

Quantenchemische und molekulardynamische Untersuchungen zur Photoanregung von Riboflavin

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„doctor rerum naturalium“

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin „Theoretische Chemie“

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam
angefertigt am
Institut für Chemie
Theoretische Chemie

von

Bastian Klaumünzer

geb. am 25.01.1983 in Berlin

2012

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen
3.0 Deutschland

Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2013/6317/>
URN [urn:nbn:de:kobv:517-opus-63171](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-63171)
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-63171>

*Das Vergleichen ist das Ende des Glücks
und der Anfang der Unzufriedenheit.*

Søren Kierkegaard (dänischer Philosoph, 1811 - 1855)

Vorwort

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von September 2008 bis Juni 2012 am Institut für Chemie in der Arbeitsgruppe Theoretische Chemie (Professor Saalfrank) an der Universität Potsdam angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Peter Saalfrank und Herrn Dr. Dominik Kröner für die Themenstellung und die stete Betreuung bedanken.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Herrn PD Dr. Tillmann Klamroth, Herrn Dr. Jan Götze, Herrn Dr. Tilo Mathes und Herrn Dr. Alexander Weigel und Herrn Prof. Dr. Nikolaus Ernsting für die fachlichen Diskussionen bedanken; bei Herrn Robert Scholz für viele kleine Zuarbeiten und Diskussionen.

Zu weiterem Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. Hans Lischka, Herrn Dr. Mario Barbatti, Herrn Dr. Matthias Ruckebauer und Felix Plasser für die Einführung und Beratung in den Fragen die Dynamik betreffend.

Auch möchte ich mich bei Frau Dr. Britta van Kempen für die finale Motivation bedanken.

Meiner Familie, besonders meiner Frau, gilt mein besonderer Dank für die Unterstützung außerhalb der Universität.

Darüber hinaus möchte ich der gesamten Arbeitsgruppe Theoretische Chemie für das entspannte und freundliche Arbeitsklima danken.

Nicht zuletzt möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung danken.

Veröffentlichungen

1. D. Kröner und B. Klaumünzer, **Laser-operated chiral molecular switch: Quantum simulations for the controlled transformation between achiral and chiral atropisomers**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** (2007), 5009-5017.
2. D. Kröner und B. Klaumünzer, **Stereoselective laser pulse control of an axial chiral molecular model system supporting four stereoisomers** *Chem. Phys.* **338** (2007), 268-276.
3. D. Kröner, B. Klaumünzer und T. Klamroth, **From stochastic pulse optimization to a stereoselective laser pulse sequence: Simulation of a chiroptical molecular switch mounted on adamantane** *J. Phys. Chem. A* **112** (2008), 9924-9935 .
4. B. Klaumünzer und D. Kröner, **N-inversion in 2-azabicyclopentane derivatives: Model simulations for a laser controlled molecular switch** *New J. Chem.* **33** (2009), 186-195.
5. B. Klaumünzer, D. Kröner und P. Saalfrank, **(TD-)DFT Calculation of Vibrational and Vibronic Spectra of Riboflavin in Solution** *J. Phys. Chem. B* **114** (2010), 10826-10834.
6. A. Weigel, A. Dobryakov, B. Klaumünzer, M. Sajadi, P. Saalfrank und N. Ernsting, **Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy of Flavin After Optical Excitation** *J. Phys. Chem. B* **115** (2011), 3656- 3680.
7. B. Klaumünzer, D. Kröner, H. Lischka und P. Saalfrank, **Non-adiabatic excited state dynamics of riboflavin after photoexcitation**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012), 8693-8702.
8. R. Steyrleuthner, M. Schubert, I. Howard, B. Klaumünzer, C. Schilling, Z. Chen, P. Saalfrank, F. Laquai, A. Facchetti und D. Neher, **Aggregation in a High Mobility n-type Low Bandgap Copolymer with Implications on Morphology and Charge Transport** *J. Am. Chem. Soc.* (2012), akzeptiert.
9. B. Klaumünzer, R. Scholz und P. Saalfrank, **A DFT study of vibrational spectra of isotopic substituted Riboflavin in different environments** (2012), in Vorbereitung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
1.1	Biologische Photorezeptoren	11
1.2	Flavine als Photorezeptoren	11
1.3	Motivation	13
1.4	Aufbau der Arbeit	13
2	Theoretische Konzepte	15
2.1	Quantenchemie	15
2.1.1	Die Schrödingergleichung	15
2.1.2	Die Hartree-Fock-Methode	17
2.1.3	Basissätze	17
2.1.4	Dichtefunktionaltheorie	18
2.1.5	Lösungsmittelleffekte	23
2.1.6	Normalmoden	24
2.2	Vibronische Übergänge	25
2.2.1	Absorptionsspektren	25
2.2.2	Emissionsspektren	32
2.3	Resonanz-Raman-Spektroskopie	33
2.4	„Ab initio“ Molekulardynamik	34
2.4.1	Einleitung	34
2.4.2	Nicht-adiabatische Dynamik basierend auf klassischen Trajektorien	36
2.4.3	Tully's „surface hopping“ Methode	38
3	Strukturelle Charakterisierung von Riboflavin	39
3.1	Modelle	39
3.2	Geometrische Strukturen	40
3.3	Schwingungsspektren	42
3.3.1	Vibrationsanalyse	42
3.3.2	Resonanz-Raman-Spektren	48
3.3.3	Isotopenmarkierungsexperimente mit C-Atomen	55
4	Vibronische Spektren	59
4.1	Analyse des vibronischen Absorptionsspektrums	59
4.1.1	Generelle Analyse unter Berücksichtigung des ersten angeregten Zustands	59

4.1.2	Vergleich verschiedener Näherungen	65
4.1.3	Weitergehende Analyse unter besonderer Berücksichtigung höherer Zustände	67
4.2	Analyse des vibronischen Fluoreszenzspektrums	70
5	Dynamik im angeregten Zustand	73
5.1	Experimentelle Ergebnisse	73
5.2	Präparation der Dynamiksimulation	74
5.3	Stimuliertes Emissionsspektrum	75
5.4	Statistische Analyse	75
5.5	Ergebnisse	77
5.5.1	Stimuliertes Emissionsspektrum von Riboflavin	77
5.6	Dynamik im angeregten Zustand von RF	80
5.7	Dynamik des RF-4H ₂ O-Modells	85
6	Erste Untersuchungen zur BLUF-Domäne	89
6.1	Einleitung	89
6.2	Der QM/MM-Ansatz	89
6.3	Präparation des Modells	91
6.4	Schwingungsspektren	92
6.5	Vibronische Spektren	94
6.5.1	Das Modell	94
6.5.2	Absorptionsspektrum	95
6.5.3	Emissionsspektrum	97
6.6	Dynamik	99
6.6.1	Stimuliertes Emissionsspektrum	99
6.6.2	Essential dynamics-Analyse	101
6.7	Zusammenfassung	102
7	Zusammenfassung und Ausblick	103
7.1	Zusammenfassung	103
7.2	Ausblick	105
	Literaturverzeichnis	107
A	Dynamikgleichungen	A
A.1	Herleitung der Gleichung (2.12)	A
A.2	Herleitung der Gleichung (2.79)	B
B	Autokorrelationsfunktion im IMDHOFAD-Modell	C
C	Isotopensubstitution	E
C.1	RF in Wasser	E
C.2	RF in der Gasphase und in DMSO	G

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Biologische Photorezeptoren

Die Umwandlung von Sonnenlicht in durch Pflanzen und andere Organismen, z.B. phototrophe Bakterien, nutzbare Energie ist von größter Bedeutung für das Leben auf der Erde. Diesen biologischen Vorgang nennt man Photosynthese. Hierbei wird die Energie des Sonnenlichts in chemische Energie umgewandelt und gespeichert. Dies geschieht durch die Synthese von organischen Verbindungen (Kohlenhydraten) aus anorganischen Verbindungen (Kohlendioxid und Wasser). Sonnenlicht treibt nicht nur die Umwandlung zu chemischer Energie an, sondern es werden auch Mechanismen benötigt, um die optimale Sonnenbelichtung zu regulieren. Zu diesem Zweck verwenden diese Organismen Proteine, bekannt als Photorezeptoren, als ihre „Augen“. Abhängig vom eingebetteten photoaktiven Molekül (Chromophor) oder den ersten Schritten ihrer Photoaktivierung, können die Photorezeptoren in sechs verschiedene Familien aufgeteilt werden¹: Diese Familien sind die Rhodopsine², Phytochrome³, Xanthopsine⁴, Phototropine^{5,6}, Cryptochrome⁷ und BLUF („Blue Light photoreceptor Using Flavin“)-Proteine⁸. Die Familie der Phototropine, zum Beispiel, vermittelt Phototropismus, das lichtinduzierte Wachstum der Pflanzen hin zum Licht. Dies erlaubt Pflanzen die verfügbare Sonneneinstrahlung optimal zu nutzen, und, noch wichtiger, mögliche Schäden durch übermäßiges Licht zu vermeiden. Andere Beispiele für lichtinduzierte Prozesse sind das Öffnen und Schließen von Poren (Stoma) z.B. in Pflanzenblättern, um die Verdunstung des Wassers zu regulieren, die Bewegung der Chloroplasten in den Zellen zu Bereichen höherer Lichtintensität bei schwachen Lichtbedingungen (Phototaxie) und weg von Bereichen hoher Lichtintensität im umgekehrten Fall und Gametogenese (die Bildung der Keimzellen während der Meiose). Kurz: Photogetriebene Prozesse spielen eine wichtige Rolle in der Natur.

1.2 Flavine als Photorezeptoren

Die Familie der Flavine spielt eine wichtige Rolle in der Biologie als Chromophor der Blaulicht-Photorezeptoren^{1,9,10} in den BLUF und LOV („Light Oxygen Voltage“) Domänen. Für seine grundlegenden Arbeiten zu den Flavin-Molekülen wurde Paul Karrer mit dem Nobelpreis für Chemie im Jahr 1937 geehrt. Prominente Mitglieder

der Klasse der Flavine (7,8-dimethyl substituierte Isoalloxazine), siehe Abb. 1.1, sind Lumiflavin, Riboflavin (Vitamin B₂, Lactoflavin, RF), Flavinmononucleotid (FMN) und Flavin-Adenin-Dinucleotid (FAD).

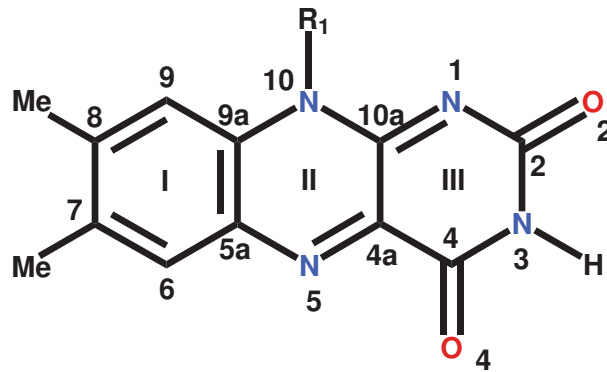


Abbildung 1.1: Chemische Struktur und Bezeichnung des Flavins. $R_1=H$: Isoalloxazin; $R_1=CH_3$: Lumiflavin; $R_1=$ Ribityl: Riboflavin (RF); $R_1=$ Ribityl-5'-phosphat: FMN; $R_1=$ Ribityl-(9-adenosyl)-pyrophosphate: FAD.

Die Photochemie/Photophysik der Flavine im angeregten Zustand regelt eine Reihe von wichtigen photobiologischen und photochemischen Prozessen bei der Photosynthese in Pflanzen. In Photorezeptoren wird ein Chromophor durch sichtbares Licht aus seiner so genannten „Ruhe-“ oder „Dunkelkonfiguration“ im elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand angeregt. Nach dieser Photoanregung wird die sogenannte „Licht-“ oder „Signalkonfiguration“ gebildet und ein Signal übertragen.

Während die primären Aktivierungsschritte in photoaktiven Co-Faktoren, wie Chromophore auch genannt werden, wie Retinal, Phytochromobilin oder Cumarsäure E/Z-Isomerisierung beinhalten, zeigt die Flavinstruktur dagegen keine größeren strukturellen Veränderung bei Lichtanregung^{10,11}. Domänen, die Flavine enthalten, sind wie erwähnt LOV und BLUF. In LOV-Domänen wird festgestellt, dass die Bildung der Signalkonfiguration mit der Bildung eines Triplett-Zustands durch Inter-System-Crossing (ISC) einhergeht, gefolgt von einer kovalenten Addition eines benachbarten Cysteins an das Flavin auf der Mikrosekundenzeitskala^{11,12}. Flavin in anderen Photorezeptoren ist weniger gut verstanden. BLUF-Domänen zeigen nur geringe strukturelle Veränderungen bei Belichtung. Bei der Bildung der Signalkonfiguration wird eine 10 nm Rotverschiebung des Absorptionsspektrums gefunden¹³. Es wurden bereits eine Reihe von Untersuchungen, sowohl experimentell als auch theoretisch, durchgeführt, um die Photophysik und -chemie der BLUF-Domäne¹⁴⁻¹⁷ zu verstehen.

Bei Blaulichtanregung wird Flavin in einen angeregten Zustand gepumpt. Femtosekundenaufgelöste transiente Absorptionsspektroskopie und Infrarotexperimente weisen darauf hin, dass die Signalkonfiguration auf einer 100 ps-Zeitskala durch Elektronen- und Protonentransfer¹⁴⁻¹⁶ gebildet wird. Es wird hier eine Umordnung des Wasserstoffbrückennetzwerks der Proteine um den Chromophor beobachtet. Der Mechanismus, der diskutiert wird, geht von einer 180°-Drehung eines Glutaminrests

aus, gefolgt von einer Änderung in der Ausrichtung eines Tryptophanrests^{14,17,18}.

1.3 Motivation

Zum Verständnis der Funktionsweise von Photorezeptoren, hier speziell von Flavin enthaltenden Domänen, in natürlichen Systemen ist es wichtig, die anfänglichen Photoanregungsprozesse zu verstehen. Hierbei von großem Interesse sind u.a. der Anregungsmechanismus, die Photochemie, spektroskopische Eigenschaften und die Photophysik. Besonders interessant sind die vielfältigen Prozesse, die im angeregten Zustand in Flavinmolekülen ablaufen. Doch bisher ist wenig über die Prozesse nach optischer Anregung der Flavine in der BLUF-Domäne im angeregten Zustand bekannt. Für das Verständnis der Mechanismen in der BLUF-Domäne ist auch wichtig zu wissen, wie sich Flavin ohne eine Aminosäureumgebung verhält.

So wurde kürzlich das Infrarotspektrum des angeregten Zustands von Riboflavin durch Femtosekunden-Infrarotspektroskopie von Wolf et al.^{19,20} untersucht. Ebenso wurden die photoinduzierten Prozesse von Riboflavin mit Hilfe von transientser Absorption und femtosekunden stimulierter Resonanz-Ramanspektroskopie durch Weigel et. al.²¹⁻²³ studiert.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen nun stationäre Spektren mit theoretischen Mitteln untersucht werden. Ebenso sollen, mittels berechneter „zeitaufgelöster“ Emissionsspektren, die ersten Femtosekunden nach optischer Anregung beschrieben werden. In dieser Arbeit sollen dafür Methoden der Quantenchemie und Molekulardynamik verwendet werden. Es soll hier untersucht werden, was bei der Anregung und was nach der Anregung von Riboflavin passiert. Zur Untersuchung der Anregungsvorgänge sollen Absorptions- und Emissionsspektren berechnet werden, die nicht nur die elektronische Anregung beschreiben, sondern auch die gleichzeitig angeregten Schwingungen mitberücksichtigen. Danach sollen die Ergebnisse einer Dynamik zeigen, was in den ersten 200 fs nach optischer Anregung mit Riboflavin im angeregten Zustand geschieht. In den einzelnen Kapiteln dieser Arbeiten werden dann auch die zugehörigen experimentellen Ergebnisse kurz eingeführt.

1.4 Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 sollen die verwendeten theoretischen Methoden dargestellt werden. In Kapitel 3 werden die Modelle, die in dieser Arbeit untersucht werden, mit ihren strukturellen Eigenschaften erläutert. In den Kapiteln 4 und 5 werden Ergebnisse der Berechnungen der Absorptions-, Emissionsspektren und die der Dynamik im angeregten Zustand vorgestellt. Weiter (Kapitel 6) werden erste Ergebnisse zu Berechnungen zur BLUF-Domäne gezeigt. In Kapitel 7 schließlich werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick zu fortführenden theoretischen Untersuchungen gegeben. Die Kapitel 3, 4 und 5 entsprechen in ihrer Argumentationslinie den Publikationen 5 und 7, sowie Teilen aus Publikation 6, die im Rahmen dieser Dissertation entstanden sind.

