

Kapitel 1

Einleitung

Bei zahlreichen Reaktionen in Natur und technischen Anwendungen ist Ladungstransfer von entscheidender Bedeutung. Der Sehsprozeß, die Photographie und der primäre Prozeß der Photosynthese laufen nach einer photoinduzierten elektronischen Anregung ab, und führen zu einer Informationsübertragung durch einen Nervenimpuls, die Abscheidung von elementarem Silber oder der Umwandlung von Sonnenlicht in chemisch gespeicherte Energie.

Durch die Marcus-Theorie [1, 2] wurde ein theoretischer Zugang zu diesem Gebiet erschlossen, der zusammen mit weiteren Theorien eine quantitative Beschreibung der Kinetik und Energetik dieser Prozesse erlaubt, vor allem bei sogenannten schwach koppelnden Elektronentransfersystemen [3].

Die Grundlagen für eine theoretische Analyse und Beschreibung der Prozesse wurden mit der Entwicklung der Quantenmechanik [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10] schon früh gelegt. Die Komplexität dieser Systeme entzieht sich aber einer vollständig analytischen Beschreibung, so dass zur Lösung der Gleichungssysteme auf numerische Verfahren zurückgegriffen werden muß. Durch die rasante Entwicklung der Computertechnologie in den letzten Jahren ist es möglich geworden, immer größere Systeme [11] mit der erforderlichen Genauigkeit zu beschreiben [12], die einem quantitativen Vergleich mit dem Experiment stand hält.

Für die Teilchenzahlen, die über mit der Quantenmechanik behandelbare Systeme hinausgeht, wie z.B. Proteine, oder bei denen keine Quanteneffekte zu berücksichtigen sind, wird eine klassische Beschreibung der Mechanik benutzt, die bis auf die Newtonschen Bewegungsgleichungen zurück geht.

Auf der experimentellen Seite bietet die 1980 von Zewail [13, 14] eingeführte Un-

tersuchung mit ultrakurzen Laserpulsen, die er seit dem zur Femtochemie weiterentwickelt [15], die Möglichkeit, die Reaktion auf der Femtosekundenzeitskala zu verfolgen.

Während die Berechnung der oben exemplarisch genannten Systeme wegen ihrer Größe noch eine Herausforderung für die Zukunft bietet, lassen sich die zugrundeliegenden Mechanismen auch an kleineren, heute mit dem Computer modellierbaren Molekülen erforschen. Ein experimenteller Zugang zur Erforschung von Elektronentransfermechanismen ist das Auftreten von zwei Fluoreszenzbanden in polarer Lösung, der sogenannten dualen Fluoreszenz [16], deren normale Bande einen direkten Blick auf einen Ladungstransferzustand ermöglicht. In dieser Arbeit soll ein Modellsystem für eine Elektronentransferreaktion untersucht werden, das exemplarisch für eine Gruppe von Molekülen steht [17], bei denen Elektronendonator und Elektronenakzeptor durch eine Einfachbindung verbunden sind, um die eine intramolekulare Rotation möglich ist. Die Reaktionskoordinate ist die Torsion zwischen Donor und Akzeptor, so dass dieser Ansatz "twisted intramolecular charge transfer" (TICT) genannt wurde [18]. Insbesondere soll der Einfluß einer Lösungsumgebung auf diesen Prozeß untersucht werden. Dieser Einfluß kann unter statischen Gesichtspunkten als Dielektrikum in die ab initio Rechnungen eingehen, oder in der mikroskopischen Betrachtung mit Molekulardynamiksimulationen untersucht werden.

In Abschnitt 1.1 ist eine Übersicht über die bisher untersuchten Interpretationsansätze erstellt und das TICT-Modell näher beschrieben. Ein Ziel dieser Untersuchung ist die Auswahl eines Systems, an dem mit theoretischen Methoden ein Interpretationsansatz eindeutig bestätigt werden kann.

Kapitel 2 beschreibt die Auswahl des Modells unter Berücksichtigung und in Abgrenzung zu den im folgenden Abschnitt vorgestellten Modellen.

