

Kapitel 4

Ergebnisse der *ab initio* Rechnungen

4.1 Die Gleichgewichtsgeometrie des elektronischen Grundzustands

Zur Bestimmung der molekularen Gleichgewichtsgeometrie wurde die elektronische Energie als Funktion der Kernkoordinaten mit verschiedenen Verfahren minimiert. Die Geometrieoptimierung des elektronischen Grundzustands erfolgte in mehreren Schritten. Zunächst wurde die Geometrie auf qualitativen Niveau mit einer HF-Rechnung mit einem minimalen Basissatz (STO3G) voroptimiert. Dabei kamen die Programmpakete GAUSSIAN 94 [71] für die HF- und MP2- sowie MOLCAS 4 [70] für die CASSCF-Methode unter Verwendung des Basissatzes ANO-L C,N[3s2p1d]/H[2s] [84] zum Einsatz. Dieser Basissatz ist in der zu GAUSSIAN passenden Form unter [85] erhältlich.

Einige Rechnungen wurden mit teilfixierten Geometrien durchgeführt, bei denen der Diederwinkel (θ) auf 0° für die coplanare und 90° für die senkrechte Konformation eingestellt wurde. Es wurde jeweils eine Planarität der Ringe bei den CASSCF-Rechnungen angenommen und entsprechende Fixierungen eingeführt, so dass Geometrien mit C_2 bzw. C_{2v} Symmetrie für 0° und 90° erhalten wurden. Die Geometrieparameter, die so erhalten wurden, sind in Abb. 4.1 dargestellt. Die stabilste berechnete Konformation hat eine verdrillte Form (vgl. Tab 4.1), in sehr guter

Tabelle 4.1: Berechnete absolute Energien (E_t) and Energiedifferenzen (E_r) für den Grundzustand von 1-Phenylpyrrol mit den π -CASSCF optimierten Geometrien. Der verwendete “active space“ umfaßt die 11 π -Valenzorbitale mit den 12 π -Valenzelektronen als aktive Elektronen.

Structure	CASSCF		CASPT2	
	E_t (au)	E_r (eV)	E_t (au)	E_r (eV)
<i>coplanar</i> (1^1A_1)	-438.543628	0.071	-439.831462	0.101
<i>verdrillt</i> (1^1A)	-438.546231	0.000	-439.835162	0.000
<i>senkrecht</i> (1^1A_1)	-438.544314	0.052	-439.832805	0.064

Übereinstimmung mit der neusten experimentellen Bestimmung [47]. Der berechnete Torsionswinkel der Gleichgewichtsgeometrie von 1-Phenylpyrrol beträgt 41.1° und ist dem für Biphenyl (44.3°) ähnlich, welches auch mit der CASSCF-Methode unter Berücksichtigung des π -System im aktiven Raum berechnet wurde [86]. Zu Vergleichszwecken wurde eine Møller-Plesset Störungsrechnung zweiter Ordnung [61] mit dem Standardbasissatz 6-31G durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.1 zusammengefaßt.

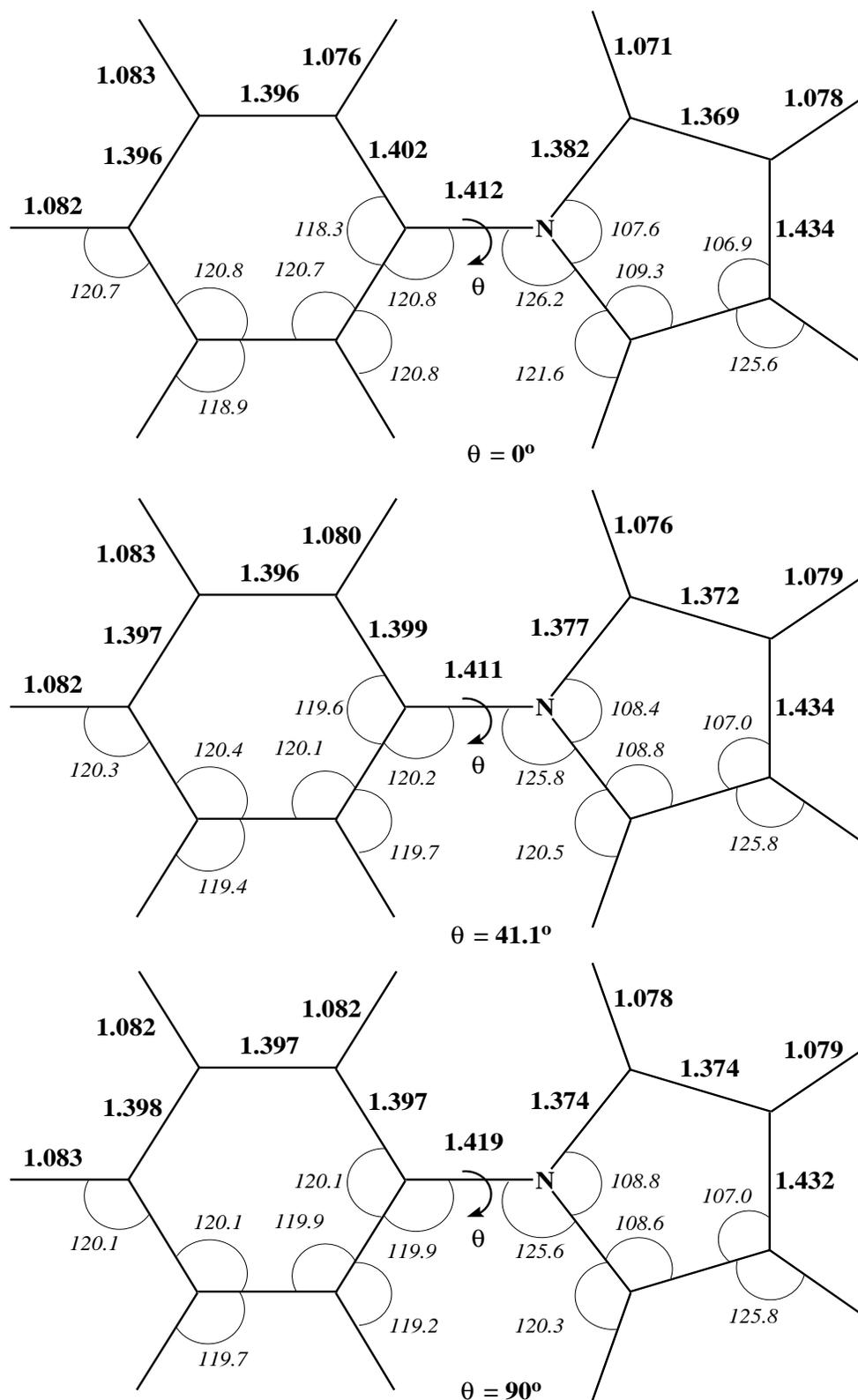


Abbildung 4.1: Auf dem π -CASSCF Niveau optimierte Geometrien des Grundzustands von PhPy. Der Dihedralwinkel zwischen der Phenyl- und der Pyrrolebene ist mit θ gekennzeichnet. Die coplanare Konformation entspricht $\theta = 0^\circ$ und die senkrechte Konformation $\theta = 90^\circ$. Die Bin-

Für die MP2-Rechnungen wurden keine Einschränkungen eingeführt. Zur Überprüfung, ob das globale Minimum der Potentialhyperfläche für die Kombination aus Basissatz und Methode gefunden wurde, ist die Berechnung der Schwingungsfrequenzen erforderlich. Am globalen Minimum müssen die Eigenwerte der Hesse-Matrix, die an einem stationären Punkt proportional zu den Quadraten der Schwingungsfrequenzen sind, alle positiv sein. Ist ein Eigenwert negativ, so handelt es sich bei dem gefundenen stationären Punkt um einen Übergangszustand (Sattelpunkt). Bei der Beschreibung großer Systeme, bei denen man an die Kapazitätsgrenzen der verfügbaren Rechner stößt, kann diese Information genutzt werden, um nach Analyse der Normalschwingungen die Symmetrie des Systems so zu reduzieren, dass eine Relaxation entlang der Schwingung mit einer imaginären Frequenz ermöglicht wird. Bei dem hier behandelten Problem war zum Zeitpunkt der Rechnung eine Berechnung der Frequenzen für die CASSCF-Geometrien nicht möglich, so dass lediglich die mit der MP2-Methode optimierte Geometrie überprüft werden konnte.

Für die CASPT2-Methode sind leider noch keine Gradientenprogramme verfügbar. Daher sollen kurz die Abweichungen in den Geometrien aufgezeigt werden. Gegenüber den Geometrieveränderungen der später vorgestellten optimierten angeregten Zustände sind die Veränderungen der Bindungslängen und Winkel gering. Während bei senkrecht Konformation die Bindungslängen im Phenylteil fast gleich lang sind, und somit eine vollständige Delokalisation anzeigen, mit Bindungslängen, die man auch für unsubstituiertes Benzol mit dieser Methode und diesem Basissatz erhält, findet man beim Übergang zur coplanaren Konformation eine Verminderung des Winkels zwischen den beiden Bindungen, die an der Interringbindung zusammen kommen. Diese Bindung erfahren auch eine leichte Streckung, die mit der sterischen Hinderung aus der Abstoßung der über der Interringbindung stehenden Orthowasserstoffe mit den benachbarten Wasserstoffen des Pyrrolrings zu erklären ist. Eine stärkere Lokalisierung der Elektronen und eine Aufteilung in Einfach- und Doppelbindungen kann nicht als Erklärung dienen. Da das Gesamtsystem 12 π -Elektronen besitzt, aber nach der Hückel-Theorie nur zu einer Stabilisierung für planare konjugierte Systeme mit $(4n+2)$ π -Elektronen entsteht, ist die planare Struktur nicht die energetisch tiefste. Wenn auch keine Ringübergreifenden Resonanzstrukturen gebildet werden, so kommt es doch zu einer Wechselwirkung der beiden Ringsysteme, was sich in der Verkürzung der Interringbindung gegenüber der senkrechten Konformation bemerkbar macht, bei der die Entkopplung vollständig ist. Bei den Bindungslängen der Wasserstoffe gibt es nur eine Veränderungen, wenn die Wasserstoffe zur Interringbindung benachbart sind, wobei diese auch mit der sterischen Hinderung erklärt werden kann.