Kapitel 2

Theoretische Konzepte

2.1 Quantenchemie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe von quantenchemischen Untersuchungen durchgeführt. Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit den Programmpaketen Turbomole²⁴ oder GAUSSIAN²⁵ durchgeführt. In diesem Kapitel der Arbeit sollen die theoretischen Konzepte, die in dieser Arbeit verwendet wurden, kurz erläutert werden.

2.1.1 Die Schrödingergleichung

Will man in der Quantenchemie ein Problem beschreiben, so muss die Schrödingergleichung gelöst werden. In ihrer allgemeinsten Form lautet die Schrödingergleichung in atomaren Einheiten:

$$i \frac{d}{dt} \Psi(\underline{r}, \underline{R}, t) = \hat{H} \Psi(\underline{r}, \underline{R}, t) \quad (2.1)$$

\hat{H} stellt hierbei den molekularen Hamiltonoperator der Elektronen und Kerne dar. \underline{R} und \underline{r} sind die Kern- bzw. Elektronkoordinaten, t ist die Zeit.

Der molekulare Hamiltonoperator \hat{H} wird in einen Kern- (\hat{H}_K) und einen Elektronenanteil (\hat{H}_e) zerlegt:

$$\hat{H} = \hat{H}_K + \hat{H}_e. \quad (2.2)$$

Hier enthält \hat{H}_K den kinetischen Energieoperator der Kerne \hat{T}_K und die Kern-Kern-Abstoßung V_{KK} . Der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_e enthält die kinetische Energie der Elektronen (\hat{T}_e) und die Kern-Elektron-Wechselwirkungen (V_{eK}) sowie die Elektron-Elektron-Abstoßung (V_{ee}).

$$\begin{aligned} \hat{H}_K &= \hat{T}_K + V_{KK} = \sum_{A=1}^{N_K} -\frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{A=1}^{N_K} \sum_{B>A}^{N_K} \frac{Z_A Z_B}{|\underline{R}_A - \underline{R}_B|} \\ \hat{H}_e &= \hat{T}_e + V_{ee} + V_{eK} \\ &= \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{u<i}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_u|} - \sum_A^{N_K} \sum_i^{N_e} \frac{Z_A}{|r_i - \underline{R}_A|}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\underline{r}, \underline{R})$ lässt sich als Produkt aus der Kern- (κ) und aus der Elektronenwellenfunktion (ψ) des Systems ansetzen. Die Gesamtwellenfunktion ist weiterhin eine Summe über alle elektronischen Zustände j ($j = 1, \dots, N_s$):

$$\Psi(\underline{r}, \underline{R}, t) = \sum_j^{N_s} \kappa_j(\underline{R}, t) \psi_j(\underline{r}; \underline{R}). \quad (2.4)$$

Hier sind j die elektronischen Zustände. Mit der Definition des Hamiltonoperators und diesem Ansatz für die Gesamtwellenfunktion kann die zeitabhängige Schrödingergleichung umgeschrieben werden zu (aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die Abhängigkeit der Wellenfunktionen von der Elektron- und Kernkoordinaten sowie von der Zeit nicht mehr angezeigt):

$$i \frac{d}{dt} \sum_j^{N_s} \kappa_j \psi_j = \sum_j^{N_s} (\hat{T}_K + \hat{H}_e + V_{KK}) \kappa_j \psi_j = \sum_j^{N_s} (\hat{T}_K \kappa_j \psi_j + (\hat{H}_e + V_{KK}) \kappa_j \psi_j). \quad (2.5)$$

Nach Einsetzen des Kernhamiltonoperators, anschließender Multiplikation von links mit ψ_k^* und Integration über \underline{r} erhält man, *:

$$i \frac{d}{dt} \kappa_k = -\frac{1}{2} \sum_A^{N_K} \frac{\nabla_A^2}{M_A} \kappa_k + \sum_j^{N_s} \left(\langle \psi_k | \hat{H}_e + V_{KK} | \psi_j \rangle_{\underline{r}} - \frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \left(\langle \psi_k | \nabla_A^2 | \psi_j \rangle_{\underline{r}} + 2 \langle \psi_k | \nabla_A | \psi_j \rangle_{\underline{r}} \nabla_A \right) \right) \kappa_j. \quad (2.6)$$

Es wird definiert:

$$\nabla_M^2 \equiv \sum_A^{N_K} \frac{\nabla_A^2}{M_A} = -2\hat{T}_K \quad (2.7)$$

$$H_{kj}(\underline{R}) \equiv \langle \psi_k | \hat{H}_e + V_{KK} | \psi_j \rangle_{\underline{r}} \quad (2.8)$$

$$G_{kj}(\underline{R}) \equiv \langle \psi_k | \nabla_M^2 | \psi_j \rangle_{\underline{r}} \quad (2.9)$$

Zusätzlich wird

$$\hat{v}^A \equiv -i \frac{\nabla_A}{M_A} \quad (2.10)$$

als „Geschwindigkeitsoperator“ des Kerns A definiert, welcher später bei der Diskussion für die ab initio Dynamik noch benötigt wird, und

$$F_{kj}^A(\underline{R}) \equiv \langle \psi_k | \nabla_A | \psi_j \rangle_{\underline{r}}. \quad (2.11)$$

Diese Definitionen (Gl. (2.7)–(2.11)) setzt man in Gl. (2.6) ein, siehe Anhang A, und erhält:

$$i \frac{d}{dt} \kappa_k = -\frac{1}{2} \nabla_M^2 \kappa_k + \sum_j^{N_s} \left(H_{kj}(\underline{R}) - \frac{1}{2} G_{kj} + i F_{kj}^A \hat{v}^A \right) \kappa_j. \quad (2.12)$$

*Eine vollständige Herleitung findet sich im Anhang A.

mit

$$\hat{v} = (\hat{v}^A, \hat{v}^B, \dots, \hat{v}^{N_A}) \text{ und } \hat{F}_{kj} = (\hat{F}_{kj}^A, \hat{F}_{kj}^B, \dots, \hat{F}_{kj}^{N_A}). \quad (2.13)$$

Es existieren verschiedene Näherungen zur Lösung der Schrödingergleichung. Setzt man z.B. alle $G_{kj} = 0$ und $\underline{F}_{kj}^A = \underline{0}$ für alle k, j und A , so erhält man die sogenannte Born-Oppenheimer-Näherung (BO-Näherung)²⁶. Setzt man nur alle Nicht-Diagonal-Elemente ($k \neq j$) von G_{kj} und \underline{F}_{kj}^A Null, so hat man die adiabatische Näherung.

Zur Berechnung der Energie und verschiedener Eigenschaften eines Moleküls wird die zeitunabhängige Schrödingergleichung gelöst:

$$\hat{H}\Psi(\underline{r}, \underline{R}) = E\Psi(\underline{r}, \underline{R}), \text{ mit } \Psi(\underline{r}, \underline{R}) = \sum_j^{N_s} \kappa_j(\underline{R})\psi_j(\underline{r}; \underline{R}). \quad (2.14)$$

Im Rahmen der BO-Näherung erhält man dann zeitunabhängige ungekoppelte Potenzialflächen:

$$V_k(\underline{R}) = E_{e,k}(\underline{R}) + V_{KK}(\underline{R}). \quad (2.15)$$

$E_{e,k}$ ist die elektronische Energie im Zustand k .

2.1.2 Die Hartree-Fock-Methode

Eine der ersten Methoden, Energien und Wellenfunktionen von quantenmechanischen Vielteilchensystemen näherungsweise zu berechnen, ist die Hartree-Fock-Methode. In der Hartree-Fock (HF)-Methode^{27,28} wird die Wellenfunktion der Elektronen näherungsweise als antisymmetrisches Produkt (Slater-Determinante) von Einelektronen-Wellenfunktionen (den Orbitalen, genauer gesagt den Spinorbitalen) angesetzt und darauf das Rayleigh-Ritz-Prinzip angewandt. Letzteres besagt, dass die Energie einer beliebigen Wellenfunktion eines molekularen Systems als Erwartungswert des Hamiltonoperators berechnet werden kann und diese Energie immer über der Grundzustandsenergie des Systems liegt. Folglich werden die Orbitale so variiert, dass die Energie minimal wird (Variationsprinzip). Die Anwendung des Näherungsansatzes für die Wellenfunktion und des Variationsprinzips resultiert in den Hartree-Fock-Gleichungen, welche gekoppelte Einelektronen-Differentialgleichungen für jedes Orbital darstellen. Diese Gleichungen muss man iterativ lösen, da auf ein Elektron das gemittelte Potenzial aller anderen Elektronen wirkt.

2.1.3 Basissätze

Eine direkte numerische Lösung der Hartree-Fock-Gleichung ist nur für kleine Systeme möglich.

In der Praxis werden die Raumanteile der Molekülorbitale (MO) durch eine Linearkombination von Atomorbitalen (AO) ϕ zusammengesetzt (LCAO-MO-Methode):

$$\psi_j(\underline{r}_i) = \sum_{k=1}^M C_{kj} \phi_k(\underline{r}_i). \quad (2.16)$$

Die M Basisfunktionen ϕ_k können Linearkombinationen aus Gaußfunktionen in kartesischen Koordinaten sein, die sogenannten primitiven Gauß-Orbitale (PGTO, von engl. „Primitive-Gaussian-Type-Orbitals“):

$$\chi = N x^u y^v z^w e^{-\alpha r^2} \quad (2.17)$$

Um ein realistisches Verhalten zu erhalten, wird eine bestimmte Anzahl an PGTOs zu einem einzigen kontrahierten Gauß-Orbital (CGTO, von engl. „Contracted-Gaussian-Type-Orbitals“) linearkombiniert.

Wenn in Molekülen Bindungen gebildet werden, werden Atomorbitale von benachbarten Atomen verzerrt (oder polarisiert). Um Polarisierungseffekte zu berücksichtigen, werden zusätzliche CGTOs hinzugefügt. Meistens sind es Basisfunktionen für höhere Quantenzahlen (Drehimpulsquantenzahlen) l . In dieser Arbeit wird in den meisten Fällen ein Triple- ζ -Valenz-mit-Polarisation-Basissatz benutzt²⁹. Das heißt, für die inneren Atomorbitale wird ein einziges und für die Valenzschale drei CGTO benutzt. Zusätzlich wird ein CGTO mit einer höheren Quantenzahl l als das der Valenzschale für jedes Atom hinzugefügt. Also für Wasserstoff haben wir dann drei CGTO für die s -Orbitale und ein CGTO für das p -Orbital für die Polarisierungseffekte. Für Kohlenstoff haben wir ein CGTO für das $1s$ -Orbital, drei CGTO für das $2s$ -Orbital und drei CGTO für die $2p$ -Orbitale und für die Polarisierung ein $3d$ CGTO.

2.1.4 Dichtefunktionaltheorie

Die mit der Hartree-Fock-Methode errechnete Energie erreicht nie den exakten Wert, selbst wenn man einen unendlich großen Basissatz verwenden würde. Bei diesem Grenzfall würde das sogenannte Hartree-Fock-Limit erreicht. Der Grund dafür ist, dass durch die Verwendung des gemittelten Potentials die Elektronenkorrelation, also die genaue Wechselwirkung der Elektronen untereinander, nicht erfasst wird.

Wird die Energie aus der Schrödingergleichung in nicht-relativistischer und Born-Oppenheimer-Näherung als exakte Energie E_{ex} bezeichnet, so gilt für N_e -Elektronensysteme mit $N_e > 1$ stets:

$$E_{\text{HF}} > E_{\text{ex}}. \quad (2.18)$$

Die Korrelationsenergie E_{corr} ist, wie oben bereits angedeutet, der Energieunterschied zwischen der exakten und der HF-Energie:

$$E_{\text{ex}} - E_{\text{HF}} = E_{\text{corr}}. \quad (2.19)$$

Es wurden Methoden entwickelt, die in der Lage sind – zumindest teilweise – die Elektronenkorrelation zu erfassen. Eine solche Methode ist die weiterverarbeitete Dichtefunktionaltheorie (DFT).

2.1.4.1 Dichtefunktionaltheorie im Grundzustand

Die Grundidee der DFT ist nun, dass die Energie eines elektronischen Systems von der Elektronendichte ρ abhängt. Nach den Hohenberg-Kohn-Theoremen³⁰, kann die

Gesamtenergie E und die Ladungsdichte ρ eines N_e Elektronensystems in der Gegenwart eines externen Potentials v_{ext} (typischerweise das elektrische Feld der Kerne und angelegte elektrische Felder), durch Minimierung eines Funktionals der Dichte erhalten werden. Es gibt zwei Hohenberg-Kohn-Theoreme. Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem besagt: „Die Grundzustandsenergie ist ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte“. Das zweite Hohenberg-Kohn Theorem besagt, dass ein Variationsprinzip für Elektronendichten existiert.

Eine praktische Methode, um die Energie im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie zu berechnen, ist die Einführung von Orbitalen im Rahmen der Kohn-Sham-Methode^{31,32}. In diesem Rahmen erhält man die sogenannten spinfreien Einteilchen-Kohn-Sham-Gleichungen in Analogie zu den Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\hat{f}^{\text{KS}}\psi_i^{\text{KS}} = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}[\rho](\underline{r}) \right] \psi_i^{\text{KS}} = \epsilon_i^{\text{KS}}\psi_i^{\text{KS}} \quad (2.20)$$

mit dem Kohn-Sham-Operator \hat{f}^{KS} , der Kohn-Sham-Orbitalenergie ϵ_i^{KS} des Orbitals i , der Dichte $\rho(\underline{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i^{\text{KS}}(\underline{r})|^2$ und dem effektiven Einteilchen-Potenzial $v_{\text{eff}}[\rho](\underline{r})$:

$$v_{\text{eff}}[\rho](\underline{r}) = v_{\text{ext}}(\underline{r}) + v_{\text{H}}[\rho](\underline{r}) + v_{\text{xc}}[\rho](\underline{r}). \quad (2.21)$$

Das effektive Potenzial besteht demnach aus drei Größen:

1. Der erste Term ist das externe Potenzial:

$$v_{\text{ext}}(\underline{r}) = \frac{\delta \int (v_{\text{ext}}(\underline{r})\rho(\underline{r}))d\underline{r}}{\delta \rho(\underline{r})}, \quad (2.22)$$

z.B. für ein Molekül ohne externe Felder ist

$$v_{\text{ext}}(\underline{r}) = -\sum_A^{N_K} \frac{Z_A}{|\underline{r} - \underline{R}_A|}.$$

2. Der zweite Term ist das Coulombpotenzial, also der Potenzialeinfluss eines Elektrons auf ein anderes:

$$v_{\text{H}}[\rho](\underline{r}) = \int \frac{\rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r}'. \quad (2.23)$$

3. Und der dritte Term ist das Austausch-Korrelationspotenzial:

$$v_{\text{xc}}[\rho](\underline{r}) \equiv \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})}. \quad (2.24)$$

mit dem Austausch-Korrelationspotenzial E_{xc} (XC-Funktional).

2.1.4.2 Austausch-Korrelations-Funktionale

Eine allgemeine analytische Form für das exakte Austausch-Korrelations-Funktional ist derzeit für reale Systeme nicht bekannt. Für dieses Funktional gibt es aber eine Reihe von Näherungen. Der größte Fehler der DFT Methoden resultiert auch aus diesen Näherungen.

Es gibt verschiedene Arten von XC-Funktionalen. Die einen enthalten Parameter (z.B. B3LYP), welche mit semi-empirischen Methoden an „exakte“ Berechnungen oder experimentelle Daten von Molekülen oder Atomen angepasst wurden. Die anderen sind parameterfrei (z.B. LDA). In der lokalen Dichtenäherung (LDA, von engl. Local Density Approximation)³³ zum Beispiel ist das Austausch-Korrelations-Funktional gegeben durch:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho] dr, \quad (2.25)$$

wobei $\epsilon_{xc}[\rho]$ die Austausch-Korrelations-Energie-Dichte pro Elektron, hier in einem homogenen Elektronengas, der Dichte ρ ist.