In die Theorie der *ab initio* Methoden wird in Kapitel 3, so weit für das Verständnis der Arbeit nötig ist, eingeführt. Angefangen mit der Bestimmung der Geometrie des Grundzustands und erweitert um die Untersuchung der angeregten Zustände werden Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 4 vorgestellt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

Die Schwingungseigenfunktionen der Torsionschwingung werden in Kapitel 5 vorgestellt und die daraus berechneten Spektren werden mit dem Experiment verglichen. Kapitel 5.1 führt in die dazu nötige Theorie ein. Die für die Arbeit nötige Theorie der Molekulardynamik wird in Kapitel 6 vorgestellt, insbesondere auch der Umgang mit Zwangsbedingungen. Die Ergebnisse der Molekulardynamiksimulationen werden in Kapitel 7 vorgestellt und diskutiert. In der Zusammenfassung werden die Teilergebnisse der einzelnen Abschnitte untereinander und mit dem Experiment

verglichen.

1.1 Erklärungsansätze für die duale Fluoreszenz

1.1.1 Der experimentelle Befund

Mit der Entdeckung der dualen Fluoreszenz des p-Cyano-N.N.-Dimethylanilins (DM-ABN) durch Lippert et. al. [16, 19] begann eine intensive Erforschung von Elektronentransfersystemen, in deren Verlauf auch Mechanismen von Excimer-, Exciplex- und Protonentransfersystemen aufgeklärt wurden.

Diese anomale Fluoreszenz, die von der Polarität des Lösungsmittels abhängt und die bei isolierten Molekülen und in unpolaren Lösungsmitteln nicht auftritt, wurde seitdem bei vielen verschiedenen Verbindungen als rotverschobene zweite Emissionsbande beobachtet. Gemeinsam ist diesen Systemen die Verknüpfung einer Donor- und einer Akzeptorhälfte über eine Einfachbindung und ein hoher Grad an Ladungstrennung in einem der angeregten Zustände. Damit stehen diese Verbindungen als Modellsysteme für die Untersuchung von Elektronentransferreaktionen zur Verfügung, die zu einem besseren Verständnis z.B. des Primärprozesses der Photosynthese und dem ersten Schritt des Sehprozesses führen [20].

Die Nomenklatur, die zur Bezeichnung der auftretenden Banden genutzt wird, geht auf Lippert et. al. und Platt zurück [21]. Die normale, kurzwellige Emission wird nach Lippert mit F_B oder B Bande bezeichnet und bezieht sich auf den weniger polaren und lokal angeregten (locally excited LE) Zustand B^* oder in der Notation von Platt 1L_b . Die langwellige verschobene Fluoreszenzbande, die nach Lippert als F_A oder A Bande bezeichnet wird, wurde dem stärker polaren ladungstrennten (charge transfer CT) Zustand A^* oder nach Platt 1F_a zugeschrieben.

1.1.2 TICT und konkurrierende Ansätze

Zur Erklärung dieser Beobachtung sind in der Literatur immer wieder Ansätze vorgestellt worden, die hier dargestellt werden sollen.

- *Lösungsmittelinduzierte Inversion*
Den Anfang bildet Lipperts ursprüngliches Modell, welches die lösungsmittelinduzierte Inversion zweier energetisch tiefliegender Singulettzustände als Ursache für die duale Fluoreszenz angibt [16].
- *Excimerbildung*
Die Bildung von Excimeren als Ursache wurde von Khalil et. al. [22, 23] vorgeschlagen, nachdem ein Grundzustandsdimer in verschiedenen Lösungsmitteln gefunden wurde. Die normale Fluoreszenz wurde dem Dimer zugeordnet, während die rotverschobene Emissionsbande dem Excimer zugeordnet wurde. Dieser Reaktionsmechanismus wurde von Nakashima und Mataga durch Konzentrationsmessungen ausgeschlossen [24], da sich keine Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Verdünnung zeigen ließ.
- *Verdrillung (TICT)*
Durch die Ergebnisse von Messungen an sterisch gehinderten Derivaten des DMABN und solchen, die an der Dimethylaminogruppe eine Verbrückung zum Phenylkern aufweisen, wurde von Grabowski et. al. ein Mechanismus vorgeschlagen, der sich weitgehend durchgesetzt hat [18]. Der Erklärung der dualen Fluoreszenz mit diesem Mechanismus, der auf einer Torsion des Aminosubstituenten um die Einfachbindung beruht, ordnet der lokal angeregten, kurzwelligeren Emission eine mehr planare Geometrie zu, während für die langwelligere anomale Fluoreszenzbande eine eher senkrechte Konfiguration, bezogen auf die Anordnung von Substituenten und Ring, zugeordnet wird. Nach dem Übergang eines Elektrons in einer adiabatischen Photoreaktion wird ein ladungstrennender Zustand, der durch sein hohes Dipolmoment gekennzeichnet ist, auf zwei Arten energetisch stabilisiert. Die Torsion zwischen Amin und Benzotritylgruppe führt zu einer Entkopplung zwischen dem freien Elektronenpaar des Aminostickstoffs und dem elektronenziehenden π -System des Akzeptors. Das hohe Dipolmoment führt in Wechselwirkung mit einem polarem Lösungsmittel ebenfalls zu einer energetischen Stabilisierung. Kern der Theorie der verdrillten intramolekularen Ladungsverschiebung (twisted intramolecular charge transfer *TICT*) sind jedoch die unterschiedlichen Absorptions- und Fluoreszenzgeometrien und die Torsion als vermittelnde Reaktionskoordinate.
- *Protonentransfer*
In der zeitlichen Abfolge wurden dann nach Messung in Wasser und Alkoholen

von Kosower et. al. ein Protonentransfer nach Messungen an N-Methyl-2-(N-phenylamino)-6-naphthalensulfonat [25] vorgeschlagen, der jedoch durch Messungen in aprotischen Lösungsmitteln widerlegt wurde [26, 27]. Experimentell konnte eine deutliche duale Fluoreszenz in vielen protischen Lösungsmitteln gezeigt werden, was aber auch mit deren starker Polarität erklärt werden kann. In protischen Lösungsmitteln wurde jedoch eine Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute beobachtet, so dass der Protonentransfer einen möglichen Löschkanaal bildet und bei Untersuchungen in diesen Lösungsmitteln bei der Interpretation mit beachtet werden muß.

- *Exciplexbildung*

Eine weitere Hypothese über einen alternativen Mechanismus wurde von Chandross aufgestellt, bei dem eine Exciplexbildung zwischen DMABN und dem Lösungsmittel postuliert wird [28]. Dieses Modell ist Gegenstand fortgeführter Untersuchungen von Visser und Varma [29, 30]. Durch die experimentellen Untersuchungen in [31] wurde gezeigt, dass unter bestimmten Bedingungen diese Wechselwirkungen zu berücksichtigen sind, aber Messungen in unpolarisierbaren fluorierten Lösungsmitteln [32] und in superkritischen Lösungsmitteln [33] weisen darauf hin, dass diese Effekte nicht von entscheidender Bedeutung sein können.

- *Pseudo-Jahn-Teller-Effekt*

Das jüngste alternative Modell umfasst des sogenannten Pseudo-Jahn-Teller Effekt und wurde von Zachariasse et. al. zur Diskussion gestellt [34]. Dieser Ansatz basiert auf einer vibronischen Kopplung zwischen LE und CT Zustand. Diesen Mechanismus findet man in der Literatur als WICT (wagging).

Quantenchemische Rechnungen

Immer wieder wurden Anstrengungen unternommen, die experimentellen Ergebnisse und die postulierten Mechanismen durch quantenchemische Berechnungen zu fundieren. Die im Kapitel 3 dargelegte Theorie solcher Rechnungen hat durch die rasante Weiterentwicklung der Leistungsfähigkeit von Computern die Qualität erreicht, die zum Vergleich mit dem spektroskopischen Experiment für Moleküle der Größenordnung von DMABN nötig ist [12]. Die quantitative Aussagefähigkeit von

semiempirischen Berechnungen sowie der CI-Singles Methode ist zu gering. Parusel führte mit der DFT/MRCI Methode [35] eine Untersuchung durch [36]. Mit der CASPT2 Methode [37, 38] wurden von Serano-Andres et. al. der TICT Mechanismus [39] und von Sobolewski et. al. der WICT-Mechanismus [40] analysiert. Die theoretischen Untersuchungen der zweiten Gruppe führten hier zum Vorschlag eines Mechanismus, der die Rehybridisierung der Cyanogruppe beinhaltet, und daher RICT genannt wird [41]. Die Auslenkung der entsprechenden Gruppen mit den Winkeln α (RICT), θ (TICT) und ω (WICT) ist in Abbildung 2.1 dargestellt.