CASPT2-Ansatz [400] inzwischen möglich sein. Die Berechnung ganzer Potentialflächen ist mit den hier eingesetzten Methoden z. Z. noch zu aufwendig; es gibt jedoch vielversprechende Studien mit einfacheren Verfahren [39].

Demgegenüber befinden sich die auf den *ab initio*-Resultaten aufbauenden, in der vorliegenden Arbeit z. T. erstmals in dieser Weise für eine photophysikalische Reaktion in Lösung eingesetzten klassischen MD-Simulationen noch am Anfang ihrer Entwicklung. Prinzipiell lassen sie sich auf andere interne Koordinaten und elektronische Zustände erweitern. Zunächst ist jedoch insbesondere eine Parametrisierung der elektronischen Polarisierbarkeiten für Solute und Solvens erforderlich, um festzustellen, ob die Abweichungen von den gemessenen Emissionsenergien aus ihrer Vernachlässigung folgen; Ansätze dazu sind in den verwendeten Programmen vorhanden [520]. Außerdem muß ein Verfahren gefunden werden, mit dem die Veränderung der van der Waals-Parameter von DMABN mit Zustand und Geometrie wiedergegeben werden kann. Eine vollständige Erfassung der Dynamik des Prozesses erfordert auch zeitabhängige nichtadiabatische Zustandsübergänge; ein einfaches Modell zur Abschätzung entsprechender Übergangswahrscheinlichkeiten liegt vor [521].

Gleichzeitig sollten andere Systeme in gleicher Weise wie DMABN simuliert werden, um die grundsätzliche Anwendbarkeit der Vorgehensweise abzuschätzen. Einen Test vor allem dafür, inwieweit quantenmechanische Phänomene berücksichtigt werden müssen, stellt etwa der photoinduzierte intramolekulare Protonentransfer (*excited-state intramolecular proton transfer*, ESIPT) dar. Dieser Vorgang ist ebenso gut experimentell und theoretisch untersucht wie der hier behandelte Ladungstransfer (für einen Überblick siehe Ref. 522–526). Sobolewski und Domcke benutzten bereits die gleichen quantenchemischen Verfahren wie in dieser Arbeit, um das Verhalten einiger typischer Systeme im Vakuum zu untersuchen (siehe z. B. Ref. 527–529 und darin zitierte Veröffentlichungen). Es bedeutet eine interessante Herausforderung für die hier entwickelte MD-Methodik, die molekulare Energetik und Dynamik der auch dort beobachteten Lösungsmittelleffekte nachzuvollziehen.

Teil VI

Anhang

A Literaturverzeichnis

- [1] J. Michl, V. Bonačić-Koutecký, *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, John Wiley & Sons, New York 1990.
- [2] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Mill Valley 1991.
- [3] J. Kopecký, *Organic Photochemistry: A Visual Approach*, VCH Publishers, New York 1992.
- [4] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers, New York 1995.
- [5] C. E. Wayne, R. P. Wayne, *Photochemistry*, Oxford University Press, Oxford 1996.
- [6] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond (Vol. I & II)*, Bd. 3 aus *World Scientific Series in 20th Century Chemistry*, World Scientific, Singapur 1994.
- [7] J. Manz, L. Wöste (Hrsg.), *Femtosecond Chemistry*, Bd. 1 & 2, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1995.
- [8] <http://www.nobel.se>.
- [9] M. A. Robb, M. Garavelli, M. Olivucci, F. Bernardi, *Rev. Comp. Chem.* **15** (2000) 87.
- [10] W. Domcke, G. Stock, *Adv. Chem. Phys.* **100** (1997) 1.
- [11] D. R. Yarkony (Hrsg.), *Modern Electronic Structure Theory (Part I & II)*, Bd. 2 aus *Advanced Series in Physical Chemistry*, World Scientific, Singapur 1995.
- [12] P. von Ragué Schleyer (Hrsg.), *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Bd. 1–5, John Wiley & Sons, Chichester 1998.
- [13] B. O. Roos, P.-O. Widmark (Hrsg.), *European Summerschool in Quantum Chemistry*, Bd. 1–3, Universität Lund, Lund 1999.
- [14] J. Grotendorst (Hrsg.), *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry: Proceedings*, Bd. 1 aus *NIC Series*, John von Neumann Institute for Computing, Jülich 2000.

- [15] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons, Chichester 2000.
- [16] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- [17] B. Y. Simkin, I. I. Sheikhet, *Quantum Chemical and Statistical Theory of Solutions: A Computational Approach*, Ellis Horwood, Hemel Hempstead 1995.
- [18] G. J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH Publishers, New York 1993.
- [19] H. Heitele, *Angew. Chem.* **105** (1993) 378.
- [20] K. Yoshihara, K. Tominaga, Y. Nagasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68** (1995) 696.
- [21] P. F. Barbara, T. J. Meyer, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 13148.
- [22] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **105** (1993) 1161.
- [23] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D. J. Cowley, W. Baumann, *Nouv. J. Chim.* **3** (1979) 443.
- [24] Z. R. Grabowski, J. Dobkowski, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 245.
- [25] Z. R. Grabowski, *Pure Appl. Chem.* **65** (1993) 1751.
- [26] W. Rettig, *Angew. Chem.* **98** (1986) 969.
- [27] E. Lippert, W. Rettig, V. Bonačić-Koutecký, F. Heisel, J. A. Miehé, *Adv. Chem. Phys.* **68** (1987) 1.
- [28] W. Rettig, *Topics Curr. Chem.* **169** (1994) 253.
- [29] W. Rettig, in *Fluorescence Spectroscopy: New Methods and Applications* (Hrsg. O. S. Wolfbeis), S. 31, Springer-Verlag, Berlin 1993.
- [30] E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge, I. Seibold-Blankenstein, *Angew. Chem.* **73** (1961) 695.
- [31] K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **19** (1973) 315.
- [32] W. Schuddeboom, S. A. Jonker, J. M. Warman, U. Leinhos, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 10809.
- [33] K. A. Zachariasse, T. von der Haar, A. Hebecker, U. Leinhos, W. Kühnle, *Pure Appl. Chem.* **65** (1993) 1745.
- [34] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **250** (1996) 428.

-
- [35] O. S. Khalil, J. L. Meeks, S. P. McGlynn, *Chem. Phys. Lett.* **39** (1976) 457.
- [36] P. Gedeck, S. Schneider, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **105** (1997) 165.
- [37] G. D. Scholes, D. Phillips, I. R. Gould, *Chem. Phys. Lett.* **266** (1997) 521.
- [38] A. B. J. Parusel, G. Köhler, S. Grimme, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 6297.
- [39] B. Mennucci, A. Toniolo, J. Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 10621.
- [40] P. L. Nordio, A. Polimeno, G. Saielli, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **105** (1997) 269.
- [41] H. J. Kim, J. T. Hynes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **105** (1997) 337.
- [42] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, B. O. Roos, R. Lindh, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 3189.
- [43] A. B. J. Parusel, G. Köhler, M. Nooijen, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 4056.
- [44] J. Dreyer, A. Kummrow, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 2577.
- [45] S. Kato, Y. Amatatsu, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 7241.
- [46] S. Hayashi, K. Ando, S. Kato, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 955.
- [47] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **259** (1996) 119.
- [48] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **105** (1997) 325.
- [49] J. Gao, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 298.
- [50] P. Amara, M. J. Field, in *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Hrsg. P. von Ragué Schleyer), John Wiley & Sons, Chichester 1998.
- [51] T. Z. Mordasini, W. Thiel, *Chimia* **52** (1998) 288.
- [52] P. Sherwood, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry: Proceedings* (Hrsg. J. Grotendorst), Bd. 1 aus *NIC Series*, S. 257, John von Neumann Institute for Computing, Jülich 2000.
- [53] M. Maroncelli, *J. Mol. Liq.* **57** (1993) 1.
- [54] R. M. Stratt, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12981.
- [55] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 135.
- [56] B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **69** (1987) 399.