4.1.1 Schwingungsfrequenzen

Die Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen für ein Molekül dieser Größenordnung ist bei dem Umfang und der damit verbundenen Qualität des Basissatzes zwar möglich, aber sehr rechenintensiv. Die Rechnung benötigte auf einen Hochleistungsrechner (Origin 2000) fünf Wochen. Ein Ausweichen auf einen kleineren Basissatz ist nicht möglich, da sich dann die berechneten Energien der Normalschwingungen so weit verändern, dass die energetische Reihenfolge vertauscht wird. In Tabelle 4.2 sind die ($3 N_A - 6 = 54$) Normalschwingungen aufgelistet. Es sei daran erinnert, dass die harmonische Näherung nur für kleine Auslenkungen gültig ist, und selbst hier nur die Größenordnung wiedergibt, wie am Beispiel der Torsionsschwingung später noch gezeigt wird. Die fünf energieärmsten Schwingungen sind im folgenden visualisiert, um mögliche Alternativen zur Torsionsschwingung aufzuzeigen und gleichzeitig auszuschließen.

Die Normalschwingung, in der die Inversionsschwingung des Stickstoffs auftritt, liegt als zweitenergieärmste Frequenz ν_2 (vgl. Abb. 4.2) dicht bei der Torsionsschwingung, ist aber in hochaufgelösten Spektren mit einem zwanzig cm^{-1} größeren Energieniveauabstand leicht zu unterscheiden. Sie kann daher für die folgenden Überlegungen wie die anderen Normalmoden unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 4.2: Harmonische Schwingungsfrequenzen, berechnet am Minimum der auf MP2-Niveau optimierten Geometrie.

Symmetrie			
A		B	
Mode	cm ⁻¹	Mode	cm ⁻¹
ν_1	81	ν_2	97
ν_5	355	ν_3	136
ν_6	413	ν_4	293
ν_9	597	ν_7	418
ν_{11}	624	ν_8	529
ν_{13}	684	ν_{10}	605
ν_{18}	783	ν_{12}	631
ν_{19}	830	ν_{14}	686
ν_{22}	922	ν_{15}	708
ν_{24}	928	ν_{16}	743
ν_{25}	1008	ν_{17}	758
ν_{26}	1024	ν_{20}	869
ν_{27}	1040	ν_{21}	889
ν_{30}	1093	ν_{23}	926
ν_{31}	1128	ν_{28}	1062
ν_{33}	1183	ν_{29}	1088
ν_{36}	1352	ν_{32}	1167
ν_{38}	1417	ν_{34}	1246
ν_{40}	1483	ν_{35}	1302
ν_{43}	1541	ν_{37}	1374
ν_{45}	1636	ν_{39}	1459
ν_{46}	3157	ν_{41}	1483
ν_{48}	3180	ν_{42}	1518
ν_{50}	3190	ν_{44}	1617
ν_{52}	3231	ν_{47}	3165
ν_{54}	3254	ν_{49}	3187
		ν_{51}	3218
		ν_{53}	3246

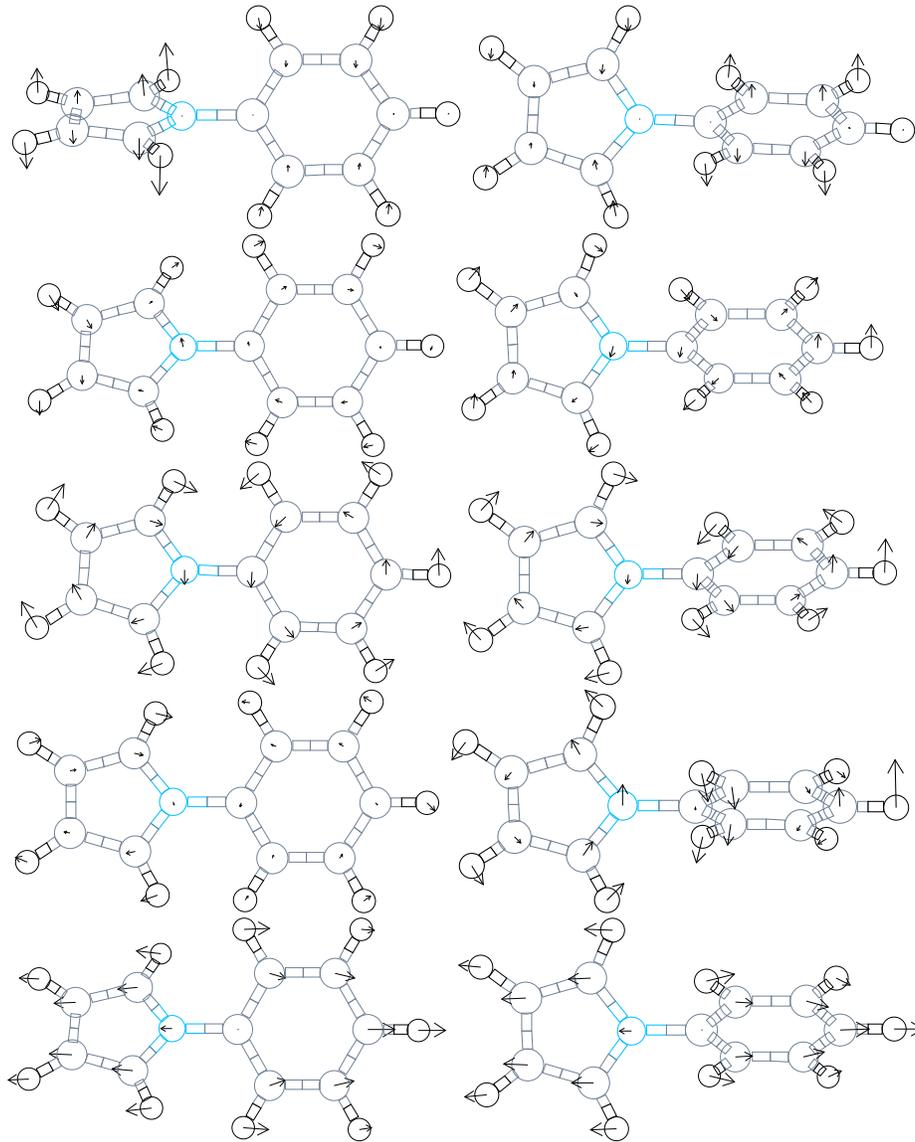


Abbildung 4.2: Darstellung der fünf energieärmsten Normalmoden von oben nach unten $\nu_1 - \nu_5$ aus verschiedenen Perspektiven (rechts/links) (vgl. Tabelle 4.2).

4.1.2 Barrierenhöhen

Der Energieunterschied zwischen der Energie mit der niedrigsten Energie eines Zustands und der minimalen Energie bei der Vorgabe bestimmter Teile der Anordnung, wie etwa der Coplanarität der Ringe, bezeichnet man als Barrierenhöhe entlang der Koordinate, die einen von der einen zu anderen Geometrie führt. Für die Torsionskoordinate wurden unter Verwendung der CASPT2-Methode 0.1 eV (9.73 kJ/mol) als Barrierenhöhe zur planaren Konformation und .064 eV (6.20 kJ/mol) zur senkrechten Konformation gefunden. Auch bei Biphenyl findet man für die berechneten Strukturen eine größere Barrierenhöhe (12.93 kJ/mol) für die planare Konformation als für die senkrechte (6.40 kJ/mol) [86].

Vergleicht man die Ergebnisse mit den von Okuyama et. al. experimentell gefundenen [47], so findet man trotz der sehr guten Übereinstimmung des Torsionswinkels von 41.1° berechnet, mit 38.7° experimentell einen umgekehrten Trend für die Höhe der Barrieren. Diese betragen 5.47 kJ/mol für die planare und 8.96 kJ/mol für die senkrechte Konformation.

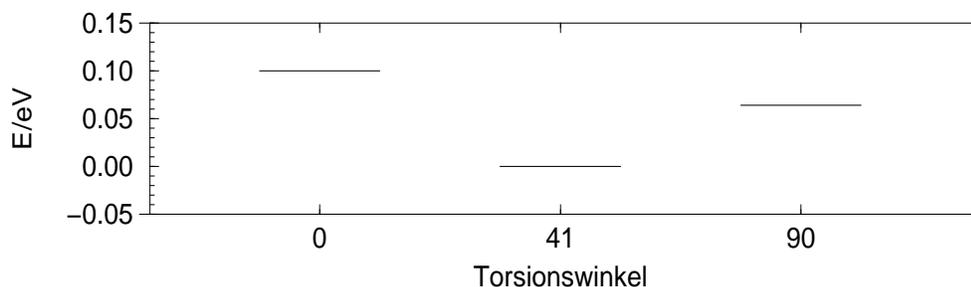


Abbildung 4.3: Die Barrierenhöhe von der optimalen (41°) zur coplanaren (0°) und senkrechten (90°) Konformation.

Dieses Ergebnis steht damit im klaren Widerspruch zu von Fabian gefundenen Torsionspotentialfläche, die eine sehr geringe Barriere gegenüber der planaren Konfiguration vorraussagt und schon bei niedrigen Temperaturen eine freie Rotation über die Planarität hinaus annimmt [49, 50]. Eine aus den hier berechneten *ab initio* Punkten abgeleitete Potentialkurve, die als Grundlage für weitere Simulationsverfahren dient, ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

4.1.3 Molekülorbitale

Um Einsicht in die Natur und den Verlauf der angeregten Zustände entlang der Torsionskoordinate zu erhalten, werden die Strukturen der für die Beschreibung der tiefliegenden angeregten Singulett Valenzzustände wichtigsten π -SCF-Orbitale in Abbildung 4.4 dargestellt.

Die Verschiebung der SCF-Orbitalenergien ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Man erhält durch die Analyse dieser Verschiebungen eine Vorstellung von den Veränderungen der Anregungsenergien der Zustände, die jeweils durch den Übergang eines Elektrons von einem bestimmten Molekülorbital (MO) zu einem anderen als Hauptkonfiguration beschrieben sind. Durch die Betrachtung der Molekülorbitalenergien kommt man jedoch nur zu einem qualitativen Ergebnis. Hervorzuheben sind die Entwicklungen von MOs, die bei planarer Konfiguration über das gesamte Molekül verteilt sind und durch die Verdrillung in zwei MOs aufspalten, die an einem der beiden Ringe lokalisiert werden und deren Energie sich dabei erheblich ändert. Das $3b_1$ (coplanar) MO, das sich als $8b_2$ (senkrecht) nur noch an dem Phenylring und als $9b_1$ (senkrecht) am Pyrrolring befindet, wird dabei in der Energie stark angehoben, während das $4b_1$ (coplanar) MO, das ebenfalls $8b_2$ und $9b_1$ zuzuordnen ist, mit der Aufspaltung eine Absenkung erfährt. Die Energie von MOs, die größtenteils in der senkrechten Konformation an einem Ring lokalisiert sind, verändert sich entlang der Torsionskoordinate kaum. Dadurch kommt es zu einem Wechsel des Charakters des höchsten besetzten MOs (HOMO) und des niedrigsten unbesetzten MOs (LUMO), der zu einer Veränderung der HOMO-LUMO-Anregung von MOs, die im coplanaren Fall jeweils über das ganze Molekül verteilt sind ($4b_1 \rightarrow 5b_1$), zu einem Übergang von einer Molekülhälfte zur anderen ($2a_2 \rightarrow 3a_2$) für die senkrechte Konformation, führt. Für die so gebildeten Zustände ist ein Unterschied im Dipolmoment zu erwarten. Eine quantitative Beschreibung der angeregten Zustände in Tabelle 4.4 zeigt jedoch, dass mit der Betrachtung einzelner MOs die Trends nur sehr grob abgeschätzt werden können.

Durch Symmetrieeinschränkungen sind die CASSCF „natural orbitals“ und kanonischen SCF-Orbitale topologisch äquivalent. Daher kann der Einfluß des Torsionswinkels auf die in Tabelle 4.3 berechneten Anregungsenergien mit der Entwicklung der Orbitalenergien der topologisch äquivalenten SCF-Orbitale erklärt werden. Zu berücksichtigen sind die am meisten zur Beschreibung eines elektronischen Zustands beitragenden Elektronenkonfigurationen.

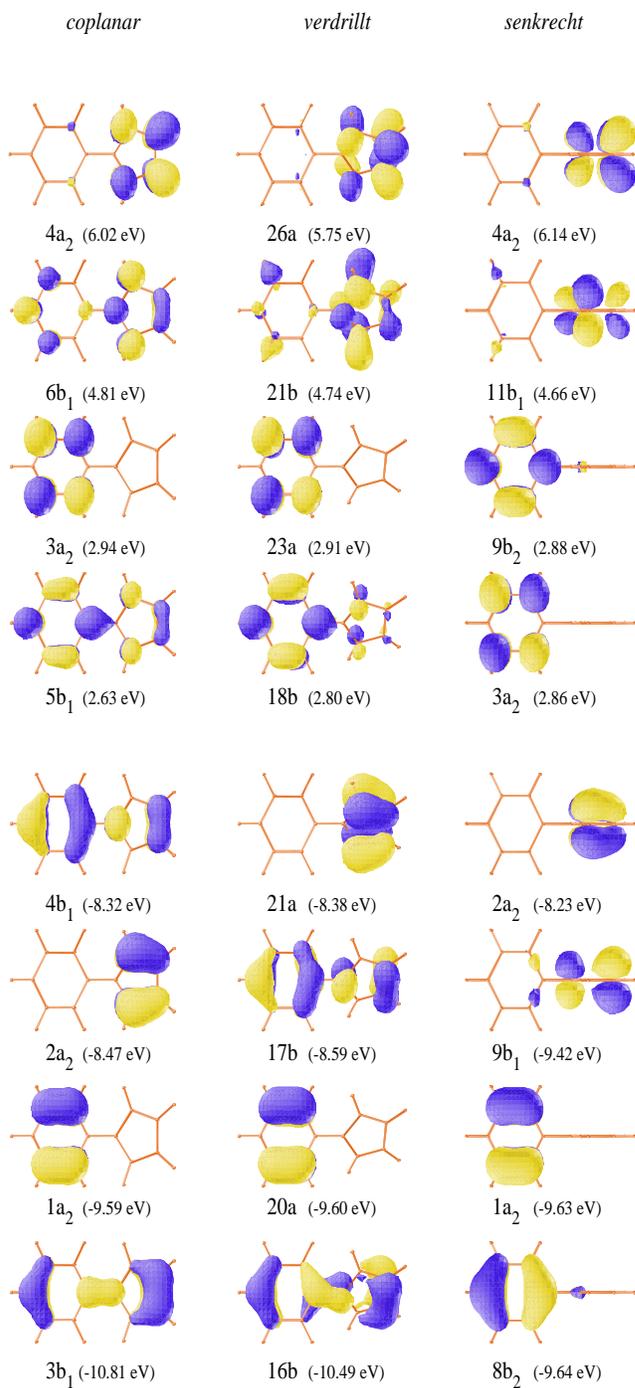


Abbildung 4.4: Darstellung der vier energetisch höchsten besetzten und der vier energetisch niedrigsten unbesetzten kanonischen SCF-Molekülorbitale und Orbitalenergien für die coplanare, verdrillte und senkrechte Konformation von 1-Phenylpyrrol

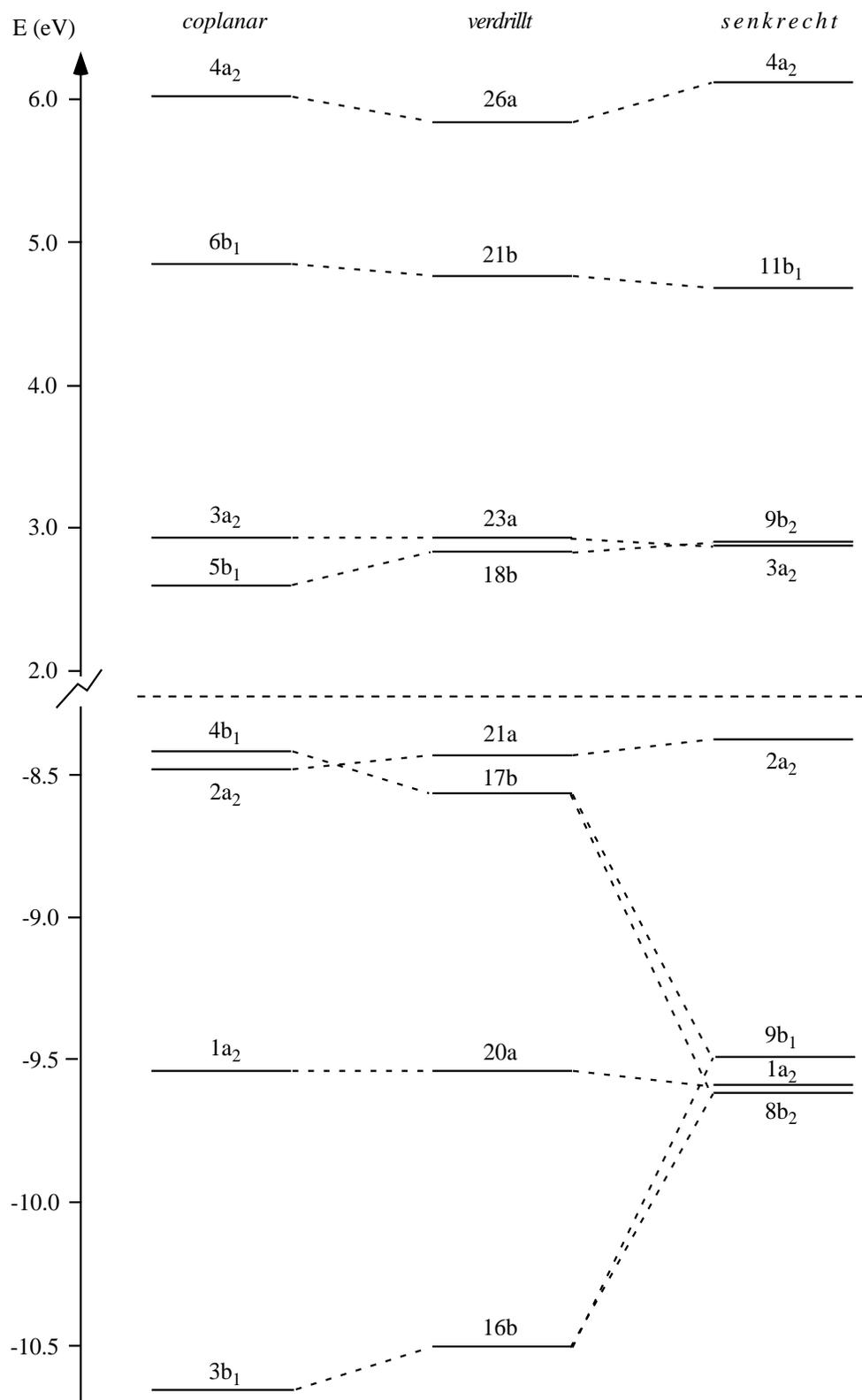


Abbildung 4.5: Verteilung der Orbitalenergien und Korrelation der vier energetisch höchsten besetzten und der vier energetisch niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale für die coplanare, verdrillte und senkrechte Konformation von 1-Phenylpyrrol.

4.2 Eigenschaften der angeregten Zustände

4.2.1 Rydberg-Zustände

Die Anzahl der aktiven Orbitale, die in einer Computersimulation berücksichtigt werden können, ist begrenzt, was man mit Gleichung (3.32) direkt abschätzen kann. Es ist daher zu prüfen, welche angeregten Zustände ohne das Auftreten von numerischen Artefakten mit dem gewählten aktiven Raum zu beschreiben sind. Zu diesem Zweck wurden einige Rechnungen unter Verwendung der planaren Geometrie zur Bestimmung der energetischen Lage der ersten Rydberg-Zustände durchgeführt. Der aktive Raum, der das π -Valenzsystem umfasst, wurde dazu um ein 3s Rydberg-Orbital ergänzt. Der niedrigste Rydberg-Zustand, $^1B_1(3s)$ ist hauptsächlich durch die Anregung eines Elektrons vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO), $4b_1$ MO, in das 3s Rydberg-Orbital charakterisiert, wobei die Anregungsenergie bei 5.33 eV liegt (CASPT2-Ergebnis). Dieses Ergebnis wird auch mit ähnlicher Weise für Biphenyl gefunden (5.60 eV)[87].

Die Berechnung der 3p Rydberg-Zustände ergibt Werte um 6 eV. Als Konsequenz dieses Ergebnisses werden nur die angeregten Singulett-Zustände bis 6 eV und das sich daraus ergebende Spektrum berechnet. Die zusätzliche 3s Funktion wird bei den folgenden Rechnungen wieder aus dem aktiven Raum und aus dem Basissatz herausgenommen.

4.2.2 Die vertikalen Anregungsenergien

Die vertikalen Anregungsenergien wurden ausgehend von den mit der CASSCF-Methode optimierten Geometrien berechnet. Der aktive Raum wurde zur korrekten Beschreibung aller untersuchten angeregten Zustände um zwei Orbitale erweitert. Diese Rechnungen mit 13 Orbitalen und 12 Elektronen sind im folgenden mit (extended) *ext*-CASSCF bezeichnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt. Die erste Spalte benennt den Zustand, die zweite und dritte Spalten geben die vertikalen Anregungsenergien an, die man entsprechend mit der CASSCF-Methode und mit störungstheoretischen Korrekturen mit der CASPT2-Methode erhält. Die vierte Spalte zeigt die Oszillatorenstärken und die fünfte die Dipolmomente.

Die relative Energie jedes angeregten Zustands bezieht sich auf die mit dem selben

Tabelle 4.3: Energien der vertikalen Anregungen, berechnet mit der CASSCF- und CASPT2-Methode in eV mit den entsprechenden Oszillatorstärken und den Dipolmomenten (μ_z in Debye) entlang der langen Molekülachse auf dem CASSCF-Niveau, für die coplanare, verdrillte und senkrechte Geometrie des 1-Phenylpyrrol.

Zustand	CASSCF	CASPT2	Osz.-str.	μ_z
<i>coplanar</i>				
1^1A_1				-1.112
1^1B_2	4.96	4.30	0.002	-0.470
2^1A_1	5.68	4.80	0.225	2.897
2^1B_2	6.32	5.25	0.007	6.561
3^1A_1	6.66	5.56	0.257	9.042
4^1A_1	7.28	6.03	0.145	1.233
<i>verdrillt</i>				
1^1A				-1.509
1^1B	5.17	4.39	0.001	-1.004
2^1A	6.05	5.07	0.263	3.100
2^1B	6.42	5.30	0.006	8.513
3^1A	6.35	5.61	0.011	10.753
4^1A	7.16	5.90	0.114	2.613
<i>senkrecht</i>				
1^1A_1				-2.042
1^1B_1	5.35	4.59	0.002	-2.845
2^1B_1	6.28	5.35	0.000	11.008
2^1A_1	6.13	5.45	0.005	4.880
3^1A_1	6.84	5.82	0.070	5.280
1^1A_2	6.04	5.89	verboten	10.107
1^1B_2	7.66	6.02	0.173	-2.464

aktiven Raum und der selben Geometrie berechneten Grundzustandsenergie. Detaillierte Informationen über die Zusammensetzung der CASSCF-Wellenfunktionen der angeregten Singulettzustände sind in Tabelle 4.4 zusammengefaßt. Um weitergehende Einsichten in die Natur und Entwicklung der angeregten Zustände entlang der Torsionskoordinate zu gewinnen, sind SCF-Orbitalenergien und ihre Entwicklung in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Darstellung der Molekülorbitale in Abbildung 4.4 erleichtert dabei die Zuordnung, da sich die energetische Reihenfolge ändert.

Im Energiebereich von 4.4-5.3 eV findet man drei vertikale elektronische Übergänge für das verdrillte PHPY. Der Übergang vom Grundzustand in den 2^1A Zustand, der bei 5.07 eV mit einer Oszillatorenstärke von 0.26 gefunden wird, kann mit dem Intensitätsmaximum der energetisch niedrigsten Absorptionbande, die bei 5 eV in der Gasphase gefunden wird, assoziiert werden [48, 47]. Die *ext*-CASSCF-Wellenfunktion des 2^1A Zustands ist größtenteils mit der einfach Anregung ($17b \rightarrow 18b$) mit einem Gewicht von 58% beschrieben. Der 2^1A Zustand kann mit dem 2^1A_1 (koplanar) und dem 1^1A_2 (senkrecht) Zuständen korreliert werden, für die jeweils 4.80 und 5.89 eV berechnet wurden. Die Differenz der Orbitalenergien verringert sich für das Paar $5b_1-4b_1$ um 0.44 eV gegenüber dem Paar $18b-17b$. Jedoch erhöht sich gleichzeitig die Differenz bei dem Paar $9b_2-9b_1$ um 0.91 eV. In Übereinstimmung mit den Vorhersagen der grundlegenden MO-Theorie wird der elektronische Übergang $1^1A \rightarrow 2^1A$ für die coplanare Konformation um 0.3 eV abgesenkt und für die senkrechte Konformation um 0.8 eV angehoben. Dabei sollte erwähnt werden, dass sich das Dipolmoment für den 1^1A_2 Zustand (senkrecht) deutlich erhöht. Dieser Zustand wird von der Einelektronenanregung ($9b_1 \rightarrow 9b_2$) mit einem Gewicht von 79% dominiert. In Abbildung 4.4 kann man erkennen, dass die $9b_1$ und $9b_2$ Molekülorbitale jeweils an den Pyrrol- und Phenylhälften lokalisiert sind. Der Ladungstransfer-Charakter des 1^1A_2 Zustands erklärt sein verglichen mit dem Grundzustand relativ hohes Dipolmoment.

Bei den Berechnungen erhält man einen elektronischen Übergang mit einer kleinen Oszillatorenstärke, der deutlich unter dem Absorptionsmaximum des verdrillten PHPY liegt. Dieser Übergang beinhaltet den 1^1B Zustand mit einer relativen Energie von 4.39 eV, der mit dem 1^1B_2 (4.30 eV) und dem 1^1B_1 (4.59 eV) Zustand für die coplanare und senkrechte Konformation korreliert ist. Die Zustände sind größtenteils durch zwei Einfachanregungen beschrieben (s. Tabelle 4.4). Die Orbitalenergien der zugehörigen Einelektronenfunktion ändern sich nicht wesentlich entlang der Torsionskoordinate. Die Anregungsenergie schwankt daher nur in einem Intervall von 0.2 eV. Im experimentellen Spektrum (Abb. 2.2) ist diese Bande bei PHPY nicht zu

Tabelle 4.4: *Ext*-CASSCF Wellenfunktionen zu Beschreibung von 1-Phenylpyrrol: Hauptkonfigurationen, Gewichte, und Anzahl (Gewichte) der einfach (S), doppelt (D), and dreifach (T) angeregten Konfigurationen^a mit Koeffizienten größer als 0.05

Zustand	Hauptkonfigurationen	%	Anzahl (Gewichte)		
			S	D	T
<i>coplanar</i>					
1 ¹ A ₁	...(3b ₁) ² (1a ₂) ² (2a ₂) ² (4b ₁) ²	79.2	1 (1.7%)	18 (9.3%)	
1 ¹ B ₂	(4b ₁)→(3a ₂)	43.8	5 (69.7%)	12 (14.0%)	4 (1.5%)
	(1a ₂)→(5b ₁)	22.8			
2 ¹ A ₁	(4b ₁)→(5b ₁)	50.6	7 (72.3%)	15 (9.3%)	2 (1.4%)
	(2a ₂)→(3a ₂)	12.4			
2 ¹ B ₂	(2a ₂)→(5b ₁)	70.3	4 (72.8%)	15 (12.0%)	5 (2.1%)
3 ¹ A ₁	(2a ₂)→(3a ₂)	55.3	4 (68.7%)	15 (13.8%)	5 (1.7%)
	(4b ₁)→(5b ₁)	10.5			
4 ¹ A ₁	(3b ₁)→(5b ₁)	19.0	5 (61.5%)	15 (18.9%)	5 (2.2%)
	(2a ₂)→(4a ₂)	17.5			
	(4b ₁)→(6b ₁)	13.7			
<i>verdrillt</i>					
1 ¹ A	...(16b) ² (20a) ² (17b) ² (21a) ²	78.7	2 (2.5%)	19 (10.0%)	
1 ¹ B	(17b)→(23a)	42.6	3 (69.9%)	15 (14.5%)	6 (3.3%)
	(20a)→(18b)	26.7			
2 ¹ A	(17b)→(18b)	57.9	6 (71.0%)	15 (11.9%)	2 (1.9%)
	(21a)→(26a)	8.8			
2 ¹ B	(21a)→(18b)	74.5	1 (74.5%)	16 (11.0%)	8 (4.1%)
3 ¹ A	(21a)→(23a)	72.5	3 (74.1%)	18 (12.3%)	7 (2.5%)
4 ¹ A	(17b)→(21b)	33.1	7 (66.9%)	18 (14.6%)	8 (3.1%)
	(21a)→(26a)	16.1			
<i>senkrecht</i>					
1 ¹ A ₁	...(8b ₂) ² (1a ₂) ² (9b ₁) ² (2a ₂) ²	80.3	1 (0.8%)	11 (13.4%)	
1 ¹ B ₁	(1a ₂)→(9b ₂)	37.3	4 (72.5%)	9 (15.8%)	9 (4.0%)
	(8b ₂)→(3a ₂)	32.4			
2 ¹ B ₁	(2a ₂)→(9b ₂)	77.2	3 (79.4%)	10 (7.6%)	9 (5.8%)
2 ¹ A ₁	(2a ₂)→(3a ₂)	45.6	4 (73.7%)	16 (13.0%)	11 (4.4%)
	(9b ₁)→(11b ₁)	18.0			
3 ¹ A ₁	(2a ₂)→(3a ₂)	32.8	3 (70.9%)	14 (13.9%)	11 (4.6%)
	(9b ₁)→(11b ₁)	22.0			
	(2a ₂)→(4a ₂)	16.1			
1 ¹ A ₂	(9b ₁)→(9b ₂)	79.1	1 (79.1%)	10 (8.1%)	10 (5.3%)
1 ¹ B ₂	(2a ₂)→(11b ₁)	80.0	3 (84.2%)	3 (2.0%)	12 (7.3%)

^aIm Bezug auf die Grundzustandskonfiguration.

finden, jedoch findet man im Spektrum von 1-Phenylpyrazol neben der Hauptbande eine Schulter bei 4.35 eV, die mit dem berechneten Übergang $1^1A \rightarrow 1^1B$ in Verbindung gebracht werden kann. Das vorgestellte Ergebnis bestätigt daher die schon von Sarkar and Chakravorti [48] angenommene Existenz eines verborgenen Peaks unter der breitbandigen Absorption niedrigster Energie. Der 1^1B Zustand ist außerdem, wie noch gezeigt wird, der passendste Kandidat für die "normale" Fluoreszenz.

Die angeregten Zustände 2^1B und 3^1A des verdrillten PHPY haben große Dipolmomente, in guter Übereinstimmung mit dem Ladungstransfer-Charakter der sie jeweils beschreibenden, am stärksten beitragenden Konfigurationen ($21a \rightarrow 18b$, 75%) und ($21a \rightarrow 23a$, 73%). Der 2^1B Zustand ist somit hauptsächlich durch die Einelektronenanregung vom HOMO in das LUMO beschrieben. Auch in vielen anderen organischen System wie z.B. Biphenyl und Stilben ist nicht der Zustand, der durch den HOMO \rightarrow LUMO Übergang definiert ist, der energetisch tiefliest angeregte Zustand wie man nach der elementaren MO-Theorie annehmen könnte. Der 2^1B Zustand, der nach den Berechnungen 0.91 eV oberhalb des niedrigsten angeregten Zustands liegt, ist erst der dritte angeregte Singulettzustand. Die dazu korrespondierenden Zustände 2^1B_2 (coplanar) und 2^1B_1 (senkrecht) liegen dicht bei 2^1B Zustand im Bereich von 5.30 eV (vgl. Tabelle 4.3). Dieses Ergebnis ist wiederum in Übereinstimmung mit dem Ergebnis, dass die Orbitalenergiedifferenz von 11.2 eV zwischen dem 18b und dem 21a MO, die für das verdrillte PHPY HOMO und LUMO sind, sich nicht signifikant während der internen Rotation des Systems ändert ($\Delta E(5b_1-2a_2)$ (coplanar) = ($\Delta E(9b_2-2a_2)$ (senkrecht) = 11.1 eV). Die für entsprechenden Übergänge der drei Konformationen berechneten Oszillatorenstärken sind klein. Von den angeregten Zuständen, für die ein relativ großes Dipolmoment berechnet wurde, erreicht der 2^1B_1 Zustand in der senkrechten Konformation mit 11 D den höchsten Wert, und er besitzt zugleich die niedrigste Anregungsenergie dieser Zustände. Durch den CT-Charakter dieses Zustands erwartet man hier große Effekte sowohl bei einer Geometrieoptimierung als auch durch Einflüsse der Umgebung. Aus diesen Gründen erscheint der 2^1B_1 Zustand der senkrechten Konformation als der beste TICT Kandidat. Die Ergebnisse, die für die Berechnung des Emissionsmaximums im Vakuum und in einer Acetonitrilumgebung erhalten wurden, untermauern dies, und werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

Der 3^1A Zustand (verdrillt) korreliert mit dem 3^1A_1 (coplanar) und dem 2^1A_1 (senkrecht) Zustand. Der ausgeprägte Anstieg der Oszillatorenstärke des entsprechenden elektronischen Übergangs zur coplanaren Konformation hin sollte dabei zu der Einhüllenden des Absorptionsspektrums um die 5.7 eV beitragen.

Den Übergang in den 4^1A Zustand für das verdrillte PHPY erhält man bei 5.90 eV mit einer Oszillatorenstärke von 0.11, was der energetisch höchstliegenden Bande des in [47] wiedergegebenen Spektrums zugeordnet werden kann. Die korrelierten Zustände 4^1A (verdrillt), 4^1A_1 (coplanar) und 3^1A_1 (senkrecht), die im Bereich von 5.9-6.1 eV zu finden sind, haben eine multikonfigurationale Beschreibung (s. Tabelle 4.4).

Für die senkrechte Konformation wurde der energetisch niedrigste Singulettzustand mit B_2 Symmetrie berechnet. Der Übergang in diesen Zustand, der bei 6.02 eV gefunden wird, ist der einzige innerhalb der senkrecht Konformation mit einer nicht vernachlässigbaren Oszillatorenstärke (0.17). Der Zustand ist hauptsächlich durch die Einelektronenanregung ($2a_2 \rightarrow 11b_1$) beschrieben. Die Untersuchung höherer Zustände mit B Symmetrie für die verdrillte Konformation und B_2 für die coplanare Konformation ergibt, dass die mit dem 1^1B_2 korrelierenden Zustände bei höherer Energie zu finden sein sollten. Der dritte Zustand der B/B_2 Symmetrie zeigt stattdessen multikonfiguralen Charakter, bei dem die zwei höchsten besetzten und die zwei niedrigsten unbesetzten Orbitale einbezogen sind, wie man aus dem Einelektronenorbitaldiagramm in Abbildung 4.4 erwarten konnte. Die elektronischen Übergänge in die 3^1B (verdrillt) 3^1B_2 (senkrecht) Zustände erhält man bei 6.1 eV mit kleinen Werten für die Oszillatorenstärke (0.03-0.05). Wie weiter oben dargelegt wurde, muss man aber bei Interesse an Zuständen im Energiebereich ab 6 eV berücksichtigen, dass Rydbergzustände zwischen den Valenzzuständen eingeschoben sind. Daher wurde auf eine Darstellung dieses Zustands in Tabelle 4.3 verzichtet.

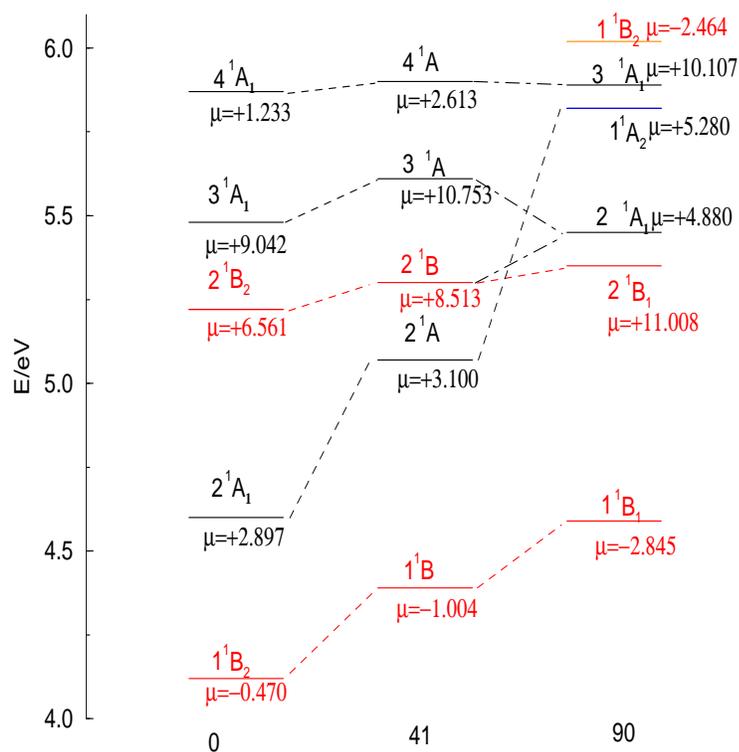


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Zustandskorrelation entlang der Torsionskoordinate für die angeregten Zustände (vgl. Tabelle 4.3) mit den Dipolmoment $\mu = \mu_z$ entlang der langen Molekülachse.

4.2.3 Vergleich zum experimentellen Absorptionsspektrum

Das bei niedrigen Temperaturen gemessene Gasphasenabsorptionsspektrum (Abb. 4.7) zeigt zwei Banden. Die Bande mit der niedrigsten Anregungsenergie ist breit und liegt im Bereich von 4.4 bis 5.5 eV, mit dem Maximum bei 4.9 eV. Das Maximum der höherenergetischen Bande liegt bei 6.1 eV [47]. Das berechnete Spektrum der vertikalen elektronischen Anregung sagt zwei gleich intensive Anregungen bei 4.80 und 5.6 eV für die coplanare Konformation und eine bei 6 eV für die senkrechte Konformation von PHPY voraus. Die coplanare und die senkrechte Konformation können daher als Grundzustandsgeometrien für PHPY in der Gasphase ausgeschlossen werden. Die für das verdrillte PHPY berechneten Ergebnisse im Vakuum sind konsistent mit dem gemessenen Spektrum. Die Maxima werden in Übereinstimmung mit den experimentellen Werten bei 5.07 und 5.90 eV berechnet. Eine größere Oszillatorenstärke erhält man für den Übergang niedriger Energie verglichen mit dem höherer Energie, was mit den beobachteten Banden, die jeweils breit und scharf sind, übereinstimmt. Im Hinblick auf die Gesamtübereinstimmung zwischen dem berechneten Spektrum für das verdrillte PHPY und dem gemessenen Spektrum in der Gasphase geben die vorgestellten Ergebnisse indirekt zusätzliche Hinweise auf eine nichtplanare Geometrie von 1-Phenylpyrrol im elektronischen Grundzustand.

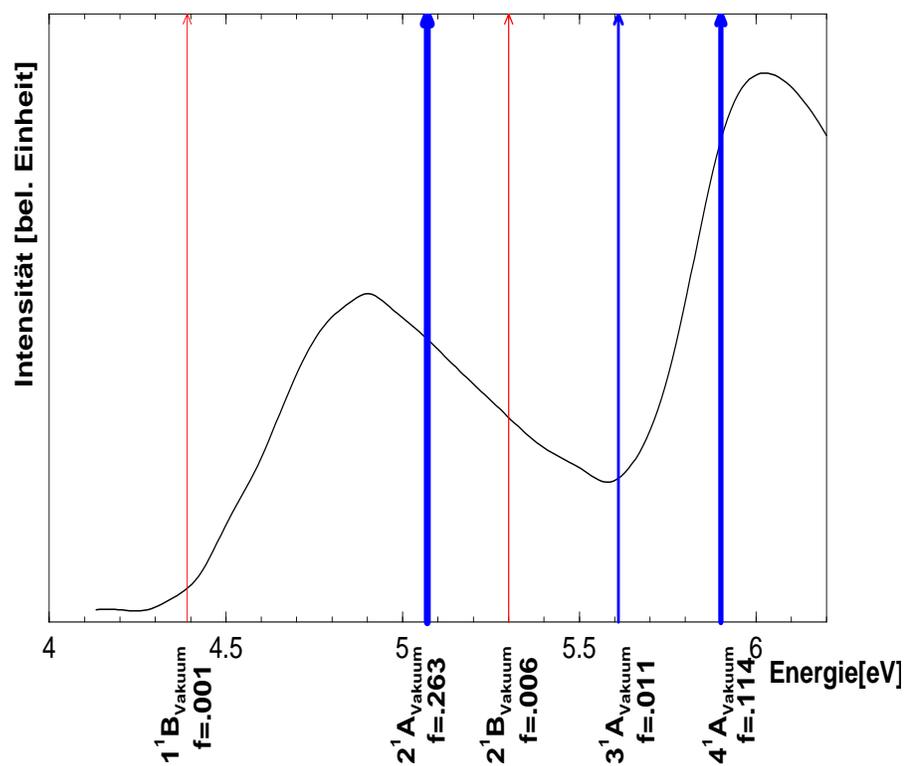


Abbildung 4.7: Vergleich des Gasphasenspektrums [47] mit den vertikalen Anregungsenergien und Oszillatorenstärken, berechnet auf CASPT2-Niveau.

4.2.4 Die Emissionsspektren

Das Wissen um die wesentlichen Veränderungen, die auf der Potentialfläche des Grundzustands und der tieflegendsten elektronisch angeregten Zustände bei einer Verdrillung um die Interringeinfachbindung erfolgen, ist notwendig, um das Auftreten des Phänomens der dualen Fluoreszenz in polaren Lösungsmitteln zu verstehen, sowie seine Abwesenheit in der Gasphase zu erklären. Um dies zu erreichen, wurden Geometriebestimmungen der relevanten angeregten Zustände durchgeführt. Die Optimierungen wurden, wie schon im Unterkapitel 4.1 beschrieben, mit der CASSCF-Methode unter Berücksichtigung des π -Systems im aktiven Raum durchgeführt. Die so erhaltenen Geometrien und der um zwei Orbitale erweiterte aktive Raum (*ext-CASSCF*) wurde wie für die Berechnung der vertikalen Anregungen bei der Berechnung der Emission und der nicht-vertikalen Übergänge benutzt. Daher kann ein konsistenter Vergleich der berechneten Absorption und Emissionsspektren vorgenommen werden. Die in Abbildung 4.8 schematisch veranschaulichten Übergänge umfassen die Energiedifferenzen zwischen den Minima des elektronischen Grundzustands und der elektronisch angeregten Zustände (0-0 Absorptionsübergänge)

$$\Delta E_{0-0} = E_{EX}(\text{Geom. EX}) - E_{GS}(\text{Geom. GS}) \quad (4.1)$$

berechnet mit deren jeweils minimierten Geometrien (Geom. EX und Geom. GS ¹) und vertikale Emission vom Minimum des elektronisch angeregten Zustands auf die Potentialfläche des elektronischen Grundzustands,

$$\Delta E_{Emission} = E_{EX}(\text{Geom. EX}) - E_{GS}(\text{Geom. EX}) \quad (4.2)$$

was als Maximum der Fluoreszenz im Emissionsspektrum erscheinen sollte. Die Analyse umfaßt die Bestimmung des 0-0-Übergangs und Emissionsmaximums für die untersten angeregten Zustände von coplanarem (1^1B_2), verdrilltem (1^1B) und senkrechtem (1^1B_1) PHPY und zusätzlich für die senkrechte Konformation die Zustände mit einer hohen Polarität (2^1B_1 and 1^1A_2).

Wie zu erwarten war, kam es zu keinen Problemen bei der Berechnung der π -CASSCF-Geometrieoptimierung des niedrigsten angeregten Zustands einer bestimmten Symmetrie, wenn als Startpunkt die optimierte Geometrie des Grundzustands verwendet wurde. Die Geometrieoptimierungen höherangeregter Zustände stellt aber ein besondere Herausforderung dar. Es kam zu Konvergenzproblemen für den zweiten π -CASSCF-Zustand der 1^1B_1 Symmetrie für die senkrechte Konformation. Das

¹GS (ground state) für den elektronischen Grundzustand und EX für jeweils einen angeregten (excited) Zustand

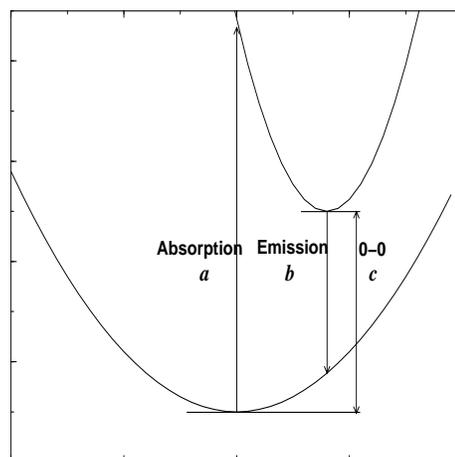


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Energiedifferenzen: *a* vertikale Absorption, *b* vertikale Emission, *c* 0–0 Übergang.

Problem wurde durch den Einsatz der optimierten Geometrie des 1^1A_2 Zustands als Startwert gelöst. Die so erhaltenen Geometrien für die hier wichtigen Zustände sind in [Abbildung 4.9](#) (1^1B (verdrillt) und (1^1B_2 (coplanar))) und [Abbildung 4.10](#) (senkrechte Konformation (1^1B_1 (oben), 2^1B_1 und 1^1A_2 (unten))) wiedergegeben.

Die optimierten Geometrien der niedrigsten elektronisch angeregten Zustände in den drei Konformationen sind durch 0.03 Å längere C-C-Bindungen in dem Phenylring gegenüber der Standardbindungslänge (1.40 Å, vgl. [Abb. 4.1](#)) in aromatischen System gekennzeichnet. Dieser Effekt ergibt sich aus der für diesen Zustand charakteristischen lokalen Anregung, die hauptsächlich aus einem $\pi\pi^*$ Einelektronenübergang innerhalb der Phenylgruppe besteht. Wie man in [Abbildung 4.9](#) klar erkennen kann, hat der niedrigste angeregte Zustand eine verdrillte Konformation mit einem etwas kleineren Dihedralwinkel als der Grundzustand ($\theta = 25.5^\circ$ vs. 41.1°). Die Barrierenhöhe zur planaren und senkrechten Konformation werden auf 0.05 eV (5.16 kJ/mol) und 0.28 eV (26.75 kJ/mol) geschätzt. Die Ergebnisse sind konsistent mit denen aus dem experimentellen Überschalldüsenpektrum der elektronischen Anregung angepaßten Daten. Die dort erreichten Temperaturen zeigen normalerweise das Molekül im Schwingungsgrundzustand. Der dort erhaltene Diederwinkel $\theta = 19.8^\circ$ und die Barrierenhöhen von 1.26 kJ/mol (coplanar) und 18.26 kJ/mol (senkrecht) wurden vor kurzem veröffentlicht [\[47\]](#). Es sollte darauf hingewiesen werden, dass die experimentell bestimmten und die theoretisch berechneten Barrierenhöhen nicht ver-

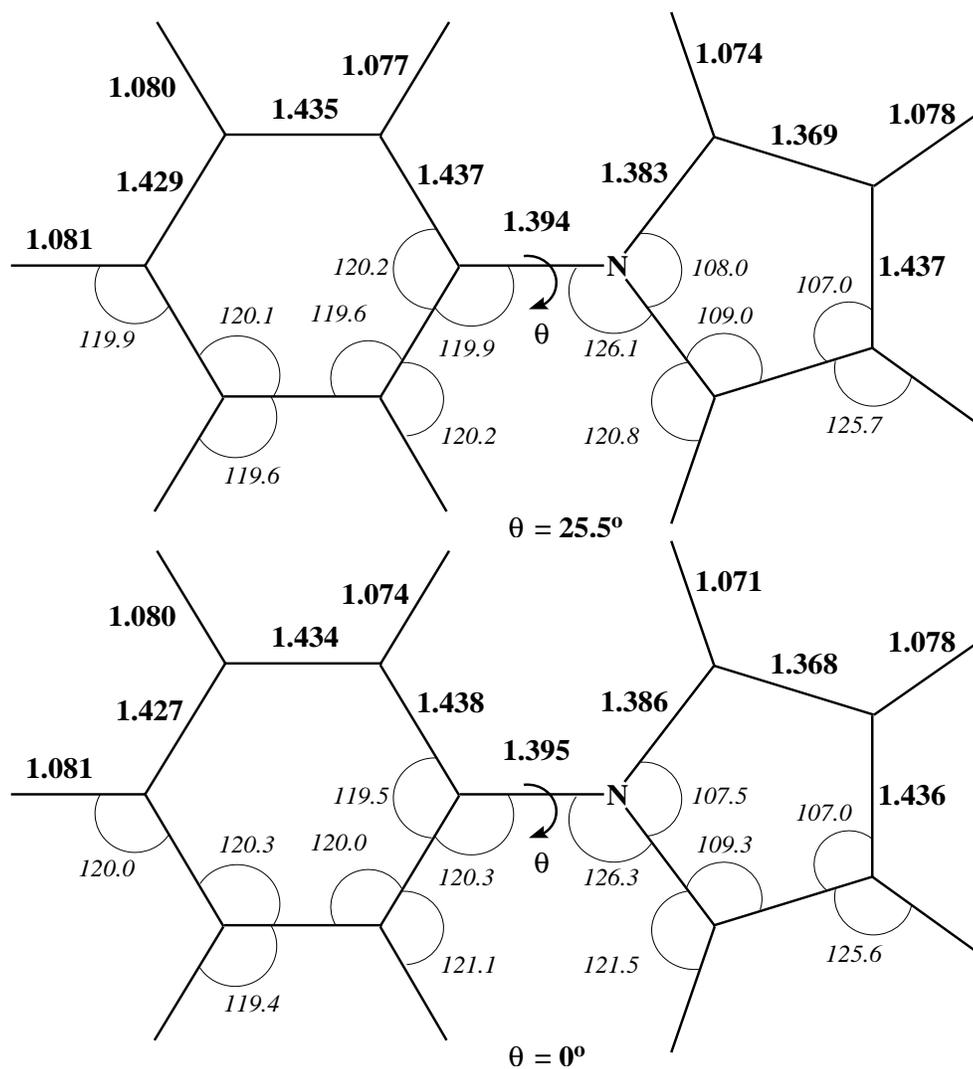


Abbildung 4.9: Opt. Geometrien des 1^1B (LE) bei 25.5° (oben) und des 1^1B_2 (unten) Zustands bei 0°

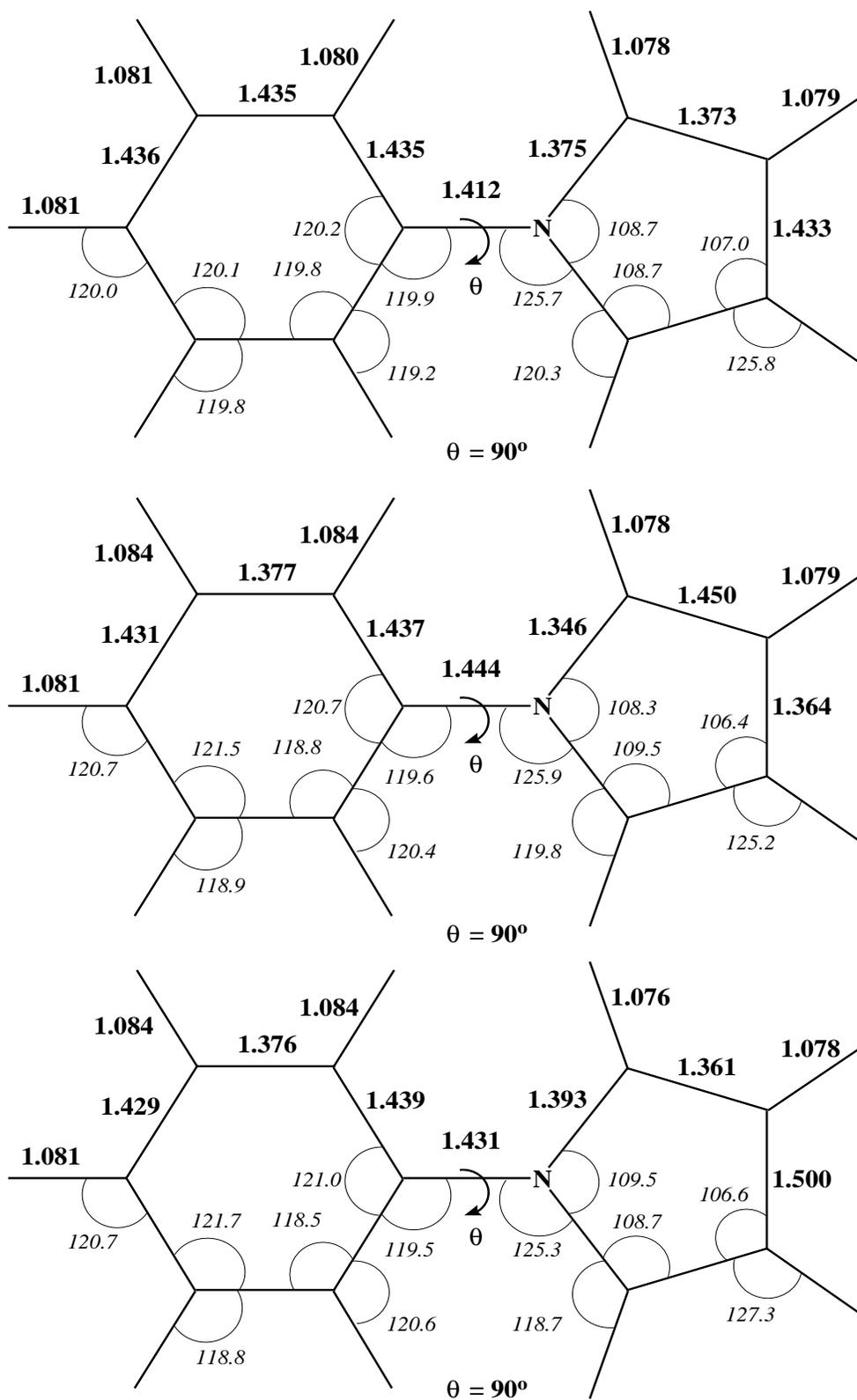


Abbildung 4.10: Optimierte senkrechte Geometrien (1^1B_1 (LE) (oben), 2^1B_1 (CT) und 1^1A_2 (unten))

gleichbar sind. Okuyama *et al.* [47] nahmen in ihrer Analyse an, dass ein angeregter Zustand für die energetisch tiefstliegende Bande verantwortlich ist. Die vorgestellten Ergebnisse unterstützen diese Annahme nicht und erfordern den Schluß, dass drei Zustände im Bereich dieser Bande liegen (vgl. Abb. 4.7).

Die Geometrierelaxation der 2^1B_1 und 1^1A_2 Zustände führt zu Änderungen, die mit dem π -Donor und π -Akzeptor Charakter der Pyrrol- und Phenylhälften konsistent sind. Längere inter-Ringabstände und alternierende intra-Ringbindungsabstände im Vergleich zum Grundzustand sind zu verzeichnen (s. Abb. 4.10 vs. Abb. 4.1). Diese Trends stehen in Übereinstimmung mit der Art der Molekülorbitale, die die Hauptkonfigurationen für die Beschreibung dieser Zustände darstellen.

Die nicht-vertikalen und emissiven elektronischen Übergänge, die mit der CASPT2-Methode berechnet wurden, sind in Tabelle 4.5 zusammengefaßt. Zur besseren Übersicht sind die berechneten vertikalen Übergangsenergien (mit der Grundzustandsgeometrie) ebenfalls angegeben. Auf der niederenergetischen Seite der breiten Hauptabsorptionsbande sagen die Berechnungen eine schwache Bande voraus, deren vertikaler Übergang bei 4.39 eV liegt, und die ihren Ursprung etwas unter 4.16 eV hat. Das berechnete Emissionsmaximum dieses Übergangs liegt bei 4.07 eV. Der bei 4.40 eV aufgezeichnete Ursprung [47] kann mit dem berechneten 0.0-Übergang des 1^1B Zustands in Beziehung gesetzt werden. In Abbildung 2b in Ref. [47] kann man in dem Fluoreszenzanregungsspektrum zwei verschiedene Progressionen erkennen, von denen die eine bei 4.40 eV beginnt und sich bis etwas 4.5 eV erstreckt, während die andere deutlich bis 4.65 eV reicht. Das Maximum der Fluoreszenzanregung bei 4.65 eV (mit dem Absorptionsmaximum bei 4.86 eV) kann mit dem intensivsten elektronischen Übergang ($1^1A \rightarrow 2^1A$), der im Vakuum durch die Rechnung für 5.07 eV vorhergesagt ist, in Beziehung gesetzt werden.

4.2.5 Lösungsmittelleffekte

Die Emissionsmaxima für die TICT-Zustände, 2^1B_1 und 1^1A_2 , findet man bei 4.64 eV und 5.38 eV. Es ist unwahrscheinlich, dass Lösungsmittelleffekte die Energiedifferenz von 0.74 eV ausgleichen würden. Daher erscheint der 2^1B_1 Zustand (senkrecht) als der Kandidat für TICT mit der niedrigsten Energie. Um qualitativ den Einfluß von Lösungsmittelleffekten zu untersuchen, wurden für die erfolgsversprechenden Kandidaten der Rechnungen im Vakuum für den LE- und den TICT-Zustand Simu-

Tabelle 4.5: *In vacuo* auf CASPT2-Niveau berechnete elektronische Vertikal-, 0-0-, und Emissionsübergänge in (eV) für PHPY. Die Geometrien wurden auf π -CASSCF-Niveau mit dem Basissatz C,N[3s2p1d]/H[2s] ANO-L optimiert.

Zustand	Vertikale Absorption	0-0 Übergang	Emissions- maxima	Zuordnung
<i>coplanar</i>				
1^1B_2	4.30	4.12	4.03	LE
<i>verdrillt</i>				
1^1B	4.39	4.16	4.07	LE best candidate
<i>senkrecht</i>				
1^1B_1	4.59	4.42	4.33	LE
2^1B_1	5.35	5.00	4.64	TICT best candidate
1^1A_2	5.89	5.57	5.38	TICT
Experiment	4.4 - 5.5 ¹	4.40 ¹	4.05 ²	

¹aus Ref. [47]

²aus Ref. [48]

lationen mit einem selbstkonsistenten Reaktionfeldmodell wiederholt. Acetonitril wurde als Lösungsmittel ausgewählt. In der Gasphase wurde für die entsprechenden Zustände Emissionsmaxima bei 4.07 eV für den LE-Zustand und 4.64 eV für den TICT-Zustand berechnet. Die einzelne in n-Heptan beobachtete Fluoreszenzbande mit einem Maximum bei 4.08 eV [48] stimmt mit dem mit der CASPT2-Methode berechneten Ergebnis für den LE-Zustand überein. Die im Vakuum berechneten Werte für die Dipolmomente sind für die beiden Zustände mit -0.081 D (LE) und 10.2 D (TICT) sehr unterschiedlich. Zieht man den großen Unterschied der Dipolmomente des TICT- und des Grundzustands (10.2 D *vs.* -1.51 D) in Betracht, so kann man eine stärkere Stabilisierung des TICT-Zustands in einem polaren Lösungsmittel wie Acetonitril erwarten, was zu einer deutlichen Rotverschiebung des entsprechenden Emissionsmaximums führen sollte. Die Einführung eines Reaktionfeldes in die Rechnungen bestätigt diese Annahme. Während die berechnete LE-Emission bei der gleichen Energie von 4.07 eV zu finden ist, fällt die berechnete TICT-Emission auf 3.72 eV ab. Der große Einfluß auf den Wert der Fluoreszenzenergie ist als Konsequenz des Ladungstransfercharakters der elektronischen Übergangs vom TICT in den Grundzustand zu sehen. In der CASSCF-RF/CASPT2 Simulation wurde der angeregte Zustand als Ausgangszustand und der Grundzustand (mit der Geometrie des angeregten Zustands) als Endzustand des Übergangs angenommen. Das mit der CASSCF-RF/CASPT2-Methode berechnete tiefliegende Emissionsmaximum von PHPY ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentell gemessenen Wert in Acetonitril [48]. Diese Eigenschaften sind in Tabelle 4.6 zusammengefaßt und in Abbildung 4.11 mit den vertikalen Anregung zusammen dargestellt.

Tabelle 4.6: Eigenschaften der optimierten Geometrien der LE und CT Zustände des 1-Phenylpyrrol im Vakuum und in Acetonitril.

	S ₀	LE	TICT
Symmetrie	C ₂	C ₂	C _{2v}
<i>Vakuum</i>			
Dipolmoment (D)	-1.51	-0.81	10.2
Max. Emission (eV)		4.07	4.64
Exp. in <i>n</i> -heptane (eV) ^a		4.08	-
<i>Acetonitril</i> ^b			
Dipolmoment (D)		-1.14	13.4
Max. Emission (eV)		4.07	3.72
Exp. (eV) ^a		4.05	3.65

^aMaximum der Emission aus Ref. [48].

^bBerechnet auf dem *ext*-CASSCF-RF/CASPT2-Niveau.

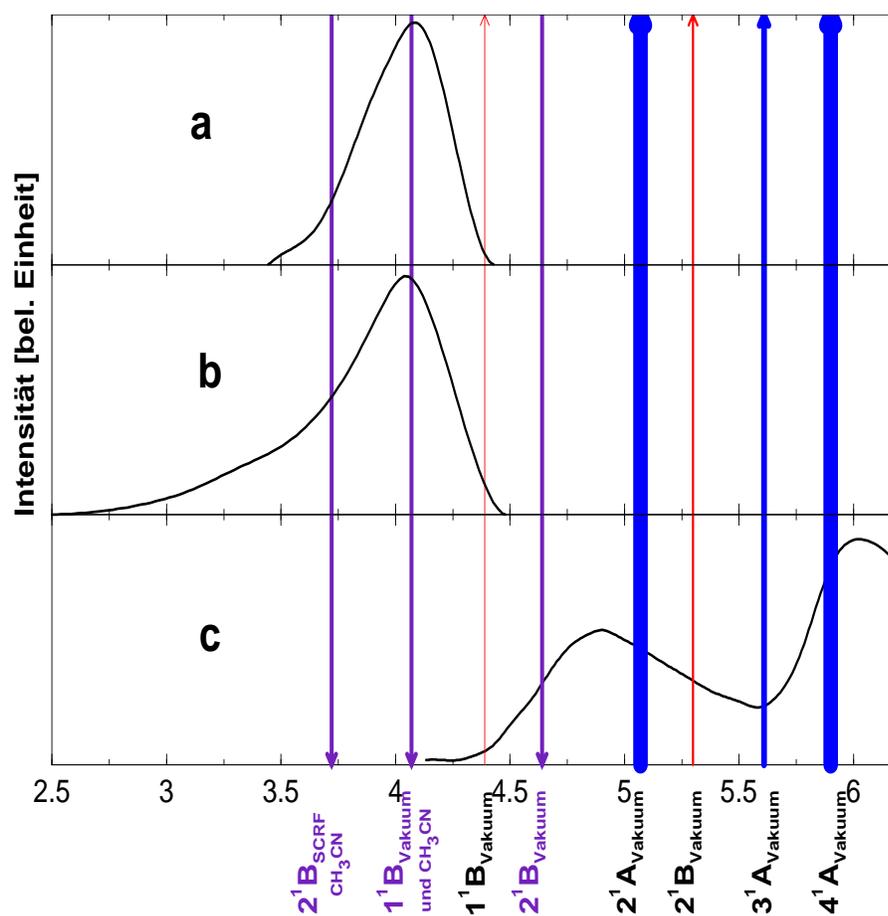


Abbildung 4.11: Vergleich der experimentellen Spektren: Fluoreszenz PHPY a) in n-Heptan¹, b) in Acetonitril¹ und c) Absorption in der Gasphase² mit den berechneten Absorptions- und Emissionsenergien. Man beachte die signifikante Absenkung der berechneten 2¹B Fluoreszenz von der Gasphase zum Lösungsmittel Acetonitril, welche zu dualer Fluoreszenz in Lösung führt.

¹aus Ref. [45]

²aus Ref. [47]

4.2.6 Diskussion

Die so gewonnenen Ergebnisse bestätigen daher die vorgeschlagenen 1^1B (verdrillt) und 2^1B_1 (senkrecht) Zustände als die das Phänomen der dualen Fluoreszenz in polaren Lösungsmitteln hervorrufenden (vgl. Abb. 4.11). Die Ergebnisse erklären auch das Fehlen der Niedrigenergieemission (A Fluoreszenz) in der Gasphase durch das Auftreten einer Energiebarriere in der S_1 Potentialhyperfläche, über die hinweg keine Umwandlung des LE in den CT-Charakter stattfindet. Es findet auch keine direkte Populierung des 2^1B_1 (senkrecht) statt. Die hohe Polarität des TICT-Zustands stabilisiert diesen in polaren Lösungsmitteln so stark, dass er mit der senkrechten Konformation der tiefstliegende angeregte Zustand wird. Daraus folgt, dass in der S_1 Potentialhyperfläche keine unüberwindbaren Energiebarrieren von der verdrillten zur senkrechten Struktur in polaren Lösungsmitteln vorhanden sind. Der Charakter des S_1 Zustands ändert sich dann entlang des photoadiabatischen Reaktionsweges, ähnlich wie bei DMABN [88].