

Berichte aus der Chemie

**Wibke Sudholt**

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

D 61 (Diss. Universität Düsseldorf)

Shaker Verlag  
Aachen 2002

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

*Sudholt, Wibke:*

Quantenchemische Berechnungen und Molekulardynamik-Simulationen  
zum photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer in

4-(N,N-Dimethylamino)benzonnitril und seinen Derivaten/

Wibke Sudholt. Aachen : Shaker, 2002

(Berichte aus der Chemie)

Zugl.: Düsseldorf, Univ., Diss., 2001

ISBN 3-8265-9965-9

Copyright Shaker Verlag 2002

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen  
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-  
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-9965-9

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • eMail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Zusammenfassung

4-(N,N-Dimethylamino)benzonnitril (DMABN) ist der Prototyp einer Reihe organischer Donor-Akzeptor-Verbindungen, die duale Fluoreszenz zeigen: In der Gasphase und in unpolaren Lösungsmitteln tritt nur normale, leicht Stokes-verschobene Lumineszenz auf. In polarer Lösung hingegen gewinnt eine zweite, anomal stark rotverschobene Emissionsbande an Intensität. Dieses Phänomen schreibt man üblicherweise einem intramolekularen Ladungstransfer von einem moderat polaren lokal angeregten (*locally excited*, LE) zu einem stark polaren Ladungstransfer (*charge transfer*, CT)-Zustand zu. Für die damit verbundene Reaktionskoordinate wurden verschiedene Vorschläge gemacht. Diese reichen von einer einfachen solvensinduzierten Zustandsumkehr über eine Torsion (*twisted intramolecular charge transfer*, TICT), eine Pyramidalisierung (*wagged intramolecular charge transfer*, WICT) oder eine Planarisierung (*planar intramolecular charge transfer*, PICT) der Dimethylaminogruppe bis zu einer Abwinklung der Nitrilgruppe (*rehybridized intramolecular charge transfer*, RICT).

Die vorgelegte Arbeit leistet mit Hilfe theoretischer Methoden einen Beitrag zur Aufklärung dieses Mechanismus. Dazu wurden im ersten Teil quantenchemische Rechnungen entlang der den verschiedenen Erklärungsmodellen entsprechenden Reaktionswege im Vakuum eingesetzt, wobei auch nicht dual fluoreszierende Derivate von DMABN zum Vergleich herangezogen wurden. Zunächst optimierte man die Geometrien der elektronisch angeregten Zustände mit *configuration interaction with single excitations* (CIS). Anschließend wurden Single-Point-Rechnungen mit *complete active-space self-consistent field* (CASSCF), *complete active-space second-order perturbation theory* (CASPT2) und *time-dependent density-functional theory* (TDDFT) durchgeführt. Die Ergebnisse hängen stark vom jeweils berücksichtigten Anteil der Elektronenkorrelation ab. Nur die CASPT2-Potentialkurven und Energiedifferenzen sowie die CASSCF-Dipolmomente und Oszillatorstärken stehen im Einklang mit dem Experiment. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, daß die Ergebnisse verschiedener aufwendiger Elektronenstrukturmethoden hier inzwischen zu einem geschlossenen Bild konvergieren. Obwohl bereits an der Franck-Condon-Geometrie LE- und CT-artige Zustände gefunden wurden, wird allein entlang der TICT-Koordinate letzterer durch Kreuzung mit der LE-Potentialfläche zum niedrigsten angeregten Singulettzustand. Die WICT- bzw. PICT-Reaktionswege führen nur zu geringen Änderungen der Zustandseigenschaften. Entlang des RICT-Pfades wird ein dritter angeregter Zustand stabilisiert, der möglicherweise einen Quenchingkanal darstellt.

Da die duale Fluoreszenz von DMABN nur in polarer Lösung auftritt, wurden im zweiten Teil mit Hilfe von Molekulardynamik (MD)-Simulationen die Solvensinflüsse erfaßt. Dazu parametrisierte man die verschiedenen elektronischen Zustände entlang des TICT-Reaktionsweges über die CIS-Geometrien, CASSCF-Partialladungen, CASPT2-Energien sowie zusätzliche Lennard-Jones-Potentiale und kombinierte dies mit unterschiedlichen, über Kraftfelder beschriebenen Lösungsmitteln. Damit konnte in vielfältiger Weise die Energetik und Struktur des Ladungstransferprozesses auf molekularer Ebene nachvollzogen werden, wobei ein starres und ein flexibles Modell für DMABN zum Einsatz kamen. Die Solvatations- und Reaktionsdynamik ließ sich durch *non-equilibrium molecular dynamics* (NEMD) sowie im Rahmen der *linear response*-Näherung untersuchen. Im Vergleich zum Experiment wird die Stabilisierung im Lösungsmittel unterschätzt, was möglicherweise auf die Vernachlässigung von Polarisierungseffekten zurückzuführen ist. Dennoch konnte gezeigt werden, daß unpolare Lösungsmittel die Potentialkurven generell kaum verändern und daß der Grund- bzw. der LE-Zustand auch in polaren Solvenzen nur wenig beeinflusst werden. Im Gegensatz dazu stabilisieren diese Lösungen den CT-Zustand bei getwisteter Dimethylaminogruppe, so daß er zum globalen Minimum der angeregten Singulettzustände wird. Die Solvation erfolgt dabei bevorzugt durch eine stärkere Orientierung der Lösungsmittelmoleküle in Richtung auf die funktionellen Gruppen von DMABN. Die Solvatationsdynamik wurde vor allem in Acetonitril betrachtet und ist dort schnell mit dem typischen zweiphasigen Verlauf. Sie wird durch Hinzunahme der Dimethylaminotorsion für den LE-Zustand beschleunigt, so daß sich zwischen beiden Zuständen schnell ein Gleichgewicht einstellt, aus dem die normale Emission erfolgt. Für den CT-Zustand ist sie hingegen verlangsamt,

weshalb die anomale Fluoreszenz verzögert auftritt. Aus diesen Erkenntnissen konnte ein Vorschlag für den Mechanismus des photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfers von DMABN in polarer Lösung formuliert werden.

## Summary

4-(N,N-Dimethylamino)benzonnitril (DMABN) ist das Prototypen einer Gruppe von organischen Donor-Akzeptor-Verbindungen, die eine Dual-Fluoreszenz zeigen: In der Gasphase und in nicht-polarer Lösung tritt eine normale, leicht Stokes-verschobene Lumineszenz auf. In polarer Lösung tritt jedoch ein zweites, ungewöhnlich stark rotverschobenes Emissionsband auf. Dieses Phänomen wird üblicherweise auf einen intramolekularen Ladungstransfer von einem mäßig polar lokal angeregten (LE) zu einem stark polar angeregten (CT) Zustand zurückgeführt. Verschiedene Vorschläge wurden für die assoziierte Reaktionskoordinate gemacht: Diese reichen von einer einfachen lösungsinduzierten Zustandsinversion über Torsion (gedrehter intramolekularer Ladungstransfer, TICT), Pyramidalisierung (geknickter intramolekularer Ladungstransfer, WICT) oder Planarisierung (planarer intramolekularer Ladungstransfer, PICT) der Dimethylamino-Gruppe bis hin zur Biegung der Nitrilgruppe (rehybridisierter intramolekularer Ladungstransfer, RICT).

Die vorliegende Arbeit trägt zur Erklärung dieses Mechanismus mit Hilfe theoretischer Methoden bei. Hierzu wurden in der ersten Teil der Berechnungen entlang der Reaktionswege, die den verschiedenen Modellen entsprechen, in Vakuum durchgeführt, wobei auch nicht-fluoreszierende Derivate von DMABN für den Vergleich einbezogen wurden. Zunächst wurden die elektronisch angeregten Zustände durch Konfigurationswechselwirkung mit einzelnen Anregungen (CIS) optimiert. Anschließend wurden Einpunktberechnungen mit vollständiger aktiver Raum selbstkonsistenter Felder (CASSCF), vollständiger aktiver Raum zweiter Ordnung Störungstheorie (CASPT2) und zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) durchgeführt. Die Ergebnisse sind stark von der Menge der Elektronenkorrelationen abhängig. Nur CASPT2-Potentialkurven und Energieunterschiede sowie CASSCF-Dipolmomente und Oszillatorkräfte stimmen mit den Experimenten überein. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die Ergebnisse verschiedener hochauflösender elektronischer Strukturmethoden konvergieren zu einem geschlossenen Bild. Obwohl LE- und CT-ähnliche Zustände bereits an der Franck-Condon-Geometrie, ausschließlich entlang der TICT-Koordinate, die letztere ein niedriges angeregtes Singlet-Zustand über die Kreuzung mit der LE-Potentialoberfläche. Die WICT- und PICT-Reaktionswege führen nur zu geringfügigen Änderungen der Zustandsmerkmale. Entlang des RICT-Reaktionswegs wird ein drittes angeregtes Zustand stabilisiert, was möglicherweise einen Quenchannele darstellt.

Als Dual-Fluoreszenz von DMABN nur in Lösung, wird in der zweiten Teil der Lösungseinfluss untersucht. Hierzu wurden mit Hilfe von Molekulardynamik (MD) Simulationen. Hierzu wurden die verschiedenen elektronischen Zustände entlang des TICT-Reaktionswegs durch ihre CIS-Geometrien, CASSCF-Partialladungen, CASPT2-Energien sowie zusätzliche Lennard-Jones-Potentiale; dies wurde in Kombination mit verschiedenen Lösungsmitteln, die durch Kraftfelder beschrieben werden. Dadurch lässt sich die Energetik und die Struktur des Ladungstransferprozesses auf der molekularen Ebene in vielfältiger Weise untersuchen, indem ein starres und ein flexibles Modell für DMABN verwendet werden. Es war möglich, die Dynamik der Solvation und die Reaktion durch nicht-Gleichgewichtsmolekulare Dynamik (NEMD) und innerhalb der linearen Antwortnäherung zu untersuchen. Im Vergleich mit dem Experiment ist die Stabilisierung in Lösung unterschätzt, was möglicherweise auf die Vernachlässigung von Polarisierungseffekten zurückzuführen ist. Dennoch lässt sich zeigen, dass nicht-polare Lösungsmittel im Allgemeinen keine wesentlichen Änderungen an den Potentialkurven bewirken, während die Grund- und die LE-Zustände in polaren Lösungsmitteln ebenfalls kaum beeinflusst werden. Im Gegensatz dazu stabilisieren diese Lösungen den CT-Zustand mit dem gedrehten Dimethylamino-Gruppe, so dass es das globale Minimum der angeregten Singlet-Zustände darstellt. Die Solvation wird hauptsächlich durch eine stärkere Orientierung der Lösungsmittelmoleküle in Bezug auf die funktionellen Gruppen von DMABN bewirkt. Die Solvationdynamik wurde insbesondere in Acetonitril analysiert, wo sie sich typischerweise in zwei Phasen abspielt. Durch die Berücksichtigung der Dimethylamino-Torsion wird die Beschleunigung des LE-Zustands bis zu einem Gleichgewicht zwischen beiden Zuständen erreicht, von dem die normale Emission auftritt. Für den CT-Zustand verläuft es umgekehrt, d. h. es wird verlangsamt, weshalb die anomale Fluoreszenz verzögert auftritt. Aus diesen Ergebnissen lässt sich ein Vorschlag für den Mechanismus des photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfers von DMABN in polarer Lösung formulieren.