- [57] B. O. Roos, in *European Summerschool in Quantum Chemistry* (Hrsg. B. O. Roos, P.-O. Widmark), Bd. 2, S. 307, Universität Lund, Lund 1999.
- [58] K. Andersson, B. O. Roos, in *Modern Electronic Structure Theory (Part I)* (Hrsg. D. R. Yarkony), Bd. 2 aus *Advanced Series in Physical Chemistry*, S. 55, World Scientific, Singapur 1995.
- [59] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülcher, P.-Å. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, *Adv. Chem. Phys.* **93** (1996) 219.
- [60] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim 1996.
- [61] M. Kasha, *Disc. Faraday Soc.* **9** (1950) 14.
- [62] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 484.
- [63] J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* **21** (1926) 536.
- [64] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **32** (1928) 858.
- [65] W. Domcke, *Theorie der Molekülschwingungen und der vibronischen Wechselwirkung*, Vorlesungsskript, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1999.
- [66] A. Jabłoński, *Nature* **131** (1933) 839.
- [67] E. Wigner, E. E. Witmer, *Z. Phys.* **51** (1928) 859.
- [68] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **8** (1970) 259.
- [69] H. Köppel, W. Domcke, in *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Hrsg. P. von Ragué Schleyer), John Wiley & Sons, Chichester 1998.
- [70] J. S. Ham, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 756.
- [71] L. Eberson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Bd. 25 aus *Reactivity and Structure: Concepts in Organic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin 1987.
- [72] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 966.
- [73] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 979.
- [74] R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **15** (1964) 155.
- [75] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **811** (1985) 265.
- [76] H. Sumi, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 4894.
- [77] W. Nadler, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 3906.

- [78] R. A. Kuharski, J. S. Bader, D. Chandler, M. Sprik, M. L. Klein, R. W. Impey, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 3248.
- [79] T. Joo, Y. Jia, J.-Y. Yu, M. J. Lang, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 6089.
- [80] E. W. Castner, M. Maroncelli, *J. Mol. Liq.* **77** (1998) 1.
- [81] M. A. Kahlow, W. Jarzeba, T. J. Kang, P. F. Barbara, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 151.
- [82] W. Jarzeba, G. C. Walker, A. E. Johnson, P. F. Barbara, *Chem. Phys.* **152** (1991) 57.
- [83] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 17311.
- [84] J. A. Gardecki, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 1187.
- [85] A. M. Jonkman, P. van der Meulen, H. Zhang, M. Glasbeek, *Chem. Phys. Lett.* **256** (1996) 21.
- [86] S. J. Rosenthal, X. Xie, M. Du, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 4715.
- [87] H. Shirota, H. Pal, K. Tominaga, K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 14575.
- [88] A. E. Johnson, K. Tominaga, C. Walker, W. Jarzeba, P. F. Barbara, *Pure Appl. Chem.* **65** (1993) 1677.
- [89] H. Zhang, A. Jonkman, P. van der Meulen, M. Glasbeek, *Chem. Phys. Lett.* **224** (1994) 551.
- [90] T. Gustavsson, G. Baldacchino, J.-C. Mialocq, S. Pommeret, *Chem. Phys. Lett.* **236** (1995) 587.
- [91] M. Maroncelli, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 2084.
- [92] P. V. Kumar, M. Maroncelli, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 3038.
- [93] B. M. Ladanyi, M. Maroncelli, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 3204.
- [94] G. Sesé, E. Guàrdia, J. A. Padró, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 8826.
- [95] G. Sesé, J. A. Padró, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 6347.
- [96] D. K. Phelps, M. J. Weaver, B. M. Ladanyi, *Chem. Phys.* **176** (1993) 575.
- [97] R. Brown, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 9059.

- [98] E. M. Kosower, D. Huppert, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **37** (1986) 127.
- [99] K. Bhattacharyya, M. Chowdhury, *Chem. Rev.* **93** (1993) 507.
- [100] A. Parusel, Doktorarbeit, Universität Wien 1998.
- [101] E. Lippert, W. Lüder, H. Boos, *Adv. Mol. Spectrosc.* **1** (1962) 443.
- [102] E. Lippert, W. Rettig, *J. Mol. Struct.* **45** (1978) 373.
- [103] W. Rettig, G. Wermuth, E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83** (1979) 692.
- [104] E. M. Kosower, H. Dodiuk, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 924.
- [105] K. A. Zachariasse, M. Grobys, E. Tauer, *Chem. Phys. Lett.* **274** (1997) 372.
- [106] W. Rettig, B. Bliss, K. Dirnberger, *Chem. Phys. Lett.* **305** (1999) 8.
- [107] P. Changenet, P. Plaza, M. M. Martin, Y. H. Meyer, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 8186.
- [108] W. Rettig, *J. Lumin.* **26** (1980) 21.
- [109] L. W. Peng, M. Dantus, A. H. Zewail, K. Kemnitz, J. M. Hicks, K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 6162.
- [110] W. Rettig, D. Braun, P. Suppan, E. Vauthey, K. Rotkiewicz, R. Luboradzki, K. Suwińska, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 13500.
- [111] G. Köhler, K. Rechthaler, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Phys.* **207** (1996) 85.
- [112] A. Demeter, S. Druzhinin, M. George, E. Haselbach, J.-L. Roulin, K. A. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.* **323** (2000) 351.
- [113] N. Nakashima, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 3016.
- [114] R. J. Visser, C. A. G. O. Varma, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **76** (1980) 453.
- [115] F. Heisel, J. A. Miehe, *Chem. Phys. Lett.* **128** (1986) 323.
- [116] O. Krauß, U. Lommatzsch, C. Lahmann, B. Brutschy, W. Rettig, J. Herbich, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 74.
- [117] K. Hara, H. Suzuki, W. Rettig, *Chem. Phys. Lett.* **145** (1988) 269.
- [118] T. von der Haar, A. Hebecker, Y. Il'ichev, Y.-B. Jiang, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **114** (1995) 430.
- [119] T. Soujanya, G. Saroja, A. Samanta, *Chem. Phys. Lett.* **236** (1995) 503.

- [120] N. Chattopadhyay, J. Rommens, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *Chem. Phys. Lett.* **264** (1997) 265.
- [121] T. Okada, M. Uesugi, G. Köhler, K. Rechthaler, K. Rotkiewicz, W. Rettig, G. Grabner, *Chem. Phys.* **241** (1999) 327.
- [122] D. R. Lide (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78. Aufl., CRC Press, Boca Raton 1997.
- [123] J. Herbich, K. Rotkiewicz, J. Waluk, B. Andresen, E. W. Thulestrup, *Chem. Phys.* **138** (1989) 105.
- [124] A. Barbon, P. Lettinga, P. L. Nordio, *Chem. Phys.* **200** (1995) 41.
- [125] A. Kawski, G. Piszczek, *Z. Naturforsch. A* **52** (1997) 409.
- [126] A. Kawski, G. Piszczek, I. Gryczyński, Z. Gryczyński, *Z. Naturforsch. A* **53** (1998) 711.
- [127] J. J. Fisz, A. van Hoek, *Chem. Phys. Lett.* **270** (1997) 432.
- [128] G. Wermuth, *Z. Naturforsch. A* **38** (1983) 641.
- [129] D. Braun, W. Rettig, *Chem. Phys.* **180** (1994) 231.
- [130] W. Rettig, R. Fritz, D. Braun, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 6830.
- [131] W. S. Struve, P. M. Rentzepis, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 5014.
- [132] W. S. Struve, P. M. Rentzepis, *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 1533.
- [133] W. S. Struve, P. M. Rentzepis, *Chem. Phys. Lett.* **29** (1974) 23.
- [134] D. Huppert, S. D. Rand, P. M. Rentzepis, P. F. Barbara, W. S. Struve, Z. R. Grabowski, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 5714.
- [135] E. M. Kosower, D. Huppert, *Chem. Phys. Lett.* **96** (1983) 433.
- [136] Y. Wang, M. McAuliffe, F. Novak, K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 3736.
- [137] Y. Wang, K. B. Eisenthal, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 6076.
- [138] J. Hicks, M. Vandersall, Z. Babarogic, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.* **116** (1985) 18.
- [139] J. M. Hicks, M. T. Vandersall, E. V. Sitzmann, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.* **135** (1987) 413.
- [140] F. Heisel, J. A. Miehe, *Chem. Phys. Lett.* **100** (1983) 183.