In der gradientenkorrigierten Funktionalen (GGA von engl. Generalized Gradient Approximation) werden für das XC-Funktional nicht nur die Dichte $\rho(r)$ sondern auch deren Ableitung nach dem Ort (Gradient) berücksichtigt:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr. \quad (2.26)$$

Ein Beispiel für ein solches GGA-Funktional ist das PBE-Funktional³⁴, entwickelt von Perdew, Burke und Ernzerhof.

In dieser Arbeit wurde das Hybrid-Funktional B3LYP verwendet. Ein Hybrid-Austausch-Korrelations-Funktional wird in der Regel aus einer Linearkombination aus dem exakten Hartree-Fock-artigen Austausch-Funktional und expliziten Austausch- und Korrelations-Dichtefunktionalen konstruiert. B3LYP setzt sich wie folgt zusammen:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - A)E_x^{Slater} + AE_x^{exact} + B\Delta E_x^{B88} + CE_c^{LYP} + (1 - C)E_c^{VWN}; \quad (2.27)$$

mit $\Delta E_x^{B88} = E_x^{B88} - E_x^{Slater}$.

Es enthält auf der einen Seite Slaters Austausch-Funktional (LDA), das „exakte“ Hartree-Fock-artige Funktional E_x^{exact} und das gradientenkorrigierte Austausch-Funktional E_x^{B88} – entwickelt von A.D. Becke im Jahr 1988 – und auf der anderen Seite die Korrelationsfunktionale entwickelt von Lee, Yang und Parr (E_c^{LYP} (GGA)), sowie die von Vosko, Wilk und Nusair (E_c^{VWN} (LDA)). Die drei empirischen Parameter A, B und C geben die einzelnen Anteile an. Diese Parameter wurden von Becke nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an verschiedene atomare bzw. molekulare Eigenschaften angepasst³⁵. Hiernach erhält man für A einen Wert von 0.20, 0.72 für B und für C einen von 0.81. Es sind verschiedene Versionen des B3LYP-Funktional im Gebrauch. Diese Versionen unterscheiden sich im E_c^{VWN} -Anteil. Es gibt zwei gebräuchliche Versionen, die mit VWN(III) und VWN(V) bezeichnet werden. In dem quantenchemischen Programmpaket GAUSSIAN09²⁵ wird VWN(III) verwendet, während in TURBOMOLE6.3²⁴ VWN(V) benutzt wird. Mit Ausnahme der Dynamiksimulationen in Kapitel 5 und 6.6 wurden alle Rechnungen in dieser Arbeit mit der GAUSSIAN-Version des B3LYP-Funktional durchgeführt.

2.1.4.3 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie für angeregte Zustände

Im Rahmen dieser Arbeit sollen elektronisch angeregte Zustände untersucht werden. Eine sehr weit verbreitete Methode, um angeregte Zustände zu untersuchen,

ist die „time-dependent density functional theory“ (TD-DFT). TD-DFT wird dazu verwandt, Polarisierbarkeiten, Hyperpolarisierbarkeiten, Anregungsenergien und elektronische Absorptionsspektren (UV/vis) zu bestimmen. Im Folgenden sollen nun die formalen Aspekte der TD-DFT erläutert werden. Verschiedene Übersichtsartikel zum Thema TD-DFT können in Lit. 36–38 gefunden werden. Die Argumentation in diesem Kapitel folgt der Lit. 36 und 38.

Die theoretische Grundlage der TD-DFT sind die Runge-Gross (RG)-Theoreme³⁹, welche die Analoga zu den Hohenberg-Kohn-Theoremen für zeitabhängige Systeme darstellen. Die RG-Theoreme und deren Erweiterung^{40,41} zeigen, dass zwei gleiche externe Potenziale bis auf einen Phasenfaktor die gleiche Wellenfunktion $\Psi(t)$ ergeben.

Runge und Gross entwickelten ein Kohn-Sham-Schema für TD-DFT. In diesem Rahmen formuliert man zeitabhängige Kohn-Sham-Gleichungen (TDKS) in Analogie zur zeitunabhängigen Variante (Gl. (2.20)):

$$\hat{f}^{\text{KS}}(\underline{r}, t)\psi_i^{\text{KS}}(\underline{r}, t) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}[\rho](\underline{r}, t) \right] \psi_i^{\text{KS}}(\underline{r}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\psi_i^{\text{KS}}(\underline{r}, t). \quad (2.28)$$

In der obigen Gleichungen (2.28) sind $\psi_i^{\text{KS}}(\underline{r}, t)$ die zeitabhängigen Kohn-Sham-Orbitale. Die zeitabhängige Dichte $\rho(\underline{r}, t)$ ist gegeben als:

$$\rho(\underline{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i^{\text{KS}}(\underline{r}, t)|^2 \quad (2.29)$$

Für die Berechnung des Austausch-Korrelations-Potenzials wird die Zeitabhängigkeit der Dichte vernachlässigt, d.h. die Elektronen folgen den Kernen instantan (adiabatische Näherung). So kann also das Austausch-Korrelations-Potenzial $v_{\text{xc}}(\underline{r}, t)$ in v_{eff} näherungsweise berechnet werden als:

$$v_{\text{xc}}[\rho](\underline{r}, t) \approx \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho_t]}{\delta \rho_t(\underline{r})}. \quad (2.30)$$

$\rho_t(\underline{r})$ ist die Dichte zum Zeitpunkt t .

Wenn man heute von TD-DFT spricht, bezieht man sich in der Regel auf den TD-DFT Ansatz der linearen Antwort (LR-TD-DFT, LR=linear response). Hier analysiert man die lineare Antwort der zeitabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen in Bezug auf ein externes oszillierendes Feld. Um die zeitabhängige lineare Antwort der Einteilchen-Dichte auf ein solches Feld zu untersuchen, wird die zeitabhängige Störungstheorie erster Ordnung angewendet. Dafür wird angenommen, dass sich das molekulare System im elektronischen Grundzustand befindet. Anschließend wird das Grundzustandsproblem gelöst (Gleichung (2.20)). Zu dem effektiven Potenzial wird nun eine Störung hinzugefügt, die z.B. ein elektrisches Feld sein kann. Diese Störung führt zu einer Potenzialänderung δv_{eff} , einer Dichteänderung $\delta \rho$ bzw. einer Änderung der Kohn-Sham Wellenfunktion, $\delta \psi_i^{\text{KS}}$.

Setzt man diese Störung mit den gestörten Kohn-Sham-Wellenfunktionen in Gleichung (2.28) ein und subtrahiert die ungestörte TDKS, so erhält man:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}[\rho](\underline{r}, t) + \delta v_{\text{eff}}[\rho](\underline{r}, t) \right] \delta \psi_i^{\text{KS}}(\underline{r}, t) + \delta v_{\text{eff}}[\rho](\underline{r}, t)\psi_i^{\text{KS}}(\underline{r}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\delta \psi_i^{\text{KS}}(\underline{r}, t). \quad (2.31)$$

Die zentrale Größe in der LR-TD-DFT ist die lineare Antwortfunktion.

$$\chi(\underline{r}, t, \underline{r}', t') = \frac{\delta\rho(\underline{r}, t)}{\delta v_{\text{eff}}[\rho](\underline{r}', t')}. \quad (2.32)$$

Im Energieraum und im Rahmen der KS-Theorie lautet diese Antwortfunktion:

$$\chi(\underline{r}, \underline{r}', \omega) = \sum_a^{\text{occ}} \sum_r^{\text{virt}} \psi_a^{\text{KS}}(\underline{r}) \psi_r^{\text{KS}}(\underline{r}) \psi_a^{\text{KS}}(\underline{r}') \psi_r^{\text{KS}}(\underline{r}') \frac{2(\epsilon_a^{\text{KS}} - \epsilon_r^{\text{KS}})}{\omega^2 + (\epsilon_a^{\text{KS}} - \epsilon_r^{\text{KS}})^2}. \quad (2.33)$$

Hier bezeichnen a die ungestörten besetzten und r die unbesetzten Orbitale und ϵ_a^{KS} bzw. ϵ_r^{KS} die zugehörigen ungestörten Orbitalenergien.

Im Energieraum zeigt die lineare Antwortfunktion eine enge Verbindung zu den Polarisierbarkeiten und man kann die Anregungsenergien und Oszillatorstärken aus den Polstellen der Polarisierbarkeit ermitteln. M.E. Casida⁴² hat 1995 gezeigt, dass man das Auffinden der Polstellen in ein Eigenwertproblem umformulieren kann:

$$\begin{bmatrix} \underline{\underline{A}} & \underline{\underline{B}} \\ \underline{\underline{B}}^* & \underline{\underline{A}}^* \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \underline{\underline{X}} \\ \underline{\underline{Y}} \end{pmatrix}_k = \omega_k \begin{bmatrix} \underline{\underline{1}} & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & -\underline{\underline{1}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \underline{\underline{X}} \\ \underline{\underline{Y}} \end{pmatrix}_k \quad (2.34)$$

Hierbei ist ω_k eine Anregungsenergie. Außerdem sind die Matrixelemente der Matrizen $\underline{\underline{A}}$ und $\underline{\underline{B}}$ für Hybrid-Funktionale gegeben durch (mit dem Anteil c_{HF} an exaktem Austausch):

$$A_{ar,bs} = \delta_{ab}\delta_{rs}(\epsilon_r - \epsilon_a) + \langle ar|bs \rangle + c_{\text{HF}} \langle ab|rs \rangle + (1 - c_{\text{HF}}) \langle ar|h_{\text{xc}}|bs \rangle \quad (2.35)$$

$$B_{ar,bs} = \langle ar|sb \rangle - c_{\text{HF}} \langle as|rb \rangle + (1 - c_{\text{HF}}) \langle ar|h_{\text{xc}}|sb \rangle. \quad (2.36)$$

Hier sind a, b die besetzten und r, s virtuelle Orbitale. Darüber hinaus gilt,

$$\begin{aligned} \langle ij|lm \rangle &= \int \int \psi_i^*(\underline{r}) \psi_j^*(\underline{r}') \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \psi_l(\underline{r}) \psi_m(\underline{r}') d\underline{r} d\underline{r}', \\ \langle ij|h_{\text{xc}}|lm \rangle &= \int \int \psi_i^*(\underline{r}) \psi_j^*(\underline{r}') h_{\text{xc}}(\underline{r}, \underline{r}') \psi_l(\underline{r}) \psi_m(\underline{r}') d\underline{r} d\underline{r}'. \end{aligned}$$

h_{xc} wird Austausch-Korrelations-Kern genannt und ist in adiabatischer Näherung definiert als⁴³:

$$h_{\text{xc}}[\rho](\underline{r}, \underline{r}') = \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}[\rho_t]}{\delta\rho(\underline{r})\delta\rho(\underline{r}')}. \quad (2.37)$$

Die Oszillatorstärke ist in dieser Arbeit eine wichtige molekulare Eigenschaft. Die Oszillatorstärke f_{0k} für einen Übergang $0 \rightarrow k$ ist definiert als³⁷:

$$f_{0k} = \frac{2}{3} \omega_k \langle \Psi_0 | \underline{\underline{X}} | \Psi_k \rangle^2. \quad (2.38)$$

Für die Berechnung der Oszillatorstärke innerhalb der TD-DFT-Methode werden die Wellenfunktion für Grund- und angeregtem Zustand nicht berechnet. Man kann diese jedoch aus den Vektoren $\begin{pmatrix} \underline{\underline{X}} \\ \underline{\underline{Y}} \end{pmatrix}_k$ bestimmen.

Der Rechenaufwand der TD-DFT-Rechnungen skaliert grob wie N_e^3 , Lit. 44. Ein Faktor von 3-8 an Rechenzeit in Abhängigkeit vom molekularen System kann gespart werden, wenn die Resolution-of-Identity (RI)-Näherung verwendet wird, um die Coulomb-ähnlichen Terme der Gleichungen (2.35) und (2.36) auszuwerten^{45,46}.

Für elektronisch angeregte Valenzzustände, z.B. $\pi\pi^*$, $n\pi^*$ oder $n\sigma^*$ Anregungen, deren Anregungsenergien unterhalb der Ionisierungsenergie liegen, erreicht TD-DFT eine Genauigkeit von etwa 0.2-0.8 eV für die Anregungsenergie⁴⁷. Trotz des Erfolges für Valenzzustände hat LR-TD-DFT große Probleme bei der Berechnung von Rydbergzuständen, doppelt angeregter Zustände und charge-transfer-angeregter Zustände⁴⁸.

2.1.5 Lösungsmittelleffekte – das „polarizable continuum model“

Ein wichtiger Aspekt der Computerchemie ist es, den Einfluss einer Umgebung, wie zum Beispiel eines Lösungsmittels, auf die zu untersuchenden Eigenschaften des Moleküls zu untersuchen. Man kann die Methoden zur Untersuchung des Lösungsmittelleffekts grob in zwei Methoden unterteilen: da wären zum einen die Methoden, die die Lösungsmittelmoleküle explizit beschreiben (für wenige Solvensmoleküle Mikrosolvatation genannt) und zum anderen solche, die das Lösungsmittel als kontinuierliches Medium beschreiben (Kontinuumsmodell). Natürlich kann man auch beide Methoden kombinieren.

Das „polarizable continuum model“ (PCM), entwickelt von Tomasi und Mitarbeitern^{49,50}, ist eines der meist benutzten Kontinuumsmodelle. In diesen Kontinuumsmodellen wird das gelöste Molekül durch eine Ladungsverteilung beschrieben und in eine Kavität, bestehend aus einem einheitlich polarisierbaren Medium mit einer Dielektrizitätskonstante ϵ , eingebettet.

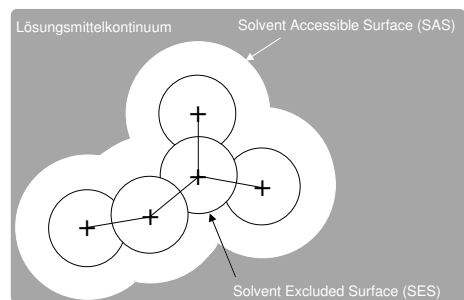


Abbildung 2.1: Schematische Repräsentation des SAS, beschrieben als die abgesteckte Fläche um das gelöste Molekül. SES ist die direkte Grenze zum gelösten Molekül, das nicht in Kontakt mit dem Lösungsmittelmolekül kommt.

Im Allgemeinen ist das Molekül nicht kugelförmig. Die Wahl der Form und Größe der Kavität ist so der wichtigste Schritt des Kontinuumsmodells. Die Kavität wird aus verschachtelten Kugeln zentriert um Atome oder Atomgruppen konstruiert. Typischerweise haben die Kugeln Radien von der Größe der van-der-Waals Radien der Atome, und ergeben damit die sogenannte „van-der-Waals Oberfläche“. Das ist auch gleichzeitig die „Solvent Excluded Surface (SES)“, gezeigt in Abb. 2.1. Hier formen die Kugeln kleine Taschen, in denen $\epsilon = 1$ gilt und in die das Lösungsmittel nicht eindringen kann. Der Teil, der die SES umgibt, wird „Solvent Accessible Surface (SAS)“ (mit $\epsilon \neq 1$) genannt, siehe Abb. 2.1.

Auf diese Art und Weise wurden Lösungsmittelleffekte unter dem Keyword „PCM“ in Gaussian09²⁵ implementiert, siehe Lit. 50–53. Hierfür werden als Input die Dielektrizitätskonstante und die Van-der-Waals-Radien der Atome benötigt, letztere sind in den GAUSSIAN09 bereits implementiert.

2.1.6 Normalmoden

Für ein nicht-lineares Molekül mit N_K Atomen gibt es $3N_K$ Freiheitsgrade. Je drei von ihnen entsprechen der Translation und Rotation; damit bleiben $3N_K - 6$ Freiheitsgrade für die Schwingungen des Moleküls. Die potentielle Energie eines Moleküls hängt von allen Verschiebungen ($x_i = R_i - R_{0i}$) der Atome aus ihren Gleichgewichtslagen (R_0) ab. In einem ersten Schritt werden zu Vereinfachung massengewichtete Koordinaten, q_i eingeführt,

$$q_i = M_i^{1/2} x_i \quad (2.39)$$

wobei M_i die Masse des Atoms i ist, das um x_i entlang einer kartesischen Koordinate (x, y, z) des Atoms verschoben ist. Für die Beschreibung von Molekülschwingungen benutzt man im Allgemeinen Normalkoordinaten Q_i , die Linearkombinationen der massengewichteten Verschiebungskoordinaten q_i sind. Diese Normalkoordinaten bilden einen Satz von $3N_K$ linear unabhängigen Koordinaten. Daher kann die zugehörige Schwingungswellenfunktion als Produkt der Wellenfunktionen der einzelnen Moden i gebildet werden.

$$\Phi_{\text{vib}} = \prod_i \phi^{(i)}(Q_i) \quad (2.40)$$

Jede dieser Wellenfunktionen genügt einer Schrödingergleichung der Form

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \phi^{(i)}(Q_i)}{dQ_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \phi^{(i)}(Q_i) = E \phi^{(i)}(Q_i). \quad (2.41)$$

Dies ist die Gleichung für den harmonischen Oszillator mit der Kraftkonstante λ_i , welche man durch Diagonalisieren der Hessematrix erhält. Die Energie für das Schwingungsniveau mit der Quantenzahl v der Mode i und der Schwingungsfrequenz ω_i ist gegeben durch:

$$E_{v_i} = (v_i + \frac{1}{2}) \omega_i \quad \omega_i = \lambda_i^{1/2} \quad v_i = 0, 1, 2, 3... \quad (2.42)$$

Im Allgemeinen wird ein Schwingungszustand als $|v_1 v_2 \dots\rangle$ bezeichnet, mit v_1, v_2 als Quantenzahlen der Mode 1, 2 und so weiter. Der Schwingungsgrundzustand zum Beispiel $|0_1 0_2 \dots\rangle$ hat die sogenannte Nullpunktsenergie (ZPE):

$$E_{\text{ZPE}} = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i \quad (2.43)$$

Durch die Berechnung der zweiten Ableitung der potentiellen Energie nach allen kartesischen Verschiebungskoordinaten erhält man die Kraftkonstantenmatrix des untersuchten Moleküls. Durch Diagonalisieren dieser Kraftkonstantenmatrix erhält man die Schwingungsfrequenzen als Eigenwerte und die Normalkoordinaten als Eigenvektoren.

Die jeweiligen Schwingungsintensitäten in einem IR-Spektrum berechnen sich in der doppelt-harmonischen Näherung nach Lit. 54 in SI-Einheiten nach:

$$I_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A \pi}{3c^2} \left| \frac{\partial \underline{\mu}}{\partial Q_i} \right|^2 \quad \left(\frac{\text{m}^2}{\text{mol}} \right). \quad (2.44)$$

Hier ist $\underline{\mu}$ das elektrische Dipolmoment des Moleküls. In der doppelt-harmonischen Näherung werden kubische und höhere Kraftkonstanten ebenso wie höhere Dipolableitungen ignoriert. N_A ist die Avogadro-Konstante und c ist die Lichtgeschwindigkeit.

2.2 Vibronische Übergänge

2.2.1 Absorptionsspektren

2.2.1.1 Zeitunabhängige Berechnung der Franck-Condon-Integrale

Oft werden in der Theoretische Chemie UV/vis Absorptionsspektren als vertikale Übergänge zwischen Grund- und angeregten Zuständen in der Grundzustandsgleichgewichtsgeometrie berechnet, ohne Schwingungsübergänge zu berücksichtigen. In dieser Arbeit sollen die Schwingungsübergänge bei elektronischen Übergängen berücksichtigt werden. Dies führt zur Berechnung sogenannter vibronischer (vibratorisch + elektronisch) Spektren. Der Absorptionsquerschnitt σ_{abs} eines vibronischen Absorptionsspektrums im Frequenzraum ist im Rahmen der Störungstheorie gegeben durch^{55,56}:

$$\sigma_{\text{abs}}(E_L) = \frac{4\pi^2 E_L}{3c} \sum_k \sum_f \left| \langle \Phi_{v_f}^k | \underline{\mu}_{0k} | \Phi_{v_i}^0 \rangle \right|^2 \delta(\epsilon_{fk} - \epsilon_{i0} - E_L). \quad (2.45)$$

Hier ist $\underline{\mu}_{0k}$ das Übergangsdipolmoment zwischen den elektronischen Zuständen 0 (Grundzustand) und k , $\Phi_{v_i}^0$ und $\Phi_{v_f}^k$ die Schwingungswellenfunktionen der Schwingungszustände v_f und v_i in den elektronischen Zuständen k und 0 mit den Eigenenergien ϵ_{i0} und ϵ_{fk} . E_L ist die Energie des eingestrahnten Photons. Auf eine thermische Wichtung der Schwingungszustände wurde in dieser Arbeit verzichtet, d.h. $T = 0$ K und im Grundzustand sind anfänglich nur die Schwingungsgrundzustände besetzt. Die wichtigen Größen zur Berechnung der vibronischen Spektren sind die $\left| \langle \Phi_{v_f}^k | \underline{\mu}_{0k} | \Phi_{v_i}^0 \rangle \right|^2$ Faktoren. Für eine gegebene Schwingungswellenfunktion und ein bekanntes elektronisches Übergangsdipolmoment ist die Intensität (Querschnitt) eines Übergangs groß, wenn der Überlapp von Anfangs- und Endschwingungszustand groß ist.

Innerhalb der Franck-Condon⁵⁶-Herzberg-Teller⁵⁷ und Born-Oppenheimer-Näherung, manchmal auch „nur“ Condon-Herzberg-Teller-Näherung genannt, sind die Matrixelemente gegeben durch:

$$\langle \Phi_{v_f}^k | \underline{\mu}_{0k} | \Phi_{v_i}^0 \rangle = \underline{\mu}_{0k}(\underline{Q}^0 = \underline{0}) \langle \Phi_{v_f}^k | \Phi_{v_i}^0 \rangle + \sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial \underline{\mu}_{0k}}{\partial Q_n^0} \right)_{\underline{Q}^0 = \underline{0}} \langle \Phi_{v_f}^k | Q_n^0 | \Phi_{v_i}^0 \rangle \quad (2.46)$$

$\underline{\mu}_{0k}(\underline{Q}^0 = \underline{0})$ ist das elektronische Übergangsdipolmoment an der Grundzustandsgleichgewichtsgeometrie in Normalmodenrepräsentation ($\underline{Q}^0 = \underline{0}$), mit $\underline{Q}^0 = (Q_1^0, \dots, Q_N^0)$. Ferner ist $N = 3N_K - 6$.

Für „stark“ erlaubte Übergänge wird das Spektrum in der Regel von dem ersten Glied der Entwicklung in Gl. (2.46) dominiert (Frank-Condon-Näherung, FC), während für „schwach“ erlaubte oder verbotene Übergänge auch der zweite Term

(Herzberg-Teller Näherung, HT) in der Rechnung mitgenommen werden sollte. Hier wird die Änderung des Übergangsdipolmoments mit den Kernkoordinaten berücksichtigt. Dies führt zu einem Phänomen, was manchmal als „intensity borrowing“ (Ausleihen von Intensität) bezeichnet⁵⁸ wird. Will man die Intensität eines vibronischen Übergangs mit diesen Näherungen berechnen, so müssen also die FC Integrale (FCI) $\langle \Phi_{v_f}^k | \Phi_{v_i}^0 \rangle$ und zusätzlich die HT Integrale (HTI) $\langle \Phi_{v_f}^k | Q_n^0 | \Phi_{v_i}^0 \rangle$ aus Gl. (2.46) berechnet werden. Das Quadrat der Franck-Condon-Integrale $|\langle \Phi_{v_f}^k | \Phi_{v_i}^0 \rangle|^2$ wird als Frank-Condon-Faktor bezeichnet. Auf die Berechnung der HTI wird später eingegangen.

Für die Berechnung der FCI müssen die Normalkoordinaten des elektronischen Endzustands \underline{Q}^k in die Normalkoordinaten des Startzustands \underline{Q}^0 transformiert werden (oder umgekehrt). Im Fall von nur einem Schwingungsfreiheitsgrad lautet dieser Ausdruck:

$$Q^k = Q^0 + M^{1/2}(R_0^0 - R_0^k) \quad (2.47)$$

wobei R_0^0 und R_0^k die Gleichgewichtsgeometrien des Anfangs- bzw. Endzustands sind. Für vielatomige Moleküle wird das FCI nach Gl. (2.40) mehrdimensional:

$$\langle \Phi_{\text{vib}}^k(\underline{Q}^k) | \Phi_{\text{vib}}^0(\underline{Q}^0) \rangle = \langle \phi_{v_1}^k(Q_1^k) \dots \phi_{v_N}^k(Q_N^k) | \phi_{v_1}^0(Q_1^0) \dots \phi_{v_N}^0(Q_N^0) \rangle. \quad (2.48)$$

Aus Gründen der Lesbarkeit werden die Schwingungswellenfunktionen von jetzt an in der folgenden Form geschrieben: $v_{\text{Mode}}^{\text{el. Zustand}}$, wobei v wieder die Schwingungsquantenzahl der jeweiligen Mode im elektronischen Zustand bezeichnet. Zusätzlich wird im weiteren Verlauf auch die Abhängigkeit der Wellenfunktionen von den Normalmoden nicht mehr gekennzeichnet. Damit wird die rechte Seite der Gleichung (2.48) zu:

$$\langle v_1^k v_2^k \dots v_N^k | v_1^0 v_2^0 \dots v_N^0 \rangle. \quad (2.49)$$

Da wir im Rest dieser Arbeit immer im Schwingungsgrundzustand ($v = 0$) aller Moden des elektronischen Grundzustands starten werden, werden sämtliche FCI in dieser Form geschrieben:

$$\langle v_1^k v_2^k \dots v_N^k | 0 \rangle, \quad (2.50)$$

Analoges gilt auch für die HTI. Es sind aber noch weitere Vorüberlegungen nötig, bevor die FCI berechnet werden können: Im Allgemeinen sind die Normalmoden des Endzustands nicht parallel zu den Moden des Anfangszustands, sondern um einen gewissen Grad zusätzlich zur Verschiebung gedreht, was zur einer Vermischung der Anfangs- und Endzustandsmoden führt (Duschinsky-Effekt). Diese Situation wird in Abb. 2.2 für ein System mit zwei Normalmoden gezeigt.

Deshalb werden die Endzustandsmoden in die Anfangszustandskoordinaten nach der sogenannten Duschinsky-Transformation transformiert⁵⁹:

$$\underline{Q}^k = \underline{D} \underline{Q}^0 + \underline{d} \quad (2.51)$$

mit der Duschinsky-Matrix $\underline{D} = (\underline{L}^k)^T \underline{L}^0$ und $\underline{d} = (\underline{L}^k)^T \underline{M}^{-1/2} \Delta \underline{R}$, worin \underline{L}^k und \underline{L}^0 Matrizen sind, die spaltenweise die Normalkoordinaten des End- (k) bzw. des Anfangszustands (0) enthalten. \underline{d} , \underline{Q}^0 und \underline{Q}^k sind $3N_K - 6$ -dimensionale Vektoren. \underline{L}^0 und

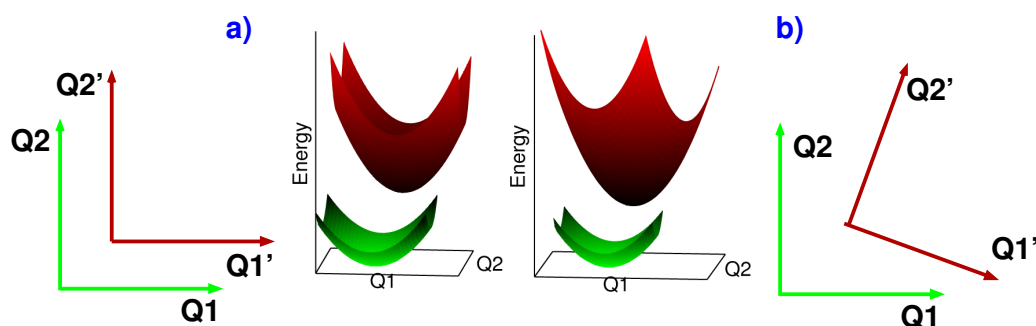


Abbildung 2.2: Duschinsky-Effekte für ein System mit zwei Moden. a) parallele Moden, keine Vermischung b) nicht-parallele, gedrehte Moden, Vermischung von Moden. ($Q_1 = Q_1^0$, $Q_2 = Q_2^0$, $Q_1' = Q_1^1$ und $Q_2' = Q_2^1$)

\underline{I}^k sind $(3N_K) \times (3N_K - 6)$ Matrizen. Damit wird \underline{D} eine $(3N_K - 6) \times (3N_K - 6)$ Matrix. \underline{M} ist eine $(3N_K) \times (3N_K)$ Diagonalmatrix der Atommassen. $\Delta \underline{R} = \underline{R}_0^0 - \underline{R}_0^k$ ist die Differenz in den Gleichgewichtsgeometrien der beiden Zustände. $\Delta \underline{R}$, \underline{R}_0^0 und \underline{R}_0^k sind $3N_K$ -dimensionale Vektoren.

Durch das Mischen der Normalmoden können die resultierenden multidimensionalen FCI in der Regel nicht in Bezug auf die ursprünglichen Normalmoden aufgeteilt werden. Nur im Falle von parallelen Moden, wie in Abb. 2.2 a), wird die Duschinsky-Matrix \underline{D} diagonal, und die multidimensionalen FCI können als Produkt der eindimensionalen FCI ausgedrückt werden:

$$\langle \underline{v}^k | \underline{v}^0 \rangle = \langle v_1^k | v_1^0 \rangle \langle v_2^k | v_2^0 \rangle \cdots \langle v_N^k | v_N^0 \rangle. \quad (2.52)$$

Das Molekül, das in dieser Arbeit betrachtet wird, ist Riboflavin. Riboflavin hat 47 Atome und somit $(3 \cdot 47) - 6 = 135$ Normalschwingungen. Wenn man nur drei Schwingungsquantenzahlen (0,1 und 2) zulassen würde, würde dies bedeuten, dass man 3^{135} 135-dimensionale Integrale zu berechnen hätte. Dies verlangt offensichtlich nach einer Strategie, die relevanten FCIs zu selektieren. Die Berechnung der vibronischen Spektren kann im Allgemeinen auf zweierlei Weise erfolgen: entweder durch zeitunabhängige Methoden oder zeitabhängige Methoden. Diese und die Selektionsmethoden, die hier verwendet wurden, sollen nun im Folgenden erläutert werden.

Blockdiagonalisierung. In der zeitunabhängigen Methode werden die Franck-Condon-Integrale explizit ausgerechnet. Wie bereits erläutert, müsste man dabei sehr viele hochdimensionale Integrale berechnen. Um die Anzahl an Integralen und auch deren Dimensionalität zu reduzieren, haben M. Dierksen und S. Grimme eine Methode entwickelt, in der sie die Duschinsky-Matrix blockdiagonalisieren^{60,61}. Im Rahmen ihrer Methode definiert man ein Subsystem der Moden des Moleküls, in dem die Duschinsky-Rotationsmatrix \underline{D} eine diagonale Form annimmt, so dass man dann die FCIs des Gesamtsystems als Produkt der einzelnen Blöcke berechnen kann. Man teilt also die Duschinsky-Matrix in viele Untermatrizen auf, die diagonal sind, d.h. man blockdiagonalisiert die Duschinsky-Matrix. Denn eine diagonale oder

blockdiagonale Duschinsky-Matrix bedeutet, dass die Moden in dieser Matrix parallel zu einander sind, damit können die FCI als Produkt der einzelnen Blöcke, wie in Gl. (2.52) berechnet werden. Für weitere Details siehe Lit. 60. In jedem Block werden die FCI anhand einer Rekursionsformel von Doktorov et al.^{61–63} berechnet. Die Qualität dieser Methode hängt von zwei Parametern ab: dem Energiebereich oberhalb des 0-0-Übergangs und der maximalen Blockgröße. Die Blockgröße ist die maximale Anzahl der Moden in einem Block. Diese Methode wurde im FCFast Code implementiert^{60,61}.

Klassenbildung. Einen anderen Ansatz machen V. Barone et al.^{55,64,65}: Sie reduzieren den Rechenaufwand, indem sie die FCI über sogenannte „Klassen“ berechnen. Die Methode von V. Barone et al. stützt sich dabei auf die Kategorisierung der Übergänge in Bezug auf die Anzahl der gleichzeitig angeregten Moden im Endzustand, genannt „Klassen“. So ist zum Beispiel die Klasse 0 der 0-0 Übergang. Zur Klasse 1 (C_1) gehören alle FCI, die Übergänge mit einfach angeregten Moden im elektronischen Endzustand enthalten. Basierend auf dieser Einteilung, werden die Franck-Condon-Integrale der Klassen 1 und 2 als Referenzdaten zur Berechnung der FCI höherer Klassen benutzt. Die Integrale der Klassen werden nacheinander mit steigender Anzahl von angeregten Moden berechnet. Die Verwendung von Klassen bringt zwei Vorteile: Erstens, die Integrale von C_1 und C_2 sind günstig zu berechnen und daher auch schnell für große Moleküle erzeugt. Zweitens: Auf Grund der schrittweisen Berechnung der Klassen können, nach Berechnung niedriger Klassen, Moden bei der Evaluierung höherer Klassen vernachlässigt werden, wenn sie in den niedrigeren Klassen bereits ein kleines FCI aufweisen.

Das Verfahren, um ein vibronisches Spektrum zu erzeugen, ist nun wie folgt^{55,64,65}:

1. Das $\langle 0^k | 0^0 \rangle$ Integral kann analytisch berechnet werden, siehe in Lit. 62.
2. Die Franck-Condon-Faktoren $F_{C_1,n}$ der C_1 -Klasse werden bis zu der Quantenzahl v_n (für jede Mode einzeln) berechnet, bei der das FCI einen vernachlässigbar kleinen Wert annimmt.
3. Auch das Integral $|I_{C_2,nl}|^2$ der Klasse C_2 wird für jedes Oszillatorpaar nl solange berechnet, bis es verschwindet. Wenn der Duschinsky-Effekt vernachlässigt werden kann, können die Faktoren als Produkt der C_1 -Klasse bestimmt werden. Um einen Eindruck von der Größenordnung des Duschinsky-Effekts zu bekommen, berechnet man $(I_{C_2,nl}^2 - F_{C_1,n}F_{C_1,l})/(\langle 0^k | 0^0 \rangle^2)$. Gibt es keine Duschinsky-Mischung sind diese Werte Null.
4. Dann werden nach und nach die Integrale der Klassen C_n mit $n = 3, 4, 5, \dots$ bestimmt. Für jede Klasse von Integralen C_n wird ein Vektor $\underline{W}_{n,\max}$ mit den maximalen Quantenzahlen für jeden Oszillator definiert. Details können in Lit. 55 gefunden werden.
5. Alle FC-Faktoren werden zur Größe V_0 aufsummiert. Die Vollständigkeit des Spektrums wird durch die Berechnung der Differenz $1 - V_0$ geprüft.

Es gibt auch noch weitere Verfahren, um die Franck-Condon Faktoren zeitunabhängig zu berechnen, z.B. Lit. 66. Diese sollen aber hier nicht erläutert werden, da sie im Rahmen dieser Arbeit keine Anwendung fanden.

Um homogenen Verbreiterungsmechanismen, wie z.B. der natürlichen Linienbreite, Rechnung zu tragen werden die Spektren mit einer Lorentz-Funktion $g(E - E_L)$ verbreitert:

$$\langle \sigma_{\text{abs}}(E_L) \rangle = \int_0^{\infty} \sigma_{\text{abs}}(E_L) g(E - E_L) dE. \quad (2.53)$$

Die Lorentz-Funktion hat die Form:

$$g(E - E_L) = \frac{\gamma}{((E - E_L)/2)^2 + \gamma^2} \quad (2.54)$$

mit dem Verbreiterungsparameter γ .

Im Folgenden wird die Extinktion ϵ angegeben, die mit σ_{abs} über diese Beziehung zusammenhängt:

$$\sigma_{\text{abs}} = 1000 \ln(10) \frac{\epsilon}{N_A} \quad (2.55)$$

mit N_A der Avogadro-Konstante. σ_{abs} hat die Einheit cm^2 und ϵ die Einheit $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

2.2.1.2 Spektren als Fouriertransformation von Korrelationsfunktionen

Zusätzlich zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen zeitunabhängigen Modellen^{55,60,65}, können Absorptions-, Emissions- und Resonanz-Raman (RR)-Spektren in der Born-Oppenheimer-Franck-Condon-Herzberg-Teller-Näherung auch mit zeitabhängigen Methoden berechnet werden⁶⁷⁻⁶⁹. Die Grundidee hierbei ist, die Spektren aus einer Wellenpaket-Zeit-Korrelationsfunktion als Fouriertransformation zu berechnen. Die zeitabhängige Technik hat zwei Vorteile. Erstens: Während die zeitunabhängigen Modelle mit N^L skalieren, wobei N die Anzahl der Moden und L die maximale Anzahl der berücksichtigten Anregungen ist, skaliert die zeitabhängige Methode linear mit der Anzahl der beteiligten Moden im Rahmen der FC-HT-Näherung für harmonische Potentialflächen⁶⁷. Zweitens: Es gibt in harmonischer Näherung analytische Integrale für die Absorptionsbanden und für die RR-Anregungsprofile, die nur Terme enthalten, die die Grundzustands- und angeregten Zustandsflächen beschreiben. Damit kann die mühsame und verschachtelte Summation der Franck-Condon-Faktoren vermieden werden. Mit anderen Worten, es wird keine direkte Berechnung der FC-Faktoren mehr benötigt. Dies ist auch gleichzeitig der Nachteil der Methode. Da keine direkte Berechnung der FC-Integrale mehr erfolgt, wird auch kein Strichspektrum für den Absorptionsquerschnitt mehr erzeugt und damit kann auch keine direkte Zuordnung der vibronischen Übergänge erfolgen.

Die Zeitkorrelationsfunktionen können in analytischer Form für ein allgemeines harmonisches Molekül ausgewertet werden, einschließlich der Gleichgewichtverschiebungen, Frequenzänderungen und Duschinsky-Rotation^{68,70}. Die Theorie der zeitabhängigen Berechnung der RR, Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurde von Heller und Mitarbeitern im Jahr 1982 popularisiert^{68,71}. Im Rahmen der BO- und der FC-Näherung ist der Absorptionsquerschnitt $\sigma_{\text{abs}}(E_L)$ zwischen den elektronischen Zuständen 0 und k für einen elektronischen Zustand gegeben durch:

$$\sigma_{\text{abs}}(E_L) = \frac{4\pi}{3c} E_L \sum_k |\mu_{0k}|^2 \text{Re} \left\{ \int_0^{\infty} \tilde{C}_k(t) e^{i(E_L - E_{k0} + \epsilon_{00} + i\Gamma_k)t} dt \right\}. \quad (2.56)$$

Γ_n ist die homogene Linienbreite, ϵ_{00} ist die Nullpunktsenergie des Grundzustands, $\tilde{C}_k(t)$ ist die Autokorrelationsfunktion des Zustand k , die nun die Information enthält, die im zeitunabhängigen Fall die Franck-Condon-Faktoren enthalten und zuletzt ist E_{k0} die adiabatische Minimumsenergieendifferenz zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand. Für die Berechnung der Spektren im Rahmen der zeitabhängigen Theorie wird das Programm VIBES von J. Tatchen verwendet⁷².

Berechnung der Autokorrelationsfunktionen Für die Berechnung der Autokorrelationsfunktionen $\tilde{C}_k(t)$ in der Gleichungen (2.56) gibt es verschiedene Modelle. Aber alle führen zu einer analytischen Evaluation der Integrale in harmonischer Näherung. Dabei werden elektronischer Grund- und angeregter Zustand als harmonische Potentiale genähert. In dieser Arbeit sollen drei Modelle betrachtet werden:

1. das Modell der verschobenen unabhängigen harmonischen Oszillatoren (IMD-HO, von engl. Independent Mode Displaced Harmonic Oscillator);
2. das Modell der verschobenen unabhängigen harmonischen Oszillatoren mit Frequenzänderung (IMDHOFA, von engl. Independent Mode Displaced Harmonic Oscillator with Frequency Alteration);
3. das Modell der verschobenen unabhängigen harmonischen Oszillatoren mit Frequenzänderung und Duschinsky-Rotation (IMDHOFAD, von engl. Independent Mode Displaced Harmonic Oscillator with Frequency Alteration and Duschinsky Rotation).

Das Modell der verschobenen unabhängigen harmonischen Oszillatoren (IMD-HO) geht von der doppelt-harmonischen Näherung und folgenden Annahmen aus:

- keine Koordinatenabhängigkeit des Übergangsdipolmoments (Condon-Näherung),
- die gleichen harmonischen Oszillatoren in Grund- und angeregtem Zustand und zusätzlich,
- Verschiebung der Gleichgewichtsgeometrie des angeregten Zustandes relativ zum Grundzustand.

Im IMDHOFA-Modell werden zusätzlich noch Frequenzänderungen im angeregten Zustand zugelassen. In beiden Modellen wird der Rotationsanteil \underline{D} in der Duschinskytransformation (Gl. (2.51)) vernachlässigt. Im IMDHOFAD-Modell hat man dann noch den Duschinskyeffekt zu berücksichtigen.

Betrachtet man ein System mit einer einzigen Normalkoordinate Q , z.B. ein zweiatomiges Molekül, sieht die Autokorrelationsfunktion wie folgt aus:

$$\tilde{C}_k(t) = \langle \phi_0^0(Q) | e^{-i\hat{H}_k t} \phi_0^0(Q) \rangle. \quad (2.57)$$

\hat{H}_k ist der Hamiltonoperator für den elektronischen Zustand k . $\phi_0^0(Q)$ Schwingungswellenfunktion im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands.

Im Rahmen des IMDHOFA Modells lässt sich ein analytischer Ausdruck für die Autokorrelationsfunktion herleiten⁷³:

$$\tilde{C}_k(t) = \exp \left[\frac{i\omega_k t}{2} - a \left(1 - \frac{1-\theta}{1-\Theta} e^{i\omega_k t} \right) \right] \left(\frac{1-\theta^2}{1-\Theta^2} \right) \quad (2.58)$$

mit:

$$\theta = \frac{\omega_k - \omega_0}{\omega_k + \omega_0}, \quad (2.59)$$

$$a = \frac{M}{2\hbar} \omega_0 (1-\theta) \Delta R^2, \quad (2.60)$$

$$\Theta = \theta e^{i\omega_k t}. \quad (2.61)$$

M ist die reduzierte Masse des harmonischen Oszillators mit der Schwingungsfrequenz ω_0 in Grundzustand und ω_k im elektronischen Zustand k. Es wurde hier zur Verdeutlichung \hbar nicht gleich eins gesetzt. Im IMDHO Modell ist $\theta = 0$, da die Frequenzen im angeregten und im Grundzustand gleich sind. Damit reduziert sich die Autokorrelationsfunktion zu (hier wurde willkürlich die Frequenz des Grundzustands gewählt):

$$\tilde{C}_k(t) = \exp \left[\frac{i\omega_0 t}{2} - \frac{M}{2\hbar} \omega_0 \Delta R^2 (1 - e^{i\omega_0 t}) \right]. \quad (2.62)$$

Für mehrere Schwingungsfreiheitsgrade wird Gl. (2.57) zu:

$$\tilde{C}_k(t) = \langle \Phi_0^0(\underline{Q}) | e^{-i\hat{H}_k t} \Phi_0^0(\underline{Q}) \rangle. \quad (2.63)$$

In den Modellen IMDHO und IMDHOFA ist $e^{-i\hat{H}_k t} \Phi_0^0(\underline{Q})$ ein einfaches Produkt von eindimensionalen Wellenpaketen, analog zum zeitunabhängigen Fall. Eine genaue formale Beschreibung findet sich in Lit. 67 und Lit. 71 in Anhang B.

Berücksichtigt man nun noch den Duschinsky-Effekt (IMDHOFAD-Modell) so kann in der Autokorrelationsfunktion $e^{-i\hat{H}_k t} \Phi_0^0(\underline{Q})$ nicht mehr als Produkt aus eindimensionalen Wellenpaketen beschrieben werden. Genaue Ausdrücke können in der Lit. 70,74 und 72 gefunden werden.

2.2.1.3 Eine semiklassische Weise der Berechnung der elektronischen Absorptionsspektren

Eine mehr oder weniger indirekte Methode zur Berechnung von „vibronischen“ Absorptionsspektren besteht darin eine Wahrscheinlichkeitsverteilung der Kerne entlang der Normalmoden im elektronischen Grundzustand zu erstellen und diese dann auf die zu betrachtenden angeregten Zustände zu projizieren⁷⁵⁻⁷⁸. Dazu wird das Molekül aus seiner Gleichgewichtskonformation entlang der Normalmoden des elektronischen Grundzustands ausgelenkt. Es wird davon ausgegangen, dass die Potenzialfläche um das Minimum in den $3N_K - 6$ harmonischen Normalschwingungen \underline{Q}^0 und den Kernwellenfunktion eines harmonischen Oszillators beschrieben werden kann. Der klassische Phasenraum wird mit einer Wigner-Verteilung $P_W(\underline{Q}, \underline{P})$ ⁷⁸⁻⁸⁰ beschrieben:

$$P_W(\underline{Q}, \underline{P}) = \prod_{i=1}^N \frac{1}{\pi} \exp(-M_i \omega_i (Q_i^0 - Q_{i,0}^0)^2) \times \exp\left(\frac{-P_i^2}{M_i \omega_i}\right) \quad (2.64)$$

Hier sind M_i , ω_i und $Q_{i,0}^0$ die reduzierte Masse, die harmonische Schwingungsfrequenz und der Gleichgewichtsabstand der Normalmode i im elektronischen Grundzustand. Es werden den P_i und Q_i^0 Zufallswerte zu gewiesen. Eine Anfangsbedingung wurde nur akzeptiert, wenn die Anregungsenergie dieser erzeugten Konformation ± 0.5 eV um die vertikale Anregungsenergie für den ersten angeregten Zustand lag. Auf diese Weise erhält man ein Ensemble von N_P akzeptierten Konformationen, die ein im elektronischen Grundzustand vibrierendes Molekül darstellen. Für jede verzerrte Konformation wird dann die vertikale Absorption mit einer geeigneten quantenchemischen Methode berechnet. So erhält man N_P vertikale Anregungsspektren. Diese werden mit einer Lorentz- oder Gauß-Funktion g verbreitet und auf N_P normiert^{78,81}. In dieser Arbeit wählen wir eine Lorentz-Funktion, siehe Gl. (2.54):

$$\sigma(E_L)_{\text{abs}} = \frac{\pi}{2c} \sum_{k=1}^{N_{fs}} \left[\frac{1}{N_P} \sum_p^{N_P} f_{0k}(\underline{R}_p) g(E_L - \Delta E_{0k}(\underline{R}_p), \gamma) \right] \quad (2.65)$$

mit c der Lichtgeschwindigkeit, N_{fs} der Anzahl der elektronischen Endzustände k und ΔE_{0k} die vertikale Übergangsenergie vom Grund-(0) zum angeregten Zustand k an der Kernanordnung \underline{R}_p der Auslenkung p .

2.2.2 Emissionsspektren

Für den Emissionsquerschnitt $\sigma_{\text{emi}}(E_{\text{em}})$ für Emission vom k -ten angeregten Zustand in den Grundzustand erhält man⁵⁶:

$$\sigma_{\text{emi},k0}(E_{\text{em}}) = \frac{4E_{\text{em}}^3}{3\hbar^3 \epsilon_0 c^3} \sum_f \left| \left\langle \phi_{\nu_f}^0 | \underline{\mu}_{0k} | \phi_{\nu_i}^k \right\rangle \right|^2 \delta(\epsilon_{f0} - \epsilon_{ik} + E_{\text{em}}); \quad (2.66)$$

E_{em} bezeichnet die Energie des emittierten Photons. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Emissionsspektren wird von einem vollständig schwingungsrelaxierten angeregten Zustand ausgegangen, so dass sich das Molekül im Schwingungsgrundzustand des elektronisch höheren Zustands befindet. Die benötigten $\left| \left\langle \phi_{\nu_f}^0 | \underline{\mu}_{0k} | \phi_{\nu_i}^k \right\rangle \right|^2$ Integrale können analog zu dem Verfahren für die Absorption berechnet werden.

Im zeitabhängigen Fall wird der Emissionsquerschnitt zu:

$$\sigma_{\text{emi},k0}(E_{\text{em}}) = \frac{4E_{\text{em}}^3}{3\pi\hbar^4 \epsilon_0 c^3} (\underline{\mu}_{0k})^2 \text{Re} \int_0^\infty \tilde{D}(t) e^{-i(E_{\text{em}} - E_0 - \epsilon_{k0} - i\Gamma_k)t} dt \quad (2.67)$$

ϵ_{k0} ist die Nullpunktenergie des angeregten Zustands k und E_0 die elektronische Energie des Grundzustands.

Die Autokorrelationsfunktion für die Emission lautet für ein System mit nur einem Schwingungsfreiheitsgrad:

$$\tilde{D}_k(t) = \langle \phi_0^k(Q) | e^{-i\hat{H}_0 t} | \phi_0^k(Q) \rangle. \quad (2.68)$$

$\phi_0^k(Q)$ ist die Schwingungswellenfunktion des Schwingungsgrundzustands im elektronischen Zustand k . und $\hat{H}_0(Q)$ der Hamiltonoperator des Grundzustands.

Im Falle des IMDHO Modells für ein System mit nur einer Normalmode nimmt die Autokorrelationsfunktion für die Emission die Form

$$\tilde{D}_k(t) = \left[\frac{(-1)^v \Delta R}{\sqrt{2^v v!}} (1 - e^{-i\omega_0 t})^v \right] \quad (2.69)$$

an^{67,71}; v ist die Schwingungsquantenzahl im Grundzustand.

Für Systeme mit mehr als einer Normalschwingung wird die Autokorrelationsfunktion zu:

$$\tilde{D}_k(t) = \langle \Phi_{k0}(\underline{Q}) | e^{-i\hat{H}_0 t} \Phi_{k0}(\underline{Q}) \rangle. \quad (2.70)$$

Die genauen Ausdrücke im Rahmen des IMDHO und IMDHOFA Modells können in Lit. 67 gefunden werden.

Damit sind die Franck-Condon-Spektren, auch vibronische Spektren genannt, von drei Faktoren beeinflusst: Die Verschiebung der zwei Äquilibriumsgemetrien zu einander ist der wichtigste. Die zwei anderen Faktoren sind das Ausmaß der Duschinsky-Rotation und die Frequenzänderung zwischen Grund- und angeregtem Zustand.

2.3 Resonanz-Raman-Spektroskopie

Wenn Moleküle mit Licht bestrahlt werden, wird das einfallende Licht nicht nur absorbiert, sondern kann auch gestreut werden. Trennt man dieses gestreute Licht auf, zeigen sich neben der Spektrallinie des eingestrahlten Lichts (Rayleigh-Streuung) Spektrallinien, die in Bezug auf die Frequenz der Lichtquelle verschoben sind. Diese Linien werden als Raman-Linien bezeichnet. Sie sind nach dem indischen Physiker Chandrasekhara Venkata Raman benannt, der 1928 als erster über die experimentelle Entdeckung dieser Linien berichtete.

Wie die IR-Spektroskopie liefert die Raman-Spektroskopie Informationen über die Schwingungen in Molekülen. In der Resonanz-Raman-Spektroskopie (RR), entspricht die Wellenlänge der Lichtquelle der Wellenlänge eines elektronischen Übergangs der Probe. Dadurch werden die Ramanstreuintensitäten typischerweise mit einem Faktor von 10^6 verstärkt.

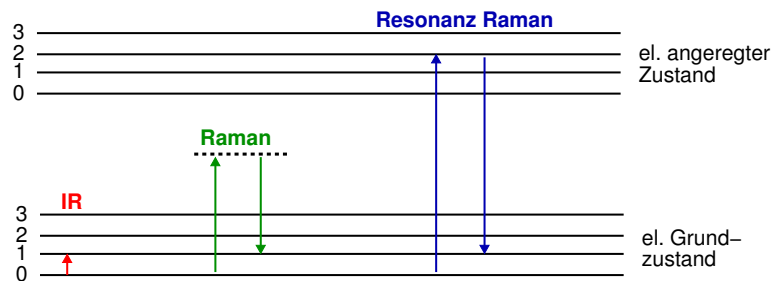


Abbildung 2.3: Vergleich zwischen IR-Absorption, Resonanz-Raman- und Ramanstreuung; schematische Darstellung.

Die RR-Spektroskopie hat breite Anwendung in der Analyse von bio-relevanten Molekülen gefunden. Mit der Resonanz-Raman-Technik kann bei photoaktiven Pro-

teinen der Chromophor des Proteins selektiv angeregt werden und so können dessen Schwingungsbanden selektiv zugeordnet werden. Während die Intensität der Infrarot-Schwingungsbande proportional zum Quadrat der Änderung des Dipolmoments mit den Normalkoordinaten Q_i , siehe Gl. (2.44) ist, ist in der Raman-Spektroskopie jedoch die Intensität proportional zum Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit $\underline{\alpha}$ mit den Normalmoden.

Die quantitative Beschreibung der Resonanz-Raman-Streuung wird im zeitabhängigen Formalismus durch die sogenannte Kramers-Heisenberg-Dirac-Formel (KHD-Formel) gegeben^{69,82,83}. Der Raman-Querschnitt integriert über alle Richtungen und Polarisationen, abgeleitet aus der Störungstheorie zweiter Ordnung ist gegeben durch⁶⁹:

$$\sigma_{fi}(E_L) = \frac{8\pi E_L E_S^3}{9c^4} \sum_{\rho\lambda} |(\alpha_{fi}(E_L))_{\rho\lambda}|^2. \quad (2.71)$$

mit E_L und E_S der Anregungsenergie bzw. der Streuenergie. Nach der KHD-Formel sind Komponenten des Polarisierbarkeitstensors $\underline{\alpha}$ für einen einzelnen resonanten elektronischen Zustand k gegeben durch:

$$[\alpha_{fi}(E_L)]_{\rho\lambda} = \sum_{\nu} \frac{\langle f | \underline{\mu}_{0k,\rho} | \nu \rangle \langle \nu | \underline{\mu}_{0k,\lambda} | i \rangle}{E_0 + \epsilon_i + E_L - \epsilon_{\nu} + i\Gamma} \quad (2.72)$$

gegeben, wo i der vibronische Anfangszustand (meist der Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands), f der vibronische Endzustand (im elektronischen Grundzustand) ist und ϵ_i ist die Schwingungsenergien des Schwingungszustands i . $\mu_{0k,\sigma}$ ($\sigma = x, y, z$) sind die Übergangsdipolmomentkomponenten zwischen 0 und k , ϵ_{ν} die Schwingungsenergie des Zwischenzustands ν im elektronisch angeregten Zustand k .

Ein RR-Spektrum kann, ähnlich wie das Absorptionsspektrum, auch als Fouriertransformation, jetzt einer sogenannten Kreuzkorrelationsfunktion berechnet werden. Im zeitabhängigen Ansatz im Rahmen der Franck-Condon-Näherung sind die Polarisierbarkeitskomponenten gegeben durch^{69,71}:

$$(\alpha_{fi}(E_L))_{\rho\lambda} = \mu_{0k,\rho} \mu_{0k,\lambda} \int_0^{\infty} \tilde{R}(t) e^{i(E_L - E_{k0} + \epsilon_{00} + i\Gamma)t} dt, \quad (2.73)$$

mit $\tilde{R}(t) = \langle \phi_f(0) | e^{-i\hat{H}_k t} \phi_i(0) \rangle$ als Kreuzkorrelationsfunktion. Genaue Ausdrücke für die Kreuzkorrelationsfunktion können in Lit. 71 und 67 gefunden werden.

2.4 „Ab initio“ Molekulardynamik

2.4.1 Einleitung

Bei der elektronischen Absorption werden Elektronen aus besetzten Orbitalen in unbesetzte Orbitale angehoben. Die neue elektronische Situation direkt nach einer elektronischen Anregung entspricht im Allgemeinen keinem Gleichgewichtszustand des Moleküls. Dies bedeutet, dass Kräfte auf die Atome wirken, die Konformationsänderungen auf einer Potenzialfläche induzieren (adiabatischer Prozess).

Für elektronische Übergänge wird davon ausgegangen, dass dieser ohne Veränderungen in den Positionen der Kerne im Molekül sowie der Umgebung einhergeht (Franck-Condon-Prinzip), wie bereits in Abschnitt 2.2 erklärt. Der daraus resultierende Zustand wird als Franck-Condon-Zustand bezeichnet. Daher könnten einige Normalmoden besonders angeregt werden, abhängig von dem Franck-Condon-Überlapp. Nach der Duschinsky-Kopplung wird die überschüssige Schwingungsenergie nun über die Moden des angeregten Zustands verteilt. Dieser Vorgang wird als intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (IVR, von engl. Intramolecular Vibrational Energy Redistribution) bezeichnet. Die Zeitskala für IVR beträgt etwa 0.1-10 ps⁸⁴. Neben der IVR des Moleküls kann eine innere Umwandlung (IC, engl. Internal Conversion) zu anderen Zuständen gleicher Spinmultiplizität stattfinden oder Intersystem Crossing (ISC) zu einem Zustand verschiedener Multiplizität. Bei der IC und dem ISC spricht man im Allgemeinen von nicht-adiabatischen Übergängen. Vom Schwingungsminimum des angeregten Zustandsminimum kann es dann in den Grundzustand zurückkehren, entweder durch Emission eines Photons, durch Fluoreszenz oder Phosphoreszenz, oder es kann, ohne Strahlung auszusenden, über interne Konversion relaxieren. Innere Umwandlungen treten mit der größten Wahrscheinlichkeit auf, wenn sich zwei spin- und raumsymmetrischgleiche Potentialflächen energetisch nahe kommen. Dieser Kreuzungsbereich wird als konische Durchschneidung bezeichnet. Die Simulation der Dynamik im angeregten Zustand ist eine Methode, diese oben beschriebenen nicht-adiabatischen Veränderung zu beobachten.

Nicht-adiabatische Dynamiksimulationen sind im Allgemeinen sehr rechenintensiv. Die vollständige Lösung des quantenmechanischen Problems durch Wellenpaketpropagation^{85,86} ist daher nur für relativ kleine Moleküle machbar. Es gibt unterschiedliche Ansätze basierend auf unterschiedlichen Näherungen eine Dynamik durchzuführen. Beispiele sind: unabhängige Trajektorien^{87,88}, Liouville Dynamik⁸⁹, Trajektorien-basierte Bohm-Dynamik⁹⁰, Pfadintegrale^{91,92} und „multiple spawning“⁹³. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine spezielle Methode der unabhängigen Trajektorien verwendet: unabhängige Trajektorien mit „surface hopping“ (TSH).

Bei der TSH-Methode wird die zeitliche molekulare Entwicklung durch eine gemischte quanten-klassische Behandlung genähert, welche den adiabatischen und den nicht-adiabatischen Prozess getrennt behandelt. Die adiabatische Dynamik der Kerne wird klassisch auf einer einzigen Born-Oppenheimer-Potentialfläche zu einem bestimmten Zeitpunkt bestimmt, während die Ausbreitung der Population aufgrund nicht-adiabatischer Effekte durch einen stochastischen Algorithmus ermöglicht wird, der den Austausch von Population zwischen elektronischen Zuständen während der Dynamik erlaubt. Diese Art von Dynamik wird auch „ab initio“ Molekulardynamik genannt, da sich die Kerne klassisch auf einer mit einer quantenchemischen Methode berechneten Potenzialfläche bewegen. Der statistische Charakter der Wellenpaketausbreitung wird realisiert, indem man ein Ensemble von semiklassischen Trajektorien berechnet. Die Vorteile des Verfahrens können wie folgt zusammengefasst werden:

- Einfache Propagation der Newton-Gleichungen für die Kerne.
- Der lokale Charakter der Methode vermeidet die schwerfällige, manchmal sogar undurchführbare Berechnung mehrdimensionaler Potenzialflächen.

- Der lokale Charakter ermöglicht einfache „on-the-fly“ Implementierungen, bei denen Energie, Energiegradienten und nicht-adiabatische Kopplungen gleichzeitig und entlang der Trajektorie nur für die klassischen Positionen berechnet werden.
- Alle Kernfreiheitsgrade können in der Dynamik mitgenommen werden.
- Die Anbindung an unterschiedliche Methoden der Quantenchemie, einschließlich QM/MM, ist möglich, unter der Bedingung, dass diese Methoden auch im angeregten Zustand Energien, Energiegradienten (vorzugsweise analytische) und nicht-adiabatische Kopplungen liefern.

Natürlich birgt die TSH-Methode auch Nachteile, die im Wesentlichen das Scheitern der TSH-Methode bei bestimmten Quanteneffekten zeigen:

- Der freie Fluss der Energie zwischen den Freiheitsgraden in den klassischen Trajektorien kann zu einer widersprüchlichen Behandlung der Nullpunktenergie während der Dynamik führen.
- Der semiklassische Charakter der Trajektorien erlaubt die Behandlung von Tunneleffekten nicht.
- In der Regel wird die Kohärenz zwischen den elektronischen Zuständen auf Grund des Ansatzes der unabhängigen Trajektorie falsch beschrieben.
- Wenn „on-the-fly“-Ansätze eingesetzt werden, sind die rechnerischen Kosten oft zu hoch, um eine vernünftige statistische Konvergenz in der Anzahl der Trajektorien zu erzielen oder um die Trajektorie mehr als wenige Pikosekunden zu propagieren.

2.4.2 Nicht-adiabatische Dynamik basierend auf klassischen Trajektorien

Das Grundproblem aller Dynamiksimulationen ist das Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Ausgangspunkt ist Gl. (2.12). Dort wurden noch keine Näherungen vorgenommen. Als erste Näherung werden die zweiten Ableitungen nach den Kernkoordinaten vernachlässigt, d.h. $\underline{G}_{kj} = \underline{0}$. Für die Gesamtwellenfunktion wird als Ansatz genommen:

$$\Psi(\underline{r}, \underline{R}, t) = \sum_j c_j \psi_j(\underline{r}; \underline{R}) \kappa_j(\underline{R}) \quad (2.74)$$

Damit ergibt sich nun:

$$i \frac{d}{dt} c_k = -\frac{1}{2} \underline{\nabla}_M^2 c_k + \sum_j^{N_s} (H_{kj}(\underline{R}) + i \underline{F}_{kj} \hat{\nabla}) c_j. \quad (2.75)$$

\underline{F}_{kj} wird nicht-adiabatische Kopplung der elektronischen Zuständen k und j genannt. In der „ab initio“ Molekulardynamik werden die Kerne durch klassische Trajektorien dargestellt. Die Kernbewegung erfolgt also klassisch nach den Newtonschen Gesetzen auf einem einzelnen elektronischen Zustand:

$$\frac{d^2 \underline{R}_A(t)}{dt^2} - \frac{\underline{f}_A}{M_A} = \underline{0}, \quad (2.76)$$

wobei die Kraft proportional zum Gradienten der Energie des Zustands k ist:

$$\underline{f}_A = -\nabla_A V_k. \quad (2.77)$$

Die Gleichung (2.75) reduziert sich mit diesen Ansätzen nun zu:

$$i \frac{dc_k}{dt} = \sum_j c_j (H_{kj} - i \underline{E}_{kj} \underline{v}). \quad (2.78)$$

Die Lösung von Gleichung (2.75) erfordert nicht zwingend die explizite Berechnung von \underline{E}_{kj} , sondern nur die von $\underline{E}_{kj} \underline{v}$, wobei \underline{v} jetzt eine klassische Geschwindigkeit ist. Das Produkt kann als zeitliche Ableitung der elektronischen Wellenfunktion umgeschrieben werden, siehe Anhang A und Lit. 94:

$$\underline{E}_{kj} \underline{v} = \underline{E}_{kj} \frac{dR}{dt} = \langle \psi_k | \frac{\partial}{\partial t} \psi_j \rangle \equiv \sigma_{kj}. \quad (2.79)$$

Gleichung (2.79) wird Zeitableitungskopplung genannt.

Bleibt die Berechnung der Gleichung (2.79): Diese kann nach Hammes-Schiffer und Tully⁹⁴ als finite Differenz angenähert werden:

$$\begin{aligned} \sigma_{kj}(t) \approx \frac{1}{2\Delta t} \left[\left\langle \psi_k \left(\underline{r}; R \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) \right) \middle| \psi_j \left(\underline{r}; R \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \right) \right\rangle \right. \\ \left. - \left\langle \psi_k \left(\underline{r}; R \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \right) \middle| \psi_j \left(\underline{r}; R \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) \right) \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Mit linearer Extrapolation wird $\sigma_{kj}(t)$ so umgeschrieben, dass die Kopplung als Vielfaches des Zeitschritts Δt berechnet wird. So wird die Berechnung von $\sigma_{kj}(t)$ auf die Berechnung des Überlappintegrals zwischen Wellenfunktionen zu verschiedenen Zeitpunkten reduziert, siehe Lit. 94–96:

$$\sigma_{kj}(t) \approx -\frac{1}{\Delta t} \langle \psi_k(\underline{r}; R(t)) | \psi_j(\underline{r}; R(t - \Delta t)) \rangle. \quad (2.81)$$

Da bei LR-TD-DFT keine Wellenfunktionen berechnet werden, wurde von Tavernelli et al. ein Verfahren entwickelt, das die Berechnung der nichtadiabatischen Kopplung ermöglicht⁹⁷. Die Wellenfunktionen werden als Linearkombination aus einfach angeregten Determinanten, bei denen die Elektronen-KS-Orbitale besetzen, konstruiert. Diese enthält zwar formal die exakte nicht-adiabatische Kopplung zwischen Grund- und angeregtem Zustand⁹⁸, aber leider reicht LR-TD-DFT nicht aus, um Regionen mit Multireferenz-Charakter zwischen Grund- und einfach angeregten Zuständen zu beschreiben.

Nach der Argumentation in Lit. 37 sind konische Durchschneidungen in LR-TD-DFT problematisch (im besonderen die konischen Durchschneidungen zwischen einem angeregten Zustand mit dem Grundzustand), da in LR-TD-DFT angeregte Zustände als $E_k = E_0 + \Delta E_{0k}$ berechnet werden. Dennoch hat es sich in der Praxis gezeigt, dass konische Durchschneidungen nah genug angenähert werden können, um gemischte TD-DFT/klassische „surface-hopping“ Dynamikrechnungen für die Untersuchung von photophysikalischen Prozessen^{99,100} qualitativ nützlich zu machen.

In den Simulationen in dieser Arbeit wurden die nicht-adiabatischen Kopplungen zwischen angeregten Zuständen und dem Grundzustand nicht berechnet, da eine Kopplung in der Simulationszeit (bis 200 fs nach optischer Anregung) nach den Experimenten von Weigel et al.^{21,22} nicht zu erwarten ist.

2.4.3 Tully's „surface hopping“ Methode

Der Hauptunterschied zwischen den verschiedenen TSH-Modellen ist die Art, wie die Übergangswahrscheinlichkeit berechnet wird. Die ersten Modelle nahmen für „Hopping“-Algorithmen an, dass die Wahrscheinlichkeit gleich eins ist, wenn die Energielücke zwischen zwei Zuständen kleiner als ein vordefinierter Energieschwellenwert ist¹⁰¹. Andere Algorithmen berücksichtigen die Veränderung der Wellenfunktionskoeffizienten als Maß für die nicht-adiabatische Kopplung¹⁰². Wahrscheinlich ist die am häufigsten angewendete Methode die „fewest-switches“ Methode von Tully⁸⁷. In diesem Algorithmus wird die Zahl der „Hopping“-Ereignisse innerhalb eines Zeitschritts t minimiert. Unter dieser Bedingung lautet die „Hopping“-Wahrscheinlichkeit W zwischen den Zuständen j und k

$$W_{j \rightarrow k} = \frac{\text{Wachstum der Population in } k \text{ aufgrund des Flusses von } j \text{ während } t}{\text{Population von } j} \quad (2.82)$$

Die Population P_k eines jeden elektronischen Zustand k wird in Bezug auf c_k angegeben:

$$P_k(t) = |c_k(t)|^2. \quad (2.83)$$

Daher ist es möglich zu zeigen, dass die „Hopping“-Wahrscheinlichkeit gegeben ist durch

$$W_{j \rightarrow k}(t) = \max \left[0, -2 \frac{2\Delta t}{P_j(t)} \text{Re} \{ (c_k(t)c_j(t)^*) \} \sigma_{kj}(t) \right]. \quad (2.84)$$

Der „fewest-switches“ Ansatz liefert die momentane Wahrscheinlichkeit für das nicht-adiabatische Ereignis und sollte daher bei jedem Zeitschritt entlang der Trajektorie neu berechnet werden. Ein „hopping“, also ein Übergang von Zustand j zu Zustand k , findet statt, wenn zwei Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind:

1. Eine gewählte Zufallszahl r_t aus dem Intervall $[0, 1]$ ist derart, dass

$$\sum_{n=1}^{k-1} W_{j \rightarrow n}(t) < r_t \leq \sum_{n=1}^k W_{j \rightarrow n}(t) \text{ gilt.} \quad (2.85)$$

2. Die Energielücke zwischen dem End- und dem Anfangszustand der Bedingung

$$V_k^c - V_l^c \leq S \quad (2.86)$$

genügt, mit einem Schwellenwert S .

Die erste Bedingung stellt bei einer ausreichenden Menge an Trajektorien sicher, dass die „richtige“ Populationsverteilung zwischen den Zuständen hergestellt wird. Die zweite Bedingung vermeidet die Situation, in der die Gesamtenergie nach dem Springen größer ist als vor dem Springen. Die Situation, in der nur Gl. (2.85) erfüllt ist, wird „frustrated hopping“ genannt (vgl. Lit. 103 für eine Diskussion zu diesem Thema). Gleichung (2.86) wurde aus der Bedingung abgeleitet, dass die Erhaltung der Gesamtenergie nach dem Springen durch Reskalierung der Geschwindigkeit der Trajektorie, die der Größe $V_k - V_j$ entspricht, erreicht wird.

Kapitel 3

Strukturelle Charakterisierung von Riboflavin

3.1 Modelle

Zur Untersuchung der angeregten Zustände von Riboflavin (RF) im Hinblick auf strukturelle und dynamische Untersuchungen wurden in dieser Arbeit drei verschiedene Modelle konstruiert:

- Das Gasphasen-Modell (RF(g)),
- das DMSO-Modell (RF/DMSO),
- das Mikrosolvatationsmodell (RF·4H₂O),
- ein BLUF-Modell als QM/MM-Modell, siehe später in Kap. 6.

Im Gasphasen-Modell wurde Riboflavin als einzelnes Molekül eines idealen Gases, ohne Wechselwirkungen mit irgendeiner Umgebung oder anderen Molekülen, behandelt. Im DMSO-Modell wurde der Lösungsmiteleinfluss auf Riboflavin untersucht. DMSO wird hierbei als PCM-Feld simuliert (siehe Kap. 2.1.5) ($\epsilon = 46.826$) und somit werden nur elektrostatische Einflüsse des Lösungsmittels auf das Molekül berücksichtigt. Im Mikrosolvatationsmodell wird dann noch ein Schritt weiter gegangen. Hier werden vier explizite Wassermoleküle an der polaren Seite des Isoalloxazinsystems des Riboflavins platziert. Ein solches Modell wurde bereits von Neiss¹⁰⁴ und Salzmann et al.¹⁰⁵ verwendet. Die Platzierung dieser Wassermoleküle hat zwei Gründe: Erstens sollen Wasserstoffbrückenbindungseffekte untersucht werden. Zweitens sind diese Wassermoleküle an den Stellen platziert, wo sich im BLUF-System Aminosäuren befinden, die Wasserstoffbrücken zum Flavinsystem ausbilden. Zusätzlich zu den expliziten Wassermolekülen wurde um das Riboflavin-Wasser-System ein PCM-Feld mit einer Dielektrizitätskonstante ϵ von 78.355 für Wasser gelegt.

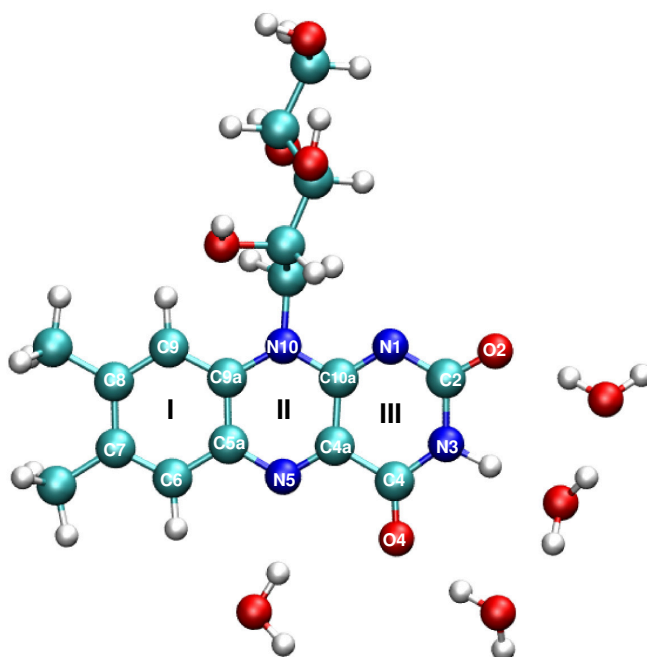


Abbildung 3.1: Struktur von RF ($C_{17}H_{20}N_4O_6$), in diesem Fall das mikrosolvatisierte Modell RF·4H₂O, wie mit B3LYP/TZVP berechnet. Beschriftet sind diejenigen Atome am Flavingerüst, die im Text verwendet werden (rot: O, hellblau: C, dunkelblau: N, weiß: H-Atome).

3.2 Geometrische Strukturen

Für alle Analysen, die in dieser Arbeit angefertigt werden sollen, werden die optimalen Geometrien benötigt. Demzufolge wurde Riboflavin in seinem elektronischen Grundzustand (S_0) und dem niedrigsten angeregten Singulett-Zustand (S_1) mit (TD-)B3LYP/TZVP, erst für die Gasphase, dann in DMSO durch das PCM-Feld modelliert und zuletzt mit Mikrosolvatation und PCM in Wasser optimiert. Der $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang ist dominiert durch einen HOMO \rightarrow LUMO Übergang mit $\pi \rightarrow \pi^*$ Charakter. Die Grenzorbitale von RF in der optimierten molekularen Geometrie von S_0 sind in Abb. 3.2 dargestellt.

Es wird für den $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang eine vertikale Anregungsenergie von 3.04 eV (408 nm) gefunden, in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten aus Ref. 106 und 105 für einfachere Flavine, wie später noch diskutiert werden wird.

Im folgenden Abschnitt sollen die wichtigsten Bindungslängenänderungen diskutiert werden, die stattfinden, wenn man Riboflavin vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand anregt. In Tab. 3.1 sind ausgewählte Bindungslängen des RF in der optimierten Geometrie des S_0 - und des S_1 -Zustand gezeigt: für die Gasphase (links), in DMSO (Mitte) und im Mikrosolvatationsmodell (rechts).

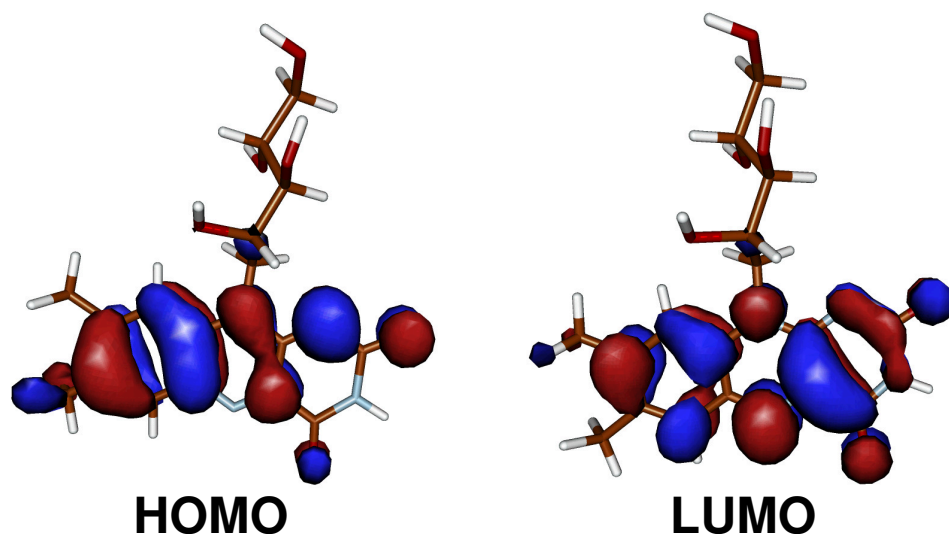


Abbildung 3.2: Höchstes besetztes Molekülorbital (HOMO) und niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO) des elektronischen Grundzustandes (S_0) von Riboflavin, berechnet mit B3LYP/TZVP.

Bindung R	Gasphase			DMSO			Wasser		
	$R_{S_0}/\text{\AA}$	$R_{S_1}/\text{\AA}$	$\Delta R/\text{\AA}$	$R_{S_0}/\text{\AA}$	$R_{S_1}/\text{\AA}$	$\Delta R/\text{\AA}$	$R_{S_0}/\text{\AA}$	$R_{S_1}/\text{\AA}$	$\Delta R/\text{\AA}$
C _{4a} -N ₅	1.294	1.353	0.059	1.299	1.345	0.046	1.302	1.346	0.044
C _{4a} -C _{10a}	1.456	1.425	-0.031	1.448	1.426	-0.022	1.443	1.425	-0.018
C ₄ -C _{4a}	1.498	1.454	-0.044	1.490	1.452	-0.038	1.484	1.450	-0.034
C _{10a} -N ₁	1.305	1.332	0.017	1.315	1.320	0.005	1.316	1.322	0.006
C ₂ -N ₃	1.414	1.376	-0.038	1.414	1.378	-0.036	1.404	1.370	-0.034
C ₂ -O ₂	1.213	1.220	0.007	1.225	1.227	0.002	1.234	1.228	-0.006
C ₄ -O ₄	1.211	1.217	0.006	1.219	1.230	0.011	1.229	1.232	0.003

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen R des Grundzustandes S_0 und des angeregten Zustands S_1 des RF, mit (TD-)B3LYP berechnet; $\Delta R = R_{S_1} - R_{S_0}$; für die Kennzeichnung der Atome siehe Abb. 1.1 in Kap. 1.2. Linke Hälfte: Gasphase, Mitte: DMSO mit dem PCM-Modell, rechte Hälfte: Mikrosolvatation, RF-4H₂O.

Die S_0 - und S_1 -Geometrien des Isoalloxazinrings (zur Bezeichnung siehe Abb. 1.1 und Abb. 3.1) sind in sehr guter Übereinstimmung mit denen von Lumiflavin in Ref. 105 und 107 für die Gasphase, ebenso auch in qualitativer Übereinstimmung mit den für RF von Wolf et al.¹⁹ mit Hartree-Fock (für S_0) und CIS (für S_1) berechneten. Bei elektronischer Anregung ändern sich mehrere geometrische Größen. Die beobachteten Bindungslängenänderungen sind in qualitativer Übereinstimmung mit Ref. 19. Diese können verstanden werden, wenn man den Orbitalcharakter des HOMOs und LUMOs, die am Übergang beteiligt sind, betrachtet, siehe Abb. 3.2: In der Gasphase wird eine maximale Aufweitung von 0.059 Å für die C_{4a}-N₅-Bindung gefunden; hier hat das HOMO von S_0 für die C_{4a}-N₅-Bindung bindenden, während das LUMO (HOMO von S_1) antibindenden Charakter hat. Für die C_{10a}-N₁-Bindung zeigt das LUMO einen größeren nicht-bindenden Charakter, d.h. die Bindung wird

länger, wenn man von S_0 nach S_1 angeregt, siehe Tab. 3.1. Durch den Gewinn bzw. den Verlust des Doppelbindungscharakters verkürzen sich die C_{4a} - C_{10a} - und C_4 - C_{4a} -Bindungen, während sich die C_{4a} - N_5 - und C_{10a} - N_1 -Bindungen verlängern. Zusammenfassend kann man sagen, dass die größten Änderungen in der Geometrie in den Ringen II und III stattfinden, siehe Abb. 1.1 und Abb. 3.1.

Mit den polaren Lösungsmitteln DMSO bzw. Wasser zeigen sich, die Bindungslängenänderungen betreffend, dieselben Trends wie in der Gasphase. In DMSO sind die Minimumsgeometrien nicht stark vom Lösungsmittel beeinflusst verglichen mit der Gasphase (siehe Mitte der Tab. 3.1): Lösungsmittelinduzierte Bindungslängenänderungen sind in der Größenordnung von nur 0.01 Å, sowohl für S_0 und S_1 . Die größten Änderungen werden für die polarsten Bindungen festgestellt, C_2 - O_2 und C_4 - O_4 , beide sind in DMSO leicht verlängert. Sowohl mit als auch ohne Lösungsmittel sind die C-O-Bindungen im angeregten Zustand leicht verlängert, weil das LUMO an den Carbonylgruppen immer antibindenden Charakter hat.

Auch im Mikrosolvatationsmodell bewegen sich die Bindungslängenänderungen für das Riboflavingerüst um 0.01 Å. Nur die C-O-Bindungen sind auf Grund der Einflüsse der Wasserstoffbrücken stärker verlängert (etwa um 0.02 Å) im Vergleich zur Gasphase. Eine bemerkenswerte Veränderung findet sich auch bei der C_2 - N_3 -Bindung. Diese Bindung verlängert sich im Grundzustand im Gegensatz zur Gasphase oder zum DMSO-Modell um 0.01 Å. Die letzten beiden Erkenntnisse werden noch bei der Diskussion zu den Schwingungsspektren im nächsten Kapitel wichtig werden.

3.3 Schwingungsspektren

3.3.1 Vibrationsanalyse

Das Schwingungsspektrum des Grundzustandes verschiedener Flavine wurde in der Literatur schon oft diskutiert, z.B. Refs. 19,22,108–111. Die Ergebnisse sollen dabei im Wesentlichen mit den Ergebnissen von Wolf et al.¹⁹ verglichen werden, da dort auch Messungen für den Grundzustand (S_0) wie auch für den angeregten Zustand (S_1) zu finden sind.

3.3.1.1 Modenzuordnung – Grundzustand S_0

In Abb. 3.3 (a) ist das berechnete und lorentz-verbreiterte (Gl. (2.54)) IR-Schwingungsspektrum ($\gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$) des elektronischen Grundzustand von RF [B3LYP/TZVP/PCM (DMSO)] gezeigt.

Es zeigt sich, dass die berechneten Spektren und Bandenzuordnungen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen IR-Spektren in Ref. 19 sind, zumindest wenn man Lösungsmittelleffekte berücksichtigt. Die beiden Carbonyl-Schwingungen des Isoalloxazinringsystems werden bei 1782 cm^{-1} (C_4 - O_4) und 1762 cm^{-1} (C_2 - O_2) für die Gasphasenrechnung gefunden, siehe Tab. 3.2. Die experimentellen Werte dieser Schwingungen in DMSO aus Ref. 19 sind 1711 und 1676 cm^{-1} .

Um die Güte der Rechnungen zu beurteilen, wurde auch das Verhältnis der gemessenen IR-Frequenzen $\tilde{\nu}_{\text{IR}}$ in DMSO¹⁹ in Bezug auf die berechneten Frequenzen $\tilde{\nu}$ bestimmt. Diese sind in der Größenordnung von 0.95-0.96, wie in Klammern

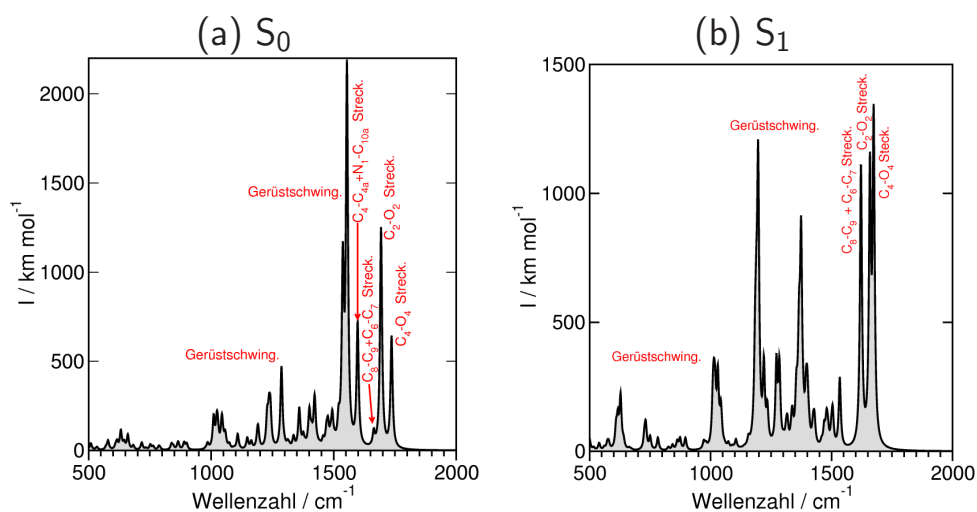


Abbildung 3.3: Berechnete IR-Spektren von (a) dem S_0 -Zustand und (b) dem S_1 -Zustand [(TD-)B3LYP/TZVP/PCM] von RF in DMSO, beide mit einer Lorentzfunktionen mit der Breite $\gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$ verbreitert.

in der Tab. 3.2 gezeigt. Der universelle Skalierungsfaktor für B3LYP/6-311G(d,p) beträgt 0.96^{112} . Schließt man DMSO über PCM ein, erhält man für die Carbonyl-Schwingungen Frequenzen von 1736 cm^{-1} bzw. 1693 cm^{-1} , d.h. es treten klare Rotverschiebungen im polaren Lösungsmittel auf, welche Theorie und Experiment in gute Übereinstimmung bringen, auch ohne Skalierung: Die Verhältnisse $\tilde{\nu}_{\text{IR}}/\tilde{\nu}$ sind nun ~ 0.99 .*

Unterhalb von 1650 cm^{-1} wird das Schwingungsspektrum von anderen „in-ring“-Deformationsschwingungen, sowie von C-C- und C-N-Streckschwingungen dominiert, mit ähnlicher Intensität wie die der C-O-Streckschwingungen. Hier ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wieder für das PCM (DMSO)-Modell am besten. Hier ist die Übereinstimmung etwas schlechter als die für die C-O-Streckschwingungen: Die $\tilde{\nu}_{\text{IR}}/\tilde{\nu}$ -Werte liegen jedoch im Bereich von 0.96-0.99. Es wird auch beobachtet, dass der Einfluss des polaren Lösungsmittels für diese weniger polaren in-ring-Vibrationen in der Regel klein ist, siehe Tab. 3.2.

Im experimentellen Raman-Spektrum findet man zusätzlich zum IR-Spektrum von Ref. 19, eine Bande bei 1628 cm^{-1} , siehe Ref. 114. Dieses Signal wird den C_6-C_7 - und C_8-C_9 -Streckschwingungen zugewiesen, für die eine Wellenzahl von 1662 cm^{-1} mit PCM berechnet wurde. Beispielhaft sind in Abb. 3.4 relevanten Moden gezeigt.

Schließlich, in der Region unterhalb von etwa 1100 cm^{-1} , beobachtet man „in-plane“- oder „out-of-plane“-Schwingungen der Ribitylkette oder des Ring-Systems, die sich bis hinab zu sehr niedrigen Frequenzen von einigen hundert Wellenzahlen

*Wenn man anstelle des PCM-Modells das COSMO-Modell¹¹³ verwendet, erhält man Wellenzahlen von 1724 cm^{-1} bzw. 1678 cm^{-1} in noch etwas besserer Übereinstimmung mit dem Experiment. An dieser Stelle soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass beide Lösungsmittelm Modelle nur ungefähre Werte liefern und hier keine der üblichen Skalierungen der harmonischen Frequenzen durchgeführt wurde, d.h. die beobachtete Genauigkeit des COSMO-Modells von wenigen Wellenzahlen ist etwas zufällig.

(nicht dargestellt) erstrecken. „In-plane-Schwingungen“ sind Biegeschwingungen bei denen zwei Ringe des Isoalloxazingerüsts relativ zu einander in der Molekülebene schwingen. Bei „out-of-plane-Schwingungen“ bewegen sich die Ringe aus der Molekülebene.

Diese Zuordnungen sind in guter Übereinstimmung mit den theoretischen und experimentellen Untersuchungen für die BLUF-^{13,115} und LOV-Domäne¹¹⁰, siehe auch Kap. 6.

In der Rechnung mit einer Mikrosolvatationsumgebung (RF-4H₂O) verschieben sich die Carbonyl-Schwingungen noch weiter zu kleineren Wellenzahlen. Die C₄-O₄-Schwingung liegt nun bei 1716 cm⁻¹ und die C₂-O₂-Schwingung bei 1689 cm⁻¹. Da die Mikrosolvatation nur am polaren Teil des Riboflavinsystems stattfindet, zeigen sich in der Rechnung darüber hinaus kaum Veränderungen, siehe Tabelle 3.2. Für eine weitere Diskussion zu Riboflavin in Wasser, insbesondere für Wellenzahlen unter 1550 cm⁻¹, siehe die Diskussion der Resonanz-Raman-Spektren in Kap. 3.3.2.

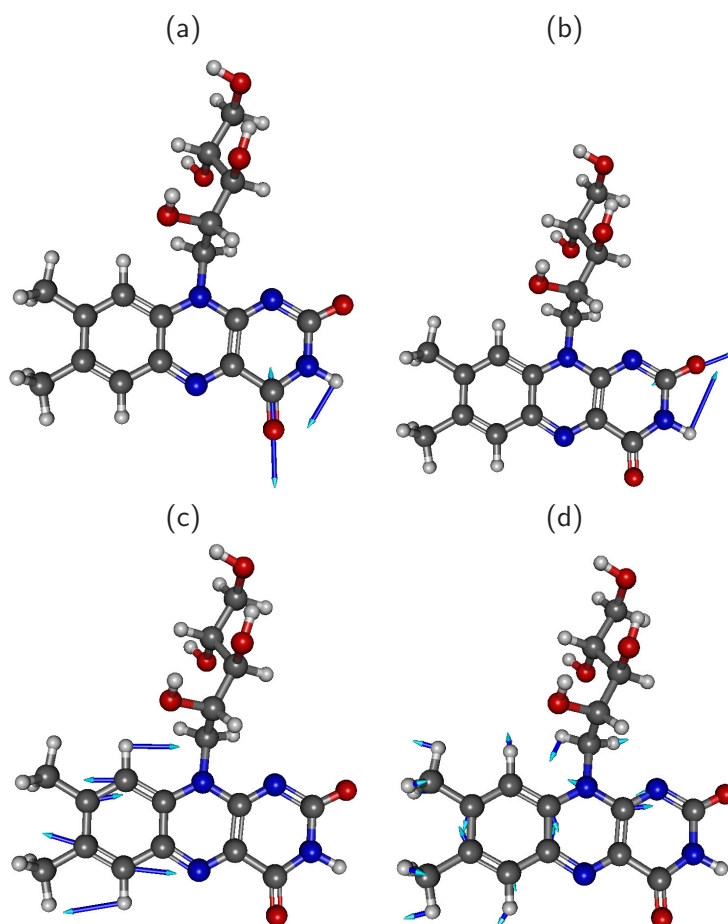


Abbildung 3.4: Beispielhaft ausgewählte Moden für den Grundzustand und den angeregten Zustand (DMSO-Modell): (a) C₄-O₄-Str. [1736 cm⁻¹(S₀)/1674 cm⁻¹(S₁)], (b) C₂-O₂-Str. [1693 cm⁻¹(S₀)/1659 cm⁻¹(S₁)], (c) C₆-C₇-Str., C₈-C₉-Str. [1663 cm⁻¹(S₀)/1621 cm⁻¹(S₁)], (d) C_{10a}-N₁-Str., N₁₀-C_{10a}-Str., C₇-C₈-Str., C_{5a}-C_{9a}-Str. [1554 cm⁻¹(S₀)/1354 cm⁻¹(S₁)]. Man beachte: Diese Moden sind im Grund- wie im angeregten Zustand sehr ähnlich.

Gasphase $\tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu}_{\text{IR}}/\tilde{\nu}$)	Theorie		Experiment		Modentyp	
	DMSO PCM $\tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu}_{\text{IR}}/\tilde{\nu}$)	Wasser RF-4H ₂ O $\tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu}_{\text{IR}}/\tilde{\nu}$)	DMSO IR ¹⁹ $\tilde{\nu}_{\text{IR}}$	DMSO Raman ¹¹⁴ $\tilde{\nu}_{\text{Raman}}$		Wasser RR ²² $\tilde{\nu}_{\text{RR}}$
1782 (0.960)	1736 (0.986)	1717 (0.997)	1711	1709	1710	C ₄ -O ₄ -Str. (und N ₃ -H Kipp) C ₂ -O ₂ -Str. (und N ₃ -H Kipp) C ₆ -C ₇ -Str., C ₈ -C ₉ -Str. N ₅ -C _{4a} -Str., C _{9a} -C _{5a} -Str., C ₈ -C ₉ -Str. C _{10a} -N ₁ -Str., N ₁₀ -C _{10a} -Str., C ₇ -C ₈ -Str., C _{5a} -C _{9a} -Str. N ₅ -C _{4a} -Str., C _{10a} -N ₁ -Str. C ₉ -C _{9a} -Str., N ₅ -C _{5a} -Str., N ₁₀ -C _{10a} -Str., H-C-H (CH ₃) Biege C ₆ -C ₇ -Str., C ₈ -C ₉ -Str., C ₄ -C _{4a} -Str., C _{9a} -N ₁₀ -Str. N ₅ -C _{4a} -Str., C ₄ -N ₃ -Str., H-C-H (CH ₃) Biege C ₈ -C ₉ -Str., C _{5a} -C _{9a} -Str. C _{4a} -C ₄ -Str. C ₂ -N ₃ -Str.
1762 (0.951)	1693 (0.990)	1687 (0.993)	1676	–	–	
1668 (–)	1663 (–)	1664 (–)	–	1628	1629	
1616 (0.980)	1597 (0.992)	1597 (0.992)	1584	–	1587	
1573 (0.983)	1554 (0.995)	1551 (0.997)	1547	1550	1550	
1562 (0.967)	1537 (0.983)	1542 (0.980)	1511	1506	1505	
1525 (0.96)	1521 (0.963)	1522 (0.961)	1464	1465	1465	
1463 (–)	1456 (–)	1456 (–)	–	1403	1403	
1365 (0.953)	1376 (0.946)	1362 (0.956)	1302	–	–	
–	–	1251	–	–	1256	

Tabelle 3.2: Zuordnung der Grundzustandsmoden von Riboflavin, berechnet mit B3LYP/TZVP für die verschiedenen Modelle. Der Vergleich erfolgt mit den experimentellen IR-¹⁹ und Raman-¹¹⁴Spektren, beide in DMSO gemessen. Die Werte in den Klammern geben das Verhältnis zwischen berechnetem und gemessenem Wert an. Die Wellenzahlen sind in cm⁻¹. Abkürzungen: Str.= Streckenschwingungen, Kipp=Kippschwingung, Biege=Biegeschwingung, RR=Resonanz-Raman.

3.3.1.2 Modenzuordnung – angeregter Zustand S_1

Abbildung 3.3(b) zeigt das berechnete Schwingungsspektrum des elektronisch angeregten Zustands S_1 [TD-B3LYP/TZVP/PCM(DMSO)]. Die Tabelle 3.3 vergleicht die berechneten Wellenzahlen der Schwingungen [in Gasphase und DMSO (PCM)] mit den zeitaufgelösten infrarotspektroskopischen Experimenten für RF von Wolf et al.^{19,20}.

Im theoretischen Gasphasespektrum finden sich zwei intensive Peaks bei 1739 cm^{-1} und 1644 cm^{-1} , die zu den Carbonyl-Valenzschwingungen von $C_4\text{-O}_4$ bzw. $C_2\text{-O}_2$ gehören. Die entsprechenden DMSO (PCM)-Werte liegen bei 1674 und 1659 cm^{-1} . Im experimentellen IR-Spektren wurden zwei intensive Peaks bei 1652 und 1642 cm^{-1} gefunden, die den $C_4\text{-O}_4$ - bzw. $C_2\text{-O}_2$ -Streckschwingung zugeordnet wurden²⁰. Das heißt, man sieht im Experiment sowie in den mit DFT ermittelten Werten eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen. Diese Verschiebung kann mit der Streckung der C-O-Doppelbindung erklärt werden, die dadurch eine kleinere Kraftkonstante aufweist und damit eine kleinere Schwingungsfrequenz bzw. Wellenzahl, siehe Gl. (2.41).[†]

Die berechneten Banden bei 1621 , 1534 , 1504 , 1499 und 1493 cm^{-1} und einige andere, tiefer liegende Signale [alle für DMSO (PCM)], können meist C-C- und C-N-Valenzschwingungen des Isoalloxazinrings zugeordnet werden. Die Bande bei 1621 cm^{-1} entspricht einer $C_6\text{-C}_7$ - und $C_8\text{-C}_9$ -Streckschwingung. Diese Bande ist das Analogon zur Grundzustandsschwingung mit einer berechneten Frequenz von 1663 cm^{-1} (PCM), und dem experimentellen Raman-Peak bei 1628 cm^{-1} (siehe Tab. 3.3, Ref. 114 und Abb. 3.4(c)). Diese Mode wird der Bande bei 1571 cm^{-1} im experimentellen angeregten Zustandsspektrum von Wolf et al.^{19,20} zugeordnet. Somit wird die Mode in S_1 rotverschoