

Anhang A

Allgemeine Formulierung der Dynamik mit Zwangsbedingungen

Nachdem in Kapitel 6.5 die Grundlagen der Dynamik mit Zwangsbedingungen vorgestellt wurden, soll nun an einem Beispiel die Anwendung gezeigt werden. Für CH_3CN ist noch eine weitere Überlegungen notwendig. In dem auf drei Atome reduzierten Modell von CH_3CN [102] gibt es $3 * 3 - 5 = 4$ Freiheitsgrade, die durch Zwangsbedingungen zu kompensieren sind. Es gibt aber nur drei Abstände, die dazu zur Verfügung stehen. Die Zwangskräfte, die sich daraus ergeben würden, haben keine Komponente, um Kräfte, die senkrecht zur Molekülachse auftreten, zu kompensieren. Außerdem kann die korrekte Anzahl an Freiheitsgraden nicht erhalten werden. Für planare Moleküle bzw. Molekülfragmente wie die Ringe in Phenylpyrrol, die mehr als drei Atome in einer gemeinsamen Ebene haben, gibt es das gleiche Problem wie bei dreiatomigen linearen Molekülfragmenten. Durch drei Atome wird die Ebene aufgespannt, und weitere Atome, die in der Ebene liegen und mit Bindungszwangsbedingungen mit den drei ersten Atomen verknüpft sind, haben keine Zwangskraftkomponente senkrecht zur Ebene. Bei einer nicht iterativen Lösung des Gleichungssystems kann keine Lösung gefunden werden, da die zur Lösung der Gleichungen aufgestellte Matrix singulär ist.

Zur Behandlung dieser Problemfälle wurde eine allgemeine Formulierung der Molekulardynamik starrer Systeme in kartesischen Koordinaten entwickelt [119].

Dabei wird eine Unterscheidung der insgesamt n_a Atome in n_p primäre Atome und n_s sekundäre Atome vorgenommen. Im folgenden sollen die Positionen der primären

Atome mit Großbuchstaben und die Positionen der sekundären Atome mit Kleinbuchstaben bezeichnet werden. Als Indizes werden für die primären Atome lateinische und für die sekundären Atome griechische Buchstaben verwendet. Die Position eines sekundären Atoms α wird relativ zu den n_p primären Atomen definiert:

$$\mathbf{r}_\alpha = \sum_{i=1}^{n_p} C_{\alpha i} \mathbf{R}_i. \quad (\text{A.1})$$

Für die Koeffizienten $C_{\alpha i}$ gilt

$$\sum_{i=1}^{n_p} C_{\alpha i} = 1. \quad (\text{A.2})$$

Die Bewegungsgleichungen werden für die n_p primären Atome gelöst, und die Position der n_s sekundären Atome werden dann entsprechend angepaßt. Damit die physikalischen Erhaltungsgrößen wie Impuls und Drehimpuls korrekt wiedergegeben werden, muß die Kraft, die auf ein sekundäres Atom wirkt, auf die primären Atome übertragen werden, da sie sonst nicht berücksichtigt würde.

Dazu sind die linearen Abhängigkeiten der sekundären von den primären Atomen für lineare, planare und dreidimensionale Moleküle allgemein zu formulieren.

Zusätzlich zu den schon eingeführten $h = n_p(n_p - 1)/2$ Zwangsbedingungen σ_{ij} der Abstände zwischen zwei Atomen i und j (Gl. 6.48) für die n_p primären Atome in Gleichung A.3 werden für die $n_s = n_a - n_p$ sekundären Atome $3 n_s$ lineare Zwangsbedingungen τ_α eingeführt.

Die Zwangsbedingungen lauten

$$\sigma_{ij} = |R_{ij}|^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad \text{mit} \quad \mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j \quad (\text{A.3})$$

(Gl. 6.48) und

$$\tau_\alpha = \sum_{i=1}^{n_p} C_{\alpha i} \mathbf{R}_i - \mathbf{r}_\alpha = 0. \quad (\text{A.4})$$

Die Lagrangefunktion hat gegenüber Gleichung 6.1 noch zwei und gegenüber Gleichung 6.49 noch einen weiteren Term.

$$\tilde{L} = T - U + \sum_{k=1}^{n_p-1} \sum_{j=k+1}^{n_p} \lambda_{jk}(t) \sigma_{jk} + \sum_{\beta=1}^{n_s} \mu_\beta(t) \cdot \tau_\beta \quad (\text{A.5})$$

$\lambda_{jk}(\mu_\beta)$ sind die Lagrangeparameter, die mit der Zwangsbedingung $\sigma_{jk}(\tau_\beta)$ assoziiert sind.

Die Bewegungsgleichungen lauten folglich

$$M_i \ddot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{F}_i + \mathbf{G}_i = \mathbf{F}_i - \sum_{k=1}^{n_p-1} \sum_{j=k+1}^{n_p} \lambda_{jk} \nabla_i \sigma_{jk} - \sum_{\beta=1}^{n_s} \nabla_i (\mu_\beta(t) \cdot \tau_\beta), \quad i = 1, n_b$$

$$m_\alpha \ddot{\mathbf{r}}_\alpha = \mathbf{f}_\alpha + \mathbf{g}_\alpha = \mathbf{f}_\alpha - \sum_{\beta=1}^{n_s} \nabla_\alpha (\mu_\beta(t) \cdot \tau_\beta), \quad \alpha = 1, n_s$$

$\mathbf{F}_i(\mathbf{f}_\alpha)$ sind die Kräfte aus intermolekularen Wechselwirkungen, die auf das Atom $i(\alpha)$ wirken. $\mathbf{G}_i(\mathbf{g}_\alpha)$ gibt die Summe der Zwangskräfte auf das entsprechende Atom an. Nach Anwendung des Nabla-Operators ergibt sich

$$M_i \ddot{\mathbf{R}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) - \sum_{k=1}^{n_p-1} \sum_{j=k+1}^{n_p} 2 \mathbf{R}_{jk}(t) (\delta_{ij} - \delta_{ik}) \lambda_{jk}(t) - \sum_{\beta=1}^{n_s} C_{\beta i} \mu_\beta(t) \quad (\text{A.6})$$

$$m_\alpha \ddot{\mathbf{r}}_\alpha(t) = \mathbf{f}_\alpha(t) + \mu_\alpha(t) \quad \alpha = 1, n_s \quad (\text{A.7})$$

Die Bewegungsgleichung für die sekundären Atome gehen nur in die Herleitung des Algorithmus zur Integration der Bewegungsgleichungen der primären Atome ein und werden nicht selber integriert, da die Positionen der sekundären Atome über die der primären Atome definiert sind.

Aus der Zwangsbedingung $\tau_\alpha = 0$ für alle $\alpha = 1, n_s$ zu jeder Zeit t ergibt sich

$$\ddot{T}_\alpha = \sum_{i=1}^{n_p} C_{\alpha i} \ddot{\mathbf{R}}_i(t) - \ddot{\mathbf{r}}_\alpha(t) = 0. \quad (\text{A.8})$$

Nach Einsetzen von A.6 und A.7 in A.8 ergibt sich

$$\begin{aligned} \ddot{T}_\alpha &= \sum_{i=1}^{n_p} C_{\alpha i} \left[\frac{\mathbf{F}_i(t) - \sum_{k=1}^{n_p-1} \sum_{j=k+1}^{n_p} 2 \mathbf{R}_{jk}(t) (\delta_{ij} - \delta_{ik}) \lambda_{jk}(t) - \sum_{\beta=1}^{n_s} C_{\beta i} \mu_\beta(t)}{M_i} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\mathbf{f}_\alpha + \mu_\alpha(t)}{m_\alpha} \right] = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Nach weiteren Umformungen ergibt sich

$$\sum_{\beta=1}^{n_s} \underbrace{\left(\frac{\delta_{\alpha\beta}}{m_\alpha} + \sum_{i=1}^{n_p} \frac{C_{\alpha i} C_{\beta i}}{M_i} \right)}_{A_{\alpha\beta}} \mu_\beta(t) = -\frac{\mathbf{f}_\alpha}{m_\alpha} + \sum_{i=1}^{n_p} C_{\alpha i} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{M_i} - 2 \sum_{k=1}^{n_p-1} \sum_{j=k+1}^{n_p} \frac{C_{\alpha j}}{M_j} - \frac{C_{\alpha k}}{M_k} \mathbf{R}_{jk} \lambda_{jk} \quad (\text{A.10})$$

Die Lagrange-Parameter $\mu_\alpha(t)$ ergeben sich aus der Invertierung der zeituniabhängigen Matrix $A_{\alpha\beta}$:

$$\mu_\alpha(t) = \sum_{\beta=1}^{n_s} (A^{-1})_{\alpha\beta} \left(\underbrace{-\frac{\mathbf{f}_\beta}{m_\beta} + \sum_{i=1}^{n_p} C_{\beta i} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{M_i}}_{T_\beta(t)} - 2 \sum_{k=1}^{n_p-1} \sum_{j=k+1}^{n_p} \underbrace{\frac{C_{\beta j}}{M_j} - \frac{C_{\beta k}}{M_k}}_{B_{jk}^\beta} \mathbf{R}_{jk}(t) \lambda_{jk}(t) \right), \quad \alpha = 1, n_s \quad (\text{A.11})$$

Einsetzen von [A.11](#) in Gleichung [A.6](#) ergibt

$$M_i \ddot{\mathbf{R}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) - \sum_{k=1}^{n_p-1} \sum_{j=k+1}^{n_p} 2 \mathbf{R}_{jk}(t) (\delta_{ij} - \delta_{ik}) \lambda_{jk}(t) - \sum_{\beta=1}^{n_s} C_{\beta i} \sum_{\alpha=1}^{n_s} (A^{-1})_{\alpha\beta} \left[T_\beta(t) - 2 \sum_{k=1}^{n_p-1} \sum_{j=k+1}^{n_p} B_{jk}^\beta \mathbf{R}_{jk}(t) \lambda_{jk}(t) \right] \quad (\text{A.12})$$

Eine mit Kapitel 6.5 vergleichbare Form erhält man nach Umstellungen:

$$\begin{aligned}
 M_i \ddot{\mathbf{R}}_i(t) &= \mathbf{F}_i(t) - \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{n_s} \sum_{\beta=1}^{n_s} C_{\alpha i} (A^{-1})_{\alpha\beta} T_{\beta}(t)}_{\mathfrak{F}_i(t)} \\
 -2 \sum_{k=1}^{n_p-1} \sum_{j=k+1}^{n_p} &\underbrace{\left[(\delta_{ij} - \delta_{ik}) \sum_{\alpha=1}^{n_s} \sum_{\beta=1}^{n_s} C_{\alpha i} (A^{-1})_{\alpha\beta} B_{jk}^{\beta} \right]}_{\mathfrak{N}_{kj}^{(i)}(t)} \mathbf{R}_{jk}(t) \lambda_{jk}(t) \quad (A.13) \\
 &\underbrace{\hspace{10em}}_{\mathbf{G}_i(t)}
 \end{aligned}$$

Eine Erweiterung um die Behandlung der Geschwindigkeiten wurde 1997 von Hurley und Hammes-Schiffer publiziert [120].

A.1 Anwendung auf Acetonitril

In dem dreiatomigen Modell von Acetonitril sind die primäre Atome N und CH₃, und das sekundäre Atom ist das zentrale C-Atom. Für die Indizierung wird N=1, CH₃=3 und C=2 verwendet. Die Position des sekundären Atoms wird durch lineare Abhängigkeit von den primären Atomen beschrieben.

$$r_2 = C_3 \mathbf{R}_3 + C_1 \mathbf{R}_1 \quad (A.14)$$

mit

$$C_1 + C_3 = 1 \quad (A.15)$$

wobei \mathbf{r}_2 die Position des sekundären Atoms angibt Diese Abhängigkeit kann auch als Zwangsbedingung formuliert werden. Für die zwei Arten von Zwangsbedingungen erhält man hier:

$$\sigma_{3,1} = |(\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_1)|^2 - d_{3,1}^2 = 0 \quad (A.16)$$

für die Festlegung des Abstand zwischen den primären Atomen und

$$\tau_2 = C_3 \mathbf{R}_3 + C_1 \mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_2 = 0 \quad (A.17)$$

als Zwangsbedingung für die Position des sekundären Atoms.

Damit lassen sich die Bewegungsgleichungen für Acetonitril aufstellen:

$$\begin{aligned}
 A_{\alpha=12\beta=2} &= \frac{1}{m_2} + C_3 C_1 \left(\frac{1}{M_3} + \frac{1}{M_1} \right) \\
 &= \frac{M_3 M_1 + C_3 C_1 m_2 (M_3 + M_1)}{m_2 M_3 M_1} \\
 T_{\beta=2}(t) &= -\frac{\mathbf{f}_2}{m_2} + C_3 \frac{\mathbf{F}_3(t)}{M_3} + C_1 \frac{\mathbf{F}_1(t)}{M_1} \\
 &= -\frac{\mathbf{f}_2 M_3 M_1 + C_3 \mathbf{F}_3(t) m_2 M_1 + C_1 \mathbf{F}_1(t) M_3 m_2}{m_2 M_3 M_1} \\
 B_{j=3,k=1}^{\beta=2} &= \frac{C_3}{M_3} - \frac{C_1}{M_1} \\
 &= \frac{M_1 C_3 - M_3 C_1}{M_3 M_1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 M_3 \mathbf{A}_3 &= \mathbf{F}_3 \\
 &- C_3 \underbrace{\frac{m_2 M_3 M_1}{M_3 M_1 + C_3 C_1 m_2 (M_3 + M_1)}}_{A^{-1}} \\
 &\quad \underbrace{-\frac{\mathbf{f}_2 M_3 M_1 + C_3 \mathbf{F}_3(t) m_2 M_1 + C_1 \mathbf{F}_1(t) M_3 m_2}{m_2 M_3 M_1}}_T \\
 &- 2R_{31}(t)\lambda_{31}(t) \\
 &+ 2C_3 \underbrace{\frac{m_2 M_3 M_1}{M_3 M_1 + C_3 C_1 m_2 (M_3 + M_1)}}_{A^{-1}} \\
 &\quad \underbrace{\frac{M_1 C_3 - M_3 C_1}{M_3 M_1}}_{B_{3,1}} R_{31}(t)\lambda_{31}(t)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_3 \mathbf{A}_3 &= \mathbf{F}_3 \\
&- C_3 \frac{-\mathbf{f}_2 M_3 M_1 + C_3 \mathbf{F}_3(t) m_2 M_1 + C_1 \mathbf{F}_1(t) M_3 m_2}{M_3 M_1 + C_3 C_1 m_2 (M_3 + M_1)} \\
&+ 2R_{31}(t) \lambda_{31}(t) \left(1 + C_3 \frac{m_c M_3 C_1 - m_c M_1 C_3}{M_3 M_1 + C_3 C_1 m_2 (M_3 + M_1)} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_1 \mathbf{A}_1 &= \mathbf{F}_1 \\
&- C_1 \frac{-\mathbf{f}_2 M_3 M_1 + C_3 \mathbf{F}_3(t) m_2 M_1 + C_1 \mathbf{F}_1(t) M_3 m_2}{M_3 M_1 + C_3 C_1 m_2 (M_3 + M_1)} \\
&- 2R_{31}(t) \lambda_{31}(t) \left(1 + C_1 \frac{m_c M_3 C_1 - m_c M_1 C_3}{M_3 M_1 + C_3 C_1 m_2 (M_3 + M_1)} \right)
\end{aligned}$$

Die neue Position des mittleren C-Atoms kann mit Hilfe der neuen Positionen der primäre Atome (3 und 1) angepaßt werden.

Diese Bewegungsgleichungen werden wie oben beschrieben mit dem Verlet Algorithmus (vgl. Kap. 6.7) gelöst.

Anhang B

Methylderivate

Die Ergebnisse für 1-Phenylpyrrol sind eindeutig, aber in der Gasphase wird es sehr schwierig sein, einen experimentellen Zugang zum TICT-Zustand zu realisieren. Denkbar wäre ein Zugang mit Hilfe der Pump-Probe-Spektroskopie [121], bei dem ein geeigneter höher angeregter Zustand als Zwischenschritt benutzt werden könnte.

Eine andere Möglichkeit ist die Untersuchung von Molekülen, die die bei der Auswahl dieses Modellsystems entscheidenden Eigenschaften besitzen, aber ein deutlicheres Fluoreszenzsignal erwarten lassen. Die Einführung von Methylgruppen in ortho-Position zur Interringbindung sollte eine sterische Hinderung der Torsion bewirken, und gleichzeitig einen Diederwinkel näher bei 90° erzwingen. Dieser Effekt ist sowohl bei Methylierung des Pyrrol wie auch des Phenylringes zu erwarten. Gleichzeitig erwartet man aber auch eine Stabilisierung der Elektronendoneigenschaften des Pyrrol, während sich kein stark verschlechternder Einfluß auf die Akzeptorfunktion des Phenylrings angenommen wird. Die in Lösung aufgenommenen Spektren bestätigen diese Erwartungen [45].

Hier soll anhand der Topologie der Molekülorbitale und der Einelektronenenergien die Tendenzen in der Entwicklung der angeregten Zustände qualitativ beschrieben werden. Dazu wurden die Geometrien von 1-m-Xylylpyrrol (MHPY) und 1-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol (PHMPY) mit der MP2-Methode und dem Basissatz 6-31G** optimiert. Für die Struktur mit minimaler Energie wurden für MHPY ein Diederwinkel von 81.7° und für PHMPY von 70.7° gefunden. Eine Analyse der in Abbildung B.1 dargestellten Molekülorbitale und der Entwicklung der Orbitalenergien im Vergleich zu 1-Phenylpyrrol zeigt, dass bei den unbesetzten Orbitalen kaum Ände-

rungen zu beobachten sind, und damit die energetische Anhebung oder Absenkung der besetzten Orbitale ausschlaggebend ist. Hier zeigt sich eine deutliche Anhebung des HOMO (46a) bei PHMPY, was zu einer Absenkung der Übergangsenergie von angeregten Zuständen führt, bei denen Elektronen aus diesem Orbital beteiligt sind. Die Hauptkonfiguration des Ladungstransferzustand von 1-Phenylpyrrol entspricht bei diesem Molekül dem Übergang 46a \rightarrow 49a. Diese Verschiebung macht dieses Molekül zu einem besseren Kandidaten für eine Untersuchung im Überschalldüsenstrahl als 1-Phenylpyrrol. Die Beobachtung dieser Verschiebung ist auch mit der Vorstellung eines durch den induktiven Effekt der Methylgruppen stabilisierten Donors konsistent. Eine quantitative Aussage über den Effekt der Methylierung ist natürlich nur mit einer kompletten Rechnung möglich, die aber durch den Umstand erschwert wird, dass das Molekül durch die Rotation der Methylgruppen nur noch C_1 -Symmetrie besitzt. Es bleibt zu untersuchen, wie groß die Veränderungen durch eine künstliche Erhöhung der Symmetrie sind, die eine erhebliche Vereinfachung der Interpretation des Ergebnisses durch die Symmetriezuordnungen bewirken könnte.

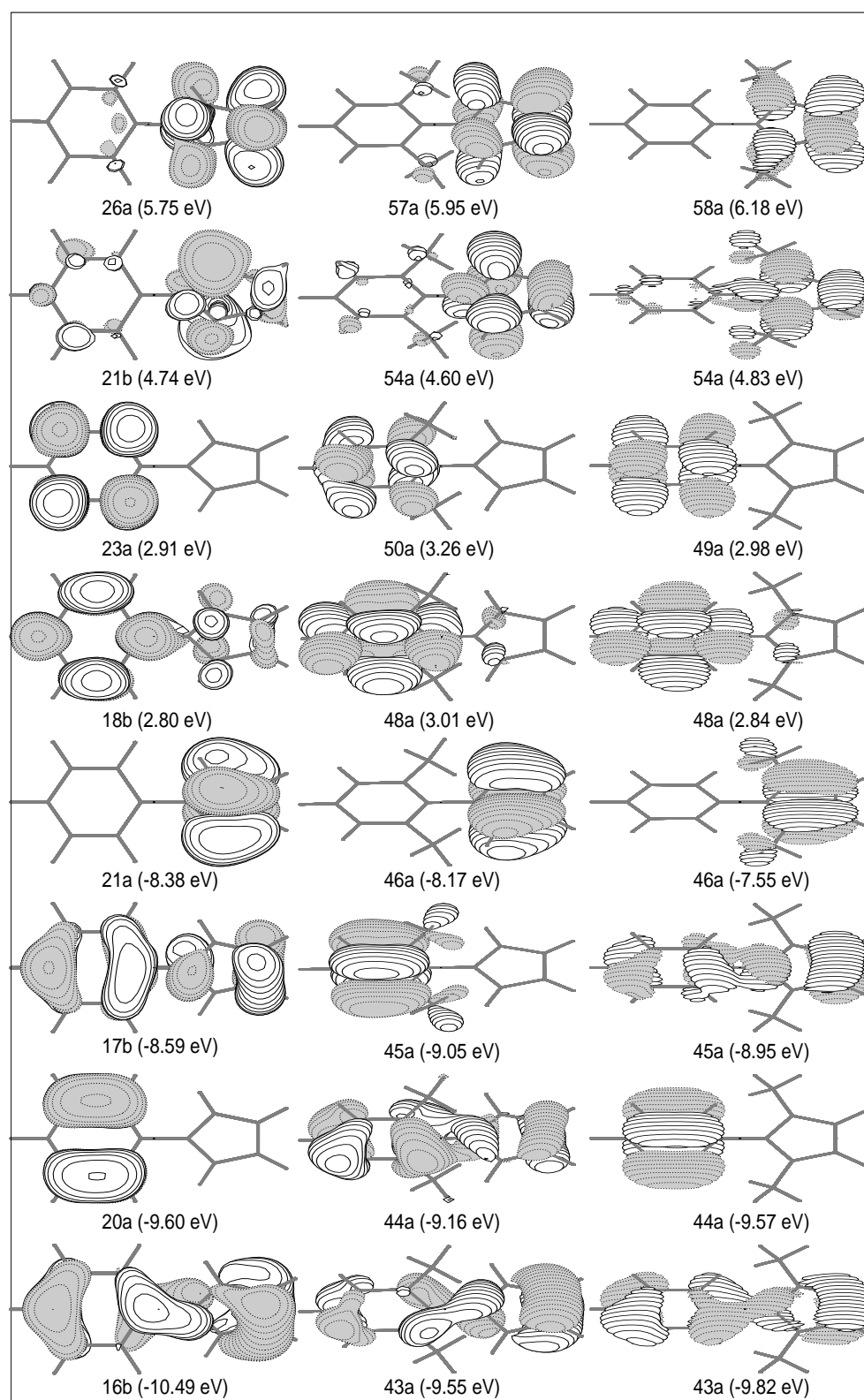


Abbildung B.1: Darstellung der vier energetisch höchsten besetzten und der vier energetisch niedrigsten unbesetzten kanonischen SCF-Molekülorbitale der optimierten Konformation des Grundzustands von 1-Phenylpyrrol, 1-m-Xylylpyrrol und 1-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol.