- [141] F. Heisel, J. A. Miehé, *Chem. Phys.* **98** (1985) 233.
- [142] F. Heisel, J. A. Miehé, J. M. G. Martinho, *Chem. Phys.* **98** (1985) 243.
- [143] S.-G. Su, J. D. Simon, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 908.
- [144] S.-G. Su, J. D. Simon, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 753.
- [145] N. Nakashima, H. Inoue, N. Mataga, C. Yamanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 2288.
- [146] S. R. Meech, D. Phillips, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **83** (1987) 1941.
- [147] U. Leinhos, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 2013.
- [148] W. M. Kwok, C. Ma, D. Phillips, P. Matousek, A. W. Parker, M. Towrie, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 4188.
- [149] T. Okada, N. Mataga, W. Baumann, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 760.
- [150] A. Nag, T. Kundu, K. Bhattacharyya, *Chem. Phys. Lett.* **160** (1989) 257.
- [151] G. Köhler, G. Grabner, K. Rotkiewicz, *Chem. Phys.* **173** (1993) 275.
- [152] N. Chattopadhyay, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *Chem. Phys. Lett.* **279** (1997) 303.
- [153] C. Ma, W. M. Kwok, P. Matousek, A. W. Parker, D. Phillips, W. T. Toner, M. Towrie, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 4648.
- [154] S. Ram, J. S. Yadav, D. K. Rai, *Indian J. Phys. B* **59** (1985) 19.
- [155] C. Bulliard, M. Allan, G. Wirtz, E. Haselbach, K. A. Zachariasse, N. Detzer, S. Grimme, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 7766.
- [156] E. M. Gibson, A. C. Jones, A. G. Taylor, W. G. Bouwman, D. Phillips, J. Sandell, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 5449.
- [157] E. M. Gibson, A. C. Jones, D. Phillips, *Chem. Phys. Lett.* **146** (1988) 270.
- [158] H. Yu, E. Joslin, B. Crystall, T. Smith, W. Sinclair, D. Phillips, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 8146.
- [159] H. Yu, E. Joslin, S. M. Zain, H. Rzepa, D. Phillips, *Chem. Phys.* **178** (1993) 483.
- [160] D. Phillips, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **105** (1997) 307.
- [161] B. D. Howells, J. McCombie, T. F. Palmer, J. P. Simons, A. Walters, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88** (1992) 2595.

- [162] G. Berden, J. van Rooy, W. L. Meerts, K. A. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.* **278** (1997) 373.
- [163] U. Lommatzsch, A. Gerlach, C. Lahmann, B. Brutschy, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 6421.
- [164] U. Lommatzsch, B. Brutschy, *Chem. Phys.* **234** (1998) 35.
- [165] L. C. L. Huang, J. L. Lin, W. B. Tzeng, *Chem. Phys.* **261** (2000) 449.
- [166] B. D. Howells, J. McCombie, T. F. Palmer, J. P. Simons, A. Walters, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88** (1992) 2603.
- [167] T. Kobayashi, M. Futakami, O. Kajimoto, *Chem. Phys. Lett.* **130** (1986) 63.
- [168] E. M. Gibson, A. C. Jones, D. Phillips, *Chem. Phys. Lett.* **136** (1987) 454.
- [169] R. Howell, H. Petek, D. Phillips, K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.* **183** (1991) 249.
- [170] R. Howell, D. Phillips, H. Petek, K. Yoshihara, *Chem. Phys.* **188** (1994) 303.
- [171] J. A. Warren, E. R. Bernstein, J. I. Seeman, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 871.
- [172] V. H. Grassian, J. A. Warren, E. R. Bernstein, H. V. Secor, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 3994.
- [173] E. R. Bernstein, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 10105.
- [174] J. Herbich, F. Pérez Salgado, R. P. H. Rettschnick, Z. R. Grabowski, H. Wójtowicz, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 3491.
- [175] F. Pérez Salgado, J. Herbich, A. G. M. Kunst, R. P. H. Rettschnick, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 3184.
- [176] O. Kajimoto, H. Yokoyama, Y. Ooshima, Y. Endo, *Chem. Phys. Lett.* **179** (1991) 455.
- [177] C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, D. Solgadi, J. McCombie, B. D. Howells, T. F. Palmer, A. Subaric-Leitis, C. Mont, W. Rettig, P. Zimmermann, *Chem. Phys.* **191** (1995) 271.
- [178] Q. Shang, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 60.
- [179] G. Grégoire, I. Dimicoli, M. Mons, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, D. Solgadi, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 7896.
- [180] A. Colligiani, R. Ambrosetti, *Mol. Phys.* **33** (1977) 1131.
- [181] S. Merino, F. Sartori, *Acta Cryst. B* **38** (1982) 1476.

- [182] A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *Acta Cryst. B* **50** (1994) 363.
- [183] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Design Autom. News* **8** (1993) 31.
- [184] A. Gourdon, J.-P. Launay, M. Bujoli-Doeuff, F. Heisel, J. A. Miehe, E. Amouyal, M.-L. Boillot, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **71** (1993) 13.
- [185] G. B. Jameson, B. M. Sheikh-Ali, R. G. Weiss, *Acta Cryst. B* **50** (1994) 703.
- [186] W. Rettig, R. Gleiter, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 4676.
- [187] R. D. Gordon, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 6908.
- [188] E. R. Bernstein, V. H. Grassian, J. A. Warren, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 6910.
- [189] B. Boddenberg, W. Horstmann, *Elektrische Eigenschaften der Materie*, Begleitskript zur Vorlesung „Ausgewählte Kapitel aus der Spektroskopie“, Universität Dortmund 1994.
- [190] B. Koutek, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* **43** (1978) 2368.
- [191] W. Rettig, *J. Mol. Struct.* **84** (1982) 303.
- [192] P. Suppan, *Chem. Phys. Lett.* **128** (1986) 160.
- [193] M. C. C. de Lange, D. T. Leeson, K. A. B. van Kuijk, A. H. Huizer, C. A. G. O. Varma, *Chem. Phys.* **174** (1993) 425.
- [194] M. Ravi, A. Samanta, T. P. Radhakrishnan, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 9133.
- [195] J. Czekalla, W. Liptay, K.-O. Meyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **67** (1963) 465.
- [196] H. Labhart, *Adv. Chem. Phys.* **13** (1967) 179.
- [197] W. Baumann, *Z. Naturforsch. A* **36** (1981) 868.
- [198] H. K. Sinha, S. Muralidharan, K. Yates, *Can. J. Chem.* **70** (1992) 1932.
- [199] P. Suppan, *J. Lumin.* **33** (1985) 29.
- [200] A. Kawski, G. Piszczek, *Z. Naturforsch. A* **52** (1997) 289.
- [201] K. Hara, W. Rettig, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 8307.
- [202] R. J. Visser, P. C. M. Weisenborn, C. A. G. O. Varma, M. P. de Haas, J. M. Warman, *Chem. Phys. Lett.* **104** (1984) 38.
- [203] P. C. M. Weisenborn, C. A. G. O. Varma, M. P. de Haas, J. M. Warman, *Chem. Phys. Lett.* **129** (1986) 562.

- [204] S. A. Jonker, J. M. Warman, *Chem. Phys. Lett.* **185** (1991) 36.
- [205] E. V. Huded, , N. H. Ayachit, M. A. Shashidhar, K. Suryanarayana Rao, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **23** (1985) 470.
- [206] V. K. Rastogi, H. P. Mital, S. N. Sharma, S. Chattopadhyay, *Indian J. Phys. B* **65** (1991) 356.
- [207] A. P. Kumar, G. R. Rao, *Spectrochim. Acta A* **53** (1997) 2049.
- [208] S. Schneider, P. Freunsch, G. Brehm, *J. Raman Spectrosc.* **28** (1997) 305.
- [209] P. N. Gates, D. Steele, R. A. R. Pearce, K. Radcliffe, *J. Chem. Soc., Perkin 2* (1972) 1607.
- [210] H. Okamoto, H. Inishi, Y. Nakamura, S. Kohtani, R. Nakagaki, *Chem. Phys.* **260** (2000) 193.
- [211] M. Hashimoto, H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 7875.
- [212] C. Chudoba, A. Kummrow, J. Dreyer, J. Stenger, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, K. A. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.* **309** (1999) 357.
- [213] A. Kummrow, J. Dreyer, C. Chudoba, J. Stenger, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, *J. Chin. Chem. Soc.* **47** (2000) 721.
- [214] H. Okamoto, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 4182.
- [215] H. Okamoto, H. Inishi, Y. Nakamura, S. Kohtani, R. Nakagaki, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 4182.
- [216] G. D. Scholes, I. R. Gould, A. W. Parker, D. Phillips, *Chem. Phys.* **234** (1998) 21.
- [217] W. M. Kwok, C. Ma, P. Matousek, A. W. Parker, D. Phillips, W. T. Toner, M. Towrie, *Chem. Phys. Lett.* **322** (2000) 395.
- [218] W. M. Kwok, C. Ma, P. Matousek, A. W. Parker, D. Phillips, W. T. Toner, M. Towrie, S. Umopathy, *J. Chem. Phys. A* **105** (2001) 984.
- [219] O. S. Khalil, R. H. Hofeldt, S. P. McGlynn, *Chem. Phys. Lett.* **17** (1972) 479.
- [220] O. S. Khalil, R. H. Hofeldt, S. P. McGlynn, *J. Lumin.* **6** (1973) 229.
- [221] O. S. Khalil, *Chem. Phys. Lett.* **35** (1975) 172.
- [222] C. Cazeau-Dubroca, S. Ait Lyazidi, G. Nouchi, A. Peirigua, P. Cazeau, *Nouv. J. Chim.* **10** (1986) 337.

- [223] C. Cazeau-Dubroca, S. Ait Lyazidi, P. Cambou, A. Peirigua, P. Cazeau, M. Pesquer, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 2347.
- [224] D. Pilloud, P. Supan, L. van Haelst, *Chem. Phys. Lett.* **137** (1987) 130.
- [225] R. J. Visser, C. A. G. O. Varma, J. Konijnenberg, P. Bergwerf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **79** (1983) 347.
- [226] R. J. Visser, C. A. G. O. Varma, J. Konijnenberg, P. C. M. Weisenborn, *J. Mol. Struct.* **114** (1984) 105.
- [227] P. C. M. Weisenborn, A. H. Huizer, C. A. G. O. Varma, *Chem. Phys.* **126** (1988) 425.
- [228] P. C. M. Weisenborn, A. H. Huizer, C. A. G. O. Varma, *Chem. Phys.* **133** (1989) 437.
- [229] E. A. Chandross, H. T. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **9** (1979) 397.
- [230] K. Rotkiewicz, Z. R. Grabowski, J. Jasny, *Chem. Phys. Lett.* **34** (1975) 55.
- [231] K. Rotkiewicz, Z. R. Grabowski, A. Krówczyński, W. Kühnle, *J. Lumin.* **12/13** (1976) 877.
- [232] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, *J. Lumin.* **18/19** (1979) 420.
- [233] K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska, *Chem. Phys. Lett.* **70** (1980) 444.
- [234] A. Siemiarczuk, Z. R. Grabowski, A. Krówczyński, M. Asher, M. Ottolenghi, *Chem. Phys. Lett.* **51** (1977) 315.
- [235] W. Rettig, E. Lippert, *J. Mol. Struct.* **61** (1980) 17.
- [236] W. Rettig, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 1970.
- [237] M. Van der Auweraer, Z. R. Grabowski, W. Rettig, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 2083.
- [238] K. Rotkiewicz, W. Rettig, *J. Lumin.* **54** (1992) 221.
- [239] W. Rettig, B. Zietz, *Chem. Phys. Lett.* **317** (2000) 187.
- [240] A.-D. Gorse, M. Pesquer, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 4039.
- [241] K. A. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.* **320** (2000) 8.
- [242] T. von der Haar, A. Hebecker, Y. Il'ichev, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, in *Fast Elementary Processes in Chemical and Biological Systems* (Hrsg. A. Tramer), Bd. 364 aus *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics, Lille 1995.

- [243] K. A. Zachariasse, M. Grobys, T. von der Haar, A. Hebecker, Y. V. Il'ichev, Y.-B. Jiang, O. Morawski, W. Kühnle, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **102** (1996) 59.
- [244] K. A. Zachariasse, M. Grobys, T. von der Haar, A. Hebecker, Y. V. Il'ichev, O. Morawski, I. Rückert, W. Kühnle, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **105** (1997) 373.
- [245] Y. Il'ichev, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 5670.
- [246] F. D. Lewis, I. Bruce Holman, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 2326.
- [247] A. Mordzinski, A. L. Sobolewski, D. H. Levy, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 8221.
- [248] K. Sakota, K. Nishi, K. Ohashi, H. Sekiya, *Chem. Phys. Lett.* **322** (2000) 407.
- [249] R. Schamschule, A. Parusel, G. Köhler, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **419** (1997) 161.
- [250] B. J. Mhin, B. H. Park, *Chem. Phys. Lett.* **325** (2000) 61.
- [251] E. Quiñones, Y. Ishikawa, J. Leszczynski, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **529** (2000) 127.
- [252] A.-D. Gorse, M. Pesquer, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **281** (1993) 21.
- [253] S. V. Konovalkhin, L. O. Atovmyan, *J. Mol. Struct.* **474** (1999) 49.
- [254] G. Calzaferri, R. Rytz, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 12141.
- [255] D. J. Cowley, A. H. Peoples, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1977) 352.
- [256] M. D. Gordon, *Tetrahedron* **36** (1980) 2113.
- [257] W. Rettig, K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska, *Spectrochim. Acta A* **40** (1984) 241.
- [258] W. Rettig, V. Bonačić-Koutecký, *Chem. Phys. Lett.* **62** (1979) 115.
- [259] J. P. LaFemina, C. B. Duke, A. Paton, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 2151.
- [260] D. Majumdar, R. Sen, K. Bhattacharyya, S. P. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 4324.
- [261] R. Sen, D. Majumdar, S. P. Bhattacharyya, S. N. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 7491.
- [262] J. O. Morley, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13182.
- [263] J. Lipiński, H. Chojnacki, Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, *Chem. Phys. Lett.* **70** (1980) 449.
- [264] S. Marguet, J. C. Mialocq, P. Millie, G. Berthier, F. Momicchioli, *Chem. Phys.* **160** (1992) 265.

- [265] A. Broo, M. C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.* **227** (1994) 551.
- [266] A. Broo, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **90** (1995) 383.
- [267] A. Germain, P. Millié, *Chem. Phys.* **219** (1997) 265.
- [268] A.-D. Gorse, M. Pesquer, *J. Comp. Chem.* **15** (1994) 1139.
- [269] P. Gedeck, S. Schneider, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **121** (1999) 7.
- [270] R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 5631.
- [271] L. Serrano-Andrés, M. P. Fülcher, G. Karlström, *Int. J. Quantum Chem.* **65** (1997) 167.
- [272] S. Grimme, M. Parac, M. Waletzke, *Chem. Phys. Lett.* **334** (2001) 99.
- [273] S. Grimme, M. Waletzke, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 5645.
- [274] A. B. J. Parusel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 5545.
- [275] A. B. J. Parusel, G. Köhler, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [276] B. Proppe, M. Merchán, L. Serrano-Andrés, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 1608.
- [277] G. J. Moro, P. L. Nordio, A. Polimeno, *Mol. Phys.* **68** (1989) 1131.
- [278] A. Polimeno, A. Barbon, P. L. Nordio, W. Rettig, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 12158.
- [279] P. L. Nordio, A. Polimeno, *Mol. Phys.* **88** (1996) 315.
- [280] D. Braun, P. L. Nordio, A. Polimeno, G. Saielli, *Chem. Phys.* **208** (1996) 127.
- [281] G. Saielli, D. Braun, A. Polimeno, P. L. Nordio, *Chem. Phys. Lett.* **257** (1996) 381.
- [282] G. Saielli, A. Polimeno, P. L. Nordio, P. Bartolini, M. Ricci, R. Righini, *Chem. Phys.* **223** (1997) 51.
- [283] G. K. Schenter, C. B. Duke, *Chem. Phys. Lett.* **176** (1991) 563.
- [284] T. Fonseca, H. J. Kim, J. T. Hynes, *J. Mol. Liq.* **60** (1994) 161.
- [285] T. Fonseca, H. J. Kim, J. T. Hynes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **82** (1994) 67.
- [286] W. Rettig, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard-Barra, P. Szrifiger, L. Krim, F. Castano, *J. Chim. Phys.* **92** (1995) 465.
- [287] R. A. Weersink, S. C. Wallace, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 10710.

-
- [288] W. J. Hehre, *Practical Strategies for Electronic Structure Calculations*, Wavefunction, Irvine 1995.
- [289] T. Klapötke, A. Schulz, *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1996.
- [290] A. L. Leach, *Molecular Modelling*, Addison Wesley Longman, Harlow 1996.
- [291] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Mineola 1996.
- [292] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester 1999.
- [293] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5. Aufl., Prentice-Hall, Upper Saddle River 2000.
- [294] D. K. W. Mok, R. Neumann, N. C. Handy, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 6225.
- [295] K. Raghavachari, J. B. Anderson, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12960.
- [296] P. R. Surj'an (Hrsg.), *Correlation and Localization*, Bd. 203 aus *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin 1999.
- [297] P.-O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2** (1959) 207.
- [298] S. Grimme, persönliche Mitteilungen.
- [299] E. K. U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.* **21** (1990) 255.
- [300] E. K. U. Gross, C. A. Ullrich, U. J. Gossmann, in *Density Functional Theory* (Hrsg. E. K. U. Gross, R. M. Deizler), Bd. 337 aus *NATO ASI Series B*, S. 149, Plenum Press, New York 1995.
- [301] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, *Top. Curr. Chem.* **181** (1996) 81.
- [302] K. Burke, E. K. U. Gross, in *Density Functionals: Theory and Applications. Proceedings of the Tenth Chris Engelbrecht Summer School in Theoretical Physics* (Hrsg. D. Joubert), Springer Lecture Notes in Physics, Springer-Verlag, Berlin 1997.
- [303] M. E. Casida, in *Recent Advances in Density Functional Methods (Part I)* (Hrsg. D. P. Chong), Bd. 1 aus *Recent Advances in Computational Chemistry*, S. 155, World Scientific, Singapur 1995.
- [304] M. E. Casida, in *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory* (Hrsg. J. M. Seminario), Bd. 4 aus *Theoretical and Computational Chemistry*, S. 391, Elsevier Science, Amsterdam 1996.
- [305] S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Comp. Phys. Comm.* **118** (1999) 119.
-

- [306] C. Van Caillie, R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **308** (1999) 249.
- [307] C. Van Caillie, R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **317** (2000) 159.
- [308] Æ. Frisch, M. J. Frisch, *GAUSSIAN 98 User's Reference*, Gaussian Inc., Pittsburgh, Pennsylvania 1998.
- [309] B. O. Roos, in *Methods in Computational Molecular Physics* (Hrsg. G. H. F. Diercksen, S. Wilson), S. 161, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1983.
- [310] N. Yamamoto, T. Vreven, M. A. Robb, M. J. Frisch, H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* **250** (1996) 373.
- [311] S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **259** (1996) 128.
- [312] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 5483.
- [313] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 1218.
- [314] K. Andersson, Doktorarbeit, Universität Lund 1992.
- [315] B. O. Roos, *Acc. Chem. Res.* **32** (1999) 137.
- [316] A. L. Sobolewski, persönliche Mitteilungen.
- [317] W. Domcke, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Vorlesungsskript, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1997.
- [318] W. Domcke, *Methoden der Quantenchemie*, Vorlesungsskript, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1998.
- [319] J. Almlöf, R. Ahlrichs, in *European Summerschool in Quantum Chemistry* (Hrsg. B. O. Roos, P.-O. Widmark), Bd. 1, S. 183, Universität Lund, Lund 1999.
- [320] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79** (1926) 361.
- [321] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79** (1926) 490.
- [322] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **80** (1926) 437.
- [323] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **81** (1926) 109.
- [324] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84** (1927) 457.
- [325] W. Pauli, *Z. Phys.* **31** (1925) 765.
- [326] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34** (1929) 1293.
- [327] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **38** (1931) 1109.

- [328] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **36** (1930) 1121.
- [329] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36** (1930) 57.
- [330] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. A* **200** (1950) 542.
- [331] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 2257.
- [332] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **28** (1973) 213.
- [333] P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **77** (1990) 291.
- [334] D. R. Hartree, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **24** (1928) 89.
- [335] D. R. Hartree, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **24** (1928) 111.
- [336] V. Fock, *Z. Phys.* **61** (1930) 126.
- [337] T. A. Koopmans, *Physica* **1** (1933) 104.
- [338] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951) 69.
- [339] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. A* **205** (1951) 541.
- [340] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** (1934) 618.
- [341] T. H. Dunning, Jr., K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 4761.
- [342] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Bd. 16 aus *International Series of Monographs on Chemistry*, Oxford University Press, New York 1994.
- [343] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12974.
- [344] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2000.
- [345] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
- [346] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
- [347] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81** (1951) 385.
- [348] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.
- [349] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.
- [350] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
- [351] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8822.

- [352] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- [353] P. E. M. Siegbahn, J. Almlöf, A. Heiberg, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 2384.
- [354] B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48** (1980) 157.
- [355] B. O. Roos, *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.* **14** (1980) 175.
- [356] L. Serrano-Andrés, N. W. Moriarty, *MOLCAS Version 4.0 Tutorials and Examples*, Universität Lund, Schweden 1997.
- [357] K. Andersson, *Theor. Chim. Acta* **91** (1995) 31.
- [358] K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlström, V. Kellö, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, J. Noga, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, P. E. M. Siegbahn, M. Urban, P.-O. Widmark, *MOLCAS Version 3*, Universität Lund, Schweden 1994.
- [359] K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, P.-O. Widmark, *MOLCAS Version 4.0*, Universität Lund, Schweden 1997.
- [360] K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, P.-O. Widmark, *MOLCAS Version 4.1*, Universität Lund, Schweden 1997.
- [361] Universität Lund, Schweden, *MOLCAS Version 4.0 User's Guide* 1997.
- [362] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülscher, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, V. Molina, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **388** (1996) 257.
- [363] P.-Å. Malmqvist, *Int. J. Quantum Chem.* **30** (1986) 479.
- [364] P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **155** (1989) 189.
- [365] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *GAUSSIAN 94 (Revisionen B.3 und D.4)*, Gaussian Inc., Pittsburgh, Pennsylvania 1995.

-
- [366] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, GAUSSIAN 98 (*Revisionen A.4 und A.7*), Gaussian Inc., Pittsburgh, Pennsylvania 1998.
- [367] H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* **3** (1982) 214.
- [368] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.* **17** (1996) 49.
- [369] H. B. Schlegel, *Adv. Chem. Phys.* **69** (1987) 249.
- [370] H. B. Schlegel, in *Modern Electronic Structure Theory (Part I)* (Hrsg. D. R. Yarkony), Bd. 2 aus *Advanced Series in Physical Chemistry*, S. 459, World Scientific, Singapur 1995.
- [371] J. D. Head, M. C. Zerner, *Adv. Quantum Chem.* **20** (1989) 239.
- [372] T. Helgaker, in *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Hrsg. P. von Ragué Schleyer), John Wiley & Sons, Chichester 1998.
- [373] A. Banerjee, N. Adams, J. Simons, R. Shepard, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 52.
- [374] C. G. Broyden, *J. Inst. Math. Appl.* **6** (1970) 76.
- [375] R. Fletcher, *Comp. J.* **13** (1970) 317.
- [376] D. Goldfarb, *Math. Comp.* **24** (1970) 23.
- [377] D. F. Shanno, *Math. Comp.* **24** (1970) 647.
- [378] H. B. Schlegel, *Theor. Chim. Acta* **66** (1984) 33.
- [379] M. A. Collins, *Adv. Chem. Phys.* **93** (1996) 389.
- [380] J. W. Ochterski, *Vibrational Analysis in GAUSSIAN*, Gaussian Inc., Pittsburgh 1999.
- [381] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, Mineola 1980.
- [382] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie: Von den Grundlagen zur Forschung*, Bd. 1, 2. Aufl., Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main & Verlag Sauerländer, Aarau 1992.

- [383] S. F. A. Kettle, *Symmetrie und Struktur: Eine Einführung in die Gruppentheorie*, B. G. Teubner, Stuttgart 1994.
- [384] P. R. Taylor, in *European Summerschool in Quantum Chemistry* (Hrsg. B. O. Roos, P.-O. Widmark), Bd. 1, S. 93, Universität Lund, Lund 1999.
- [385] B. O. Roos, M. Fülcher, P.-Å. Malmqvist, M. Merchán, L. Serrano-Andrés, in *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy* (Hrsg. S. R. Langhoff), S. 357, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1995.
- [386] J. Cioslowski, A. P. Scott, L. Radom, *Mol. Phys.* **91** (1997) 413.
- [387] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comp.-Aided Mol. Design* **14** (2000) 123.
- [388] C. de Graaf, persönliche Mitteilungen.
- [389] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256** (1996) 454.
- [390] K. B. Wiberg, R. E. Stratmann, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* (1998) 60.
- [391] C.-P. Hsu, S. Hirata, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 451.
- [392] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von Ragué Schleyer, *J. Comp. Chem.* **4** (1983) 294.
- [393] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 650.
- [394] A. Zschunke, *Molekülstruktur: Form, Dynamik, Funktion*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1993.
- [395] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Organische Stereochemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 1998.
- [396] M. S. Newman, *J. Chem. Educ.* **32** (1955) 344.
- [397] R. A. Weersink, S. C. Wallace, R. D. Gordon, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 9530.
- [398] L. Goodman, T. Kundu, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 2770.
- [399] L. H. Spangler, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48** (1997) 481.
- [400] J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* **288** (1998) 299.
- [401] J. Olsen, M. P. Fülcher, *Chem. Phys. Lett.* **326** (2000) 225.
- [402] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* **94** (1994) 2027.
- [403] C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2161.

- [404] M. Born, *Z. Phys.* **1** (1920) 45.
- [405] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **2** (1934) 351.
- [406] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 1486.
- [407] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Bd. 32 aus *International Series of Monographs on Chemistry*, Oxford University Press, Oxford 1996.
- [408] G. Jansen, *Intermolekulare Wechselwirkungen*, Vorlesungsskript, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2000.
- [409] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **321** (2000) 479.
- [410] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **329** (2000) 130.
- [411] I. Frank, S. Grimme, M. von Arnim, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **199** (1995) 145.
- [412] M. Krauss, S. P. Webb, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 5771.
- [413] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford 1989.
- [414] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel, K. Heinzinger, *Molekulardynamik: Grundlagen und Anwendungen*, Vieweg-Verlag, Braunschweig 1995.
- [415] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic Press, San Diego 1996.
- [416] K. Coutinho, S. Canuto, M. C. Zerner, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 9874.
- [417] P. Ilich, C. Haydock, F. G. Prendergast, *Chem. Phys. Lett.* **158** (1989) 129.
- [418] J. T. Blair, K. Krogh-Jespersen, R. M. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 6948.
- [419] P. L. Muiño, P. R. Callis, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 4093.
- [420] A. Warshel, M. Levitt, *J. Mol. Biol.* **103** (1976) 227.
- [421] U. C. Singh, P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **7** (1986) 718.
- [422] M. J. Field, P. A. Bash, M. Karplus, *J. Comp. Chem.* **11** (1990) 700.
- [423] J. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 9324.
- [424] J. Gao, K. Byun, *Theor. Chem. Acc.* **96** (1997) 151.
- [425] A. H. de Vries, P. T. van Duijnen, *Int. J. Quantum Chem.* **57** (1996) 1067.
- [426] F. C. Grozema, P. T. van Duijnen, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 7984.

- [427] V. Luzhkov, A. Warshel, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 4491.
- [428] M. A. Thompson, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 14492.
- [429] A. Broo, G. Pearl, M. C. Zerner, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 2478.
- [430] M. L. Sánchez, M. E. Martín, M. A. Aguilar, F. J. Olivares del Valle, *Chem. Phys. Lett.* **310** (1999) 195.
- [431] M. E. Martín, M. L. Sánchez, F. J. Olivares del Valle, M. A. Aguilar, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 6308.
- [432] C. D. Berweger, W. F. van Gunsteren, F. Müller-Plathe, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 8773.
- [433] C. D. Berweger, W. F. van Gunsteren, F. Müller-Plathe, *Angew. Chem.* **111** (1999) 2771.
- [434] C. D. Berweger, W. F. van Gunsteren, F. Müller-Plathe, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 8987.
- [435] J. Lobaugh, P. J. Rossky, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 9432.
- [436] J. Lobaugh, P. J. Rossky, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 899.
- [437] J. Chandrasekhar, S. F. Smith, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 154.
- [438] J. Chandrasekhar, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2974.
- [439] W. L. Jorgensen, *Adv. Chem. Phys.* **70** (1988) 469.
- [440] R. M. Levy, D. B. Kitchen, J. T. Blair, K. Krogh-Jespersen, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 4470.
- [441] S. E. DeBolt, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 7515.
- [442] H. Fukunaga, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 59.
- [443] J. Zeng, N. S. Hush, J. R. Reimers, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 9561.
- [444] S. R. Mente, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 7704.
- [445] M. J. Smith, K. Krogh-Jespersen, R. M. Levy, *Chem. Phys.* **171** (1993) 97.
- [446] M. Maroncelli, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 5044.
- [447] T. Yamaguchi, Y. Kimura, N. Hirota, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 4169.
- [448] V. Tran, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 5570.

- [449] D. Aherne, V. Tran, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 5382.
- [450] J. S. Bader, D. Chandler, *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 501.
- [451] T. Fonseca, B. M. Ladanyi, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 2116.
- [452] E. A. Carter, J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 5961.
- [453] B. B. Smith, A. Staib, J. T. Hynes, *Chem. Phys.* **176** (1993) 521.
- [454] B. D. Bursulaya, D. A. Zichi, H. J. Kim, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 10069.
- [455] I. Benjamin, *Chem. Phys. Lett.* **287** (1998) 480.
- [456] K. Ando, S. Kato, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 5966.
- [457] K. Ando, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 4585.
- [458] R. Brown, R. Middelhoek, M. Glasbeek, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 3616.
- [459] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2. Aufl., Academic Press, London 1986.
- [460] J. N. Murrell, A. D. Jenkins, *Properties of Liquids and Solutions*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Chichester 1994.
- [461] S. Ten-no, F. Hirata, S. Kato, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 7443.
- [462] K. Naka, A. Morita, S. Kato, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 481.
- [463] T. Ishida, F. Hirata, S. Kato, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 11423.
- [464] T. Ishida, P. J. Rossky, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 558.
- [465] MDMPOL *Version 1.1 Programmdokumentation*.
- [466] *Ermittlung der Struktur von Flüssigkeiten durch Molekulardynamische Simulation (MD)*, Praktikumsskript, Universität Dortmund 1994.
- [467] T. R. Forester, W. Smith, *The DL_POLY_2 User Manual*, CCLRC, Daresbury Laboratorium, England 1998.
- [468] J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. A* **106** (1924) 463.
- [469] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 1833.
- [470] S. R. Cox, D. E. Williams, *J. Comp. Chem.* **2** (1981) 304.
- [471] L. E. Chirlian, M. M. Francl, *J. Comp. Chem.* **8** (1987) 894.

- [472] U. C. Singh, P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **5** (1984) 129.
- [473] C. M. Breneman, K. B. Wiberg, *J. Comp. Chem.* **11** (1990) 361.
- [474] M. Masamura, *Struct. Chem.* **11** (2000) 41.
- [475] A. Staib, *Statistische und numerische Datenanalyse*, Vorlesungsskript, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2000.
- [476] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 926.
- [477] W. L. Jorgensen, J. D. Madura, C. J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6638.
- [478] W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 1276.
- [479] W. L. Jorgensen, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1657.
- [480] W. L. Jorgensen, J. M. Briggs, *Mol. Phys.* **63** (1988) 547.
- [481] W. L. Jorgensen, J. M. Briggs, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4190.
- [482] W. L. Jorgensen, J. M. Briggs, M. L. Contreras, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 1683.
- [483] W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 4768.
- [484] J. Pranata, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 2810.
- [485] W. L. Jorgensen, T. B. Nguyen, *J. Comp. Chem.* **14** (1993) 195.
- [486] W. L. Jorgensen, E. R. Laird, T. B. Nguyen, J. Tirado-Rives, *J. Comp. Chem.* **14** (1993) 206.
- [487] W. Smith, D. Fincham, MDMPOL *Version 1.1*, CCP5 Programmbibliothek, Daresbury Laboratorium, England 1982.
- [488] T. R. Forester, W. Smith, DL_POLY *Version 2.11 (Patchlevel 21)*, CCLRC, Daresbury Laboratorium, England 1998.
- [489] P. Ewald, *Ann. Phys.* **64** (1921) 253.
- [490] M. Neumann, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 5663.
- [491] W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1020.
- [492] R. W. Hockney, *Meth. Comp. Phys.* **9** (1970) 136.
- [493] D. Fincham, *Information Quaterly — CCP5* **2** (1981) 6.
- [494] D. Fincham, *Mol. Sim.* **8** (1992) 165.

- [495] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, H. J. C. Berendsen, *J. Comp. Phys.* **23** (1977) 327.
- [496] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 3684.
- [497] S. Nosé, *Mol. Phys.* **52** (1984) 255.
- [498] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31** (1985) 1695.
- [499] S. Melchionna, G. Ciccotti, B. L. Holian, *Mol. Phys.* **78** (1993) 533.
- [500] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159** (1967) 98.
- [501] J. S. Bader, B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 1293.
- [502] J. S. Bader, C. M. Cortis, B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 2372.
- [503] T. Williams, C. Kelley, R. Lang, D. Kotz, J. Campbell, G. Elber, *GNUPLOT Version 3.7*, 1999.
- [504] H. A. Carlson, T. B. Nguyen, M. Orozco, W. L. Jorgensen, *J. Comp. Chem.* **14** (1993) 1240.
- [505] X. Shi, L. S. Bartel, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 5667.
- [506] D. M. F. Edwards, P. M. Madden, I. R. McDonald, *Mol. Phys.* **51** (1984) 1141.
- [507] M. Diraison, P. Millie, S. Pommeret, T. Gustavsson, J.-C. Mialocq, *Chem. Phys. Lett.* **282** (1998) 152.
- [508] R. M. Lynden-Bell, J. C. Rasaiah, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 1981.
- [509] N. T. Southall, K. A. Dill, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 1326.
- [510] R. D. Mountain, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 3921.
- [511] H. J. Böhm, I. R. McDonald, P. A. Madden, *Mol. Phys.* **49** (1983) 347.
- [512] E. M. Cabaleiro-Lago, M. A. Ríos, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 8327.
- [513] E. M. Cabaleiro-Lago, M. A. Ríos, *Mol. Phys.* **96** (1999) 309.
- [514] X. Grabuleda, C. Jaime, P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **21** (2000) 901.
- [515] A. Staib, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 4554.
- [516] A. Staib, persönliche Mitteilungen.
- [517] M. Swart, RANGENCONF, Universität Groningen, Niederlande 1999.

- [518] B. M. Ladanyi, M. S. Skaf, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44** (1993) 335.
- [519] B. Balzer, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2000.
- [520] P. J. Mitchell, D. Fincham, *J. Phys.: Condens. Matter* **5** (1993) 1031.
- [521] I. Benjamin, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 2459.
- [522] L. G. Arnaut, S. J. Formosinho, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **75** (1993) 1.
- [523] S. J. Formosinho, L. G. Arnaut, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **75** (1993) 21.
- [524] S. M. Ormson, R. G. Brown, *Prog. React. Kinet.* **19** (1994) 45.
- [525] D. Le Gourrierec, S. M. Ormson, R. G. Brown, *Prog. React. Kinet.* **19** (1994) 211.
- [526] A. Douhal, F. Lahmani, A. H. Zewail, *Chem. Phys.* **207** (1996) 477.
- [527] A. L. Sobolewski, W. Domcke, in *The Reaction Path in Chemistry: Current Approaches and Perspectives* (Hrsg. D. Heidrich), S. 257, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1995.
- [528] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 4494.
- [529] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 3065.
- [530] R. D. Brown, J. E. Boggs, R. Hilderbrandt, K. Lim, I. M. Mills, E. Nikitin, M. H. Palmer, *Pure Appl. Chem.* **68** (1996) 387.
- [531] K. K. Irikura, in *Computational Thermochemistry: Prediction and Estimation of Molecular Thermodynamics* (Hrsg. K. K. Irikura, D. J. Frurip), Bd. 677 aus *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington 1998.

B Veröffentlichungen

B.1 Artikel in Fachzeitschriften

1. A. L. Sobolewski, W. Sudholt, W. Domcke, „Ab initio investigation of reaction pathways for intramolecular charge transfer in dimethylanilino derivatives“, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 2716–2722.
2. W. Sudholt, A. L. Sobolewski, W. Domcke, „Ab initio study of amino group twisting and wagging reaction paths in the intramolecular charge transfer of 4-(N,N-dimethylamino)benzotrile“, *Chem. Phys.* **240** (1999) 9–18.
3. W. Sudholt, A. Staib, A. L. Sobolewski, W. Domcke, „Molecular-dynamics simulations of solvent effects in the intramolecular charge transfer of 4-(N,N-dimethylamino)benzotrile“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 4341–4353.

B.2 Konferenzbeiträge

1. W. Sudholt, A. L. Sobolewski, W. Domcke, „Ab initio study of intramolecular charge transfer in dimethylanilino derivatives“, in *33. Symposium für Theoretische Chemie*, Poster P52, Walberberg 21.–25.09.1997.
2. W. Sudholt, A. L. Sobolewski, W. Domcke, „Ab initio study of reaction pathways for intramolecular charge transfer in 4-(N,N-dimethylamino)benzotrile“, in *34. Symposium für Theoretische Chemie*, Poster P140, Gwatt 20.–24.09.1998.
3. W. Sudholt, A. Staib, A. L. Sobolewski, W. Domcke, „Molecular dynamics simulations of solvent effects in the intramolecular charge transfer of 4-(N,N-dimethylamino)benzotrile“, in *Femtochemistry IV: Book of Abstracts*, S. 327–330, Leuven 18.–22.07.1999.
4. W. Sudholt, A. L. Sobolewski, A. Staib, W. Domcke, „Ab initio calculations and molecular dynamics simulations of intramolecular charge transfer in 4-(N,N-dimethylamino)benzotrile“, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry: Poster Presentations* (Hrsg. J. Grotendorst), Bd. 2 aus *NIC Series*, S. 43, John von Neumann Institute for Computing, Jülich 21.–25.02.2000.
5. W. Sudholt, A. Staib, A. L. Sobolewski, W. Domcke, „Molecular dynamics simulations of the twisting dynamics in the photoinduced intramolecular charge transfer of

4-(N,N-dimethylamino)benzonitrile“, in *Quantum Simulations in Industry: QM/MM and Catalysis*, Poster P18, Mülheim an der Ruhr 25.–27.09.2000.

B.3 Vorträge

1. „Ab initio Berechnungen und Molekular-dynamik-Simulationen zum intramolekularen Ladungstransfer in 4-(N,N-Dimethylamino)benzol-Derivaten“, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 15.04.1999.
2. „Ab initio calculations and molecular dynamics simulations of intramolecular charge transfer in dimethylaminobenzonitrile“, Polnische Akademie der Wissenschaften, Warschau 10.06.1999.
3. „Ab initio-Berechnungen und Molekular-dynamik-Simulationen zum intramolekularen Ladungstransfer“, Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin 22.11.1999 und Freie Universität Berlin 23.11.1999.
4. „Ab initio-Berechnungen und Molekular-dynamik-Simulationen zum photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer in 4-(N,N-Dimethylamino)benzonitril“, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 16.12.1999.
5. „The photoinduced intramolecular charge transfer of 4-(N,N-dimethylamino)benzonitrile — A theoretical approach“, Technische Universität München 31.01.2001.

B.4 In Vorbereitung

1. A. Parusel, W. Rettig, W. Sudholt, J. Dreyer, „Quantenmechanische Berechnung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren größerer organischer Systeme“, in *100. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, Stuttgart 24.–26.05.2001 (Vortrag, präsentiert von Andreas B. J. Parusel).
2. A. B. J. Parusel, W. Rettig, W. Sudholt, „A comparative theoretical study on DMABN: Significance of excited state optimized geometries and direct comparison of methodologies“ (Artikel, eingereicht bei *J. Am. Chem. Soc.*).
3. W. Sudholt, A. Staib, W. Domcke, „The photoinduced intramolecular charge transfer of 4-(N,N-dimethylamino)benzonitrile: Molecular dynamics simulations of the twisting dynamics in acetonitrile“ (Arbeitstitel, Artikel).
4. W. Sudholt, W. Domcke, „A comparison of quantum chemical methods for the twisted intramolecular charge transfer of 4-aminobenzonitriles“ (Arbeitstitel, Artikel).
5. W. Sudholt, „Extensions to the DL_POLY_2 reference manual“ (Arbeitstitel, Dokumentation).

C Anmerkungen

C.1 Computer

Die in der vorliegenden Arbeit präsentierten Rechnungen mit den Programmen MOLCAS 3, 4.0 bzw. 4.1, MDMPOL 1.1 und DL_POLY 2.11 sowie ein Teil der Rechnungen mit GAUSSIAN 94 wurden auf den Digital bzw. Compaq Alpha-Workstations des Instituts für Theoretische Chemie, der Rest der Rechnungen mit GAUSSIAN 94 und alle Rechnungen mit GAUSSIAN 98 auf dem Silicon Graphics Origin 2000-Parallelrechner des Universitätsrechenzentrums der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

C.2 Abkürzungen

Soweit möglich sind alle Abkürzungen im Text erklärt. Für einige geläufige Akronyme der Quantenchemie, z. B. bei der Benennung von Methoden und Basissätzen in Tabellen, wurde aus Platzgründen auf eine Erläuterung verzichtet; eine Auflistung der Bedeutungen findet sich z. B. in Ref. 530, 531.

C.3 Einheiten

In der vorliegenden Arbeit werden neben atomaren auch andere, nicht *Système International d'unités* (SI)-konforme Einheiten wie Elektronenvolt, Ångström und Debye verwendet. Diese sind von ihren Größenordnungen her leichter zu handhaben und erlauben den schnellen Vergleich mit anderen Veröffentlichungen auf dem behandelten Gebiet, wo sie der übliche Standard sind. Die Umrechnung der Einheiten aus den Programmoutputs geschah mit Hilfe der Tabellen in Ref. 60, 308.

D Danksagung

Ohne die folgenden Personen und Institutionen wäre die vorliegende Arbeit nicht möglich gewesen:

Prof. Dr. Wolfgang Domcke betreute und koordinierte meine Forschungen, was besonders über die Distanz zwischen München und Düsseldorf in den letzten eineinhalb Jahren nicht immer einfach war. Durch seine Anregung und Unterstützung von Veröffentlichungen, Konferenzbesuchen, Vortragsreisen und Stipendienanträgen führte er mich in die Welt der Wissenschaft ein und förderte mich sehr. Er sagte zu meinen Vorschlägen offen seine Meinung und geleitete mich damit häufig wieder auf den richtigen Weg. Vor allem aber glaubte er die ganze Zeit an mich und meine Arbeit, was mir viel Mut machte.

Prof. Dr. Andrzej L. Sobolewski weihte mich in die Geheimnisse von *ab initio*-Rechnungen elektronisch angeregter Zustände und von MOLCAS-Inputfiles ein. In Diskussionen mit ihm lernte ich viel über die behandelten Systeme. Für diese Arbeit stellte er mir eine Reihe seiner Daten zur Verfügung. Ein Kurzaufenthalt bei ihm in Warschau ermöglichte mir die Präsentation meiner Ergebnisse vor den Begründern des TICT-Modells.

Priv.-Doz. Dr. Arnulf Staib regte die MD-Simulationen von DMABN in Lösung an und ebnete mir den Weg in dieses faszinierende Forschungsgebiet. Für meine Fragen war er immer zugänglich und stand mir — egal in welcher Situation — mit Rat und Tat zur Seite. Bei seinen Aufenthalten in Düsseldorf räumte er mir häufig einen Teil seiner Zeit ein. Sein stetes Interesse an meiner Arbeit, selbst nachdem er sich bei Roche in Mannheim neuen Aufgaben widmete, freute mich sehr und sorgte dafür, daß ich auch in der Endphase noch am Ball blieb.

Prof. Dr. Karl Kleinermanns und Prof. Dr. Rainer Weinkauff übernahmen kurzentschlossen und unter engen Zeitvorgaben die Berichterstattung über diese Arbeit. Dank ihrer Schirmherrschaft erhalte ich die Möglichkeit, in Düsseldorf zu promovieren. Prof. Dr. Jörn Manz erklärte sich bereit, die Arbeit als auswärtiger Gutachter zu beurteilen. Seine Anregung zu einem Besuch in Berlin ermöglichte mir den Gedankenaustausch mit einer Reihe von Wissenschaftlern, die in Deutschland auf dem Gebiet der dualen Fluoreszenz arbeiten.

Prof. Dr. Wolfgang Rettig in Berlin und Dr. Andreas B. J. Parusel in Wien erstellten zusammen mit mir einen großangelegten Methodenvergleich für den photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer in DMABN. Der Austausch mit ihnen eröffnete mir neue Sichtweisen auf das Problem, auch wenn ich mich zuletzt aus Zeitgründen nicht mehr so intensiv beteiligen konnte. Leider hätten die gemeinsam erarbeiteten Ergebnisse den Rahmen dieser Arbeit gesprengt.

Dr. Coen de Graaf und Marcel Swart stellten mir freundlicherweise ihre Programmcodes zur Verfügung. Den Mitgliedern der *computational chemistry list* (CCL)-Mailingliste verdanke ich viele Anregungen und zahlreiche Antworten auf meine Fragen.

Dr. Paola Cattaneo, Dr. Bojana Ostojic und Birgit Balzer teilten sich mit mir über Monate ein Büro und sorgten für eine angenehme Arbeitsatmosphäre. Volker Schmid hatte immer Zeit für ein aufbauendes Gespräch oder um meinen Rechner wieder zum Laufen zu bringen. Brigitte Graßhoff und Karin Schuck erleichterten mir das Einleben in Düsseldorf und standen mir mit aufmunternden Worten bei. Dr. Thomas Schönherr bemühte sich an der Universität wie im Tischtennisverein sehr um mich. Priv.-Doz. Dr. Reinhold F. Fink unterstützte mich beim Endspurt und half, letzte Fehler aus dem Text zu eliminieren. Alle weiteren jetzigen und ehemaligen Leiter und Mitarbeiter des Instituts für Theoretische Chemie trugen in vielen Kleinigkeiten zu dieser Arbeit bei.

Mein Ehemann Frank Sudholt durchlebte mit mir zusammen alle Höhen und Tiefen einer Promotion und bewahrte dabei immer einen kühlen Kopf. Er hatte Verständnis für die wenige Zeit, die ich für ihn übrig hatte, und half mir bei vielen großen und kleinen Entscheidungen sowie nicht zuletzt beim Eintippen der Literatur. Meine Eltern Karl-Heinz und Ilse Sudholt finanzierten mein Studium und ermöglichten so letztendlich erst diese Arbeit. In Krisenzeiten standen sie mir immer mit einem offenen Ohr und einem Zimmer in Hamm bei.

Der Fonds der Chemischen Industrie förderte mich von Januar 1998 bis Dezember 1999 durch ein Kekulé-Stipendium. Das Institut für Theoretische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf überließ mir von April bis Dezember 1997, Januar bis Dezember 2000 und März bis April 2001 eine wissenschaftliche Angestelltenstelle und finanzierte zahlreiche Konferenzaufenthalte. Dafür wurden teilweise Gelder der Deutschen Forschungsgemeinschaft verwendet.

Vielen Dank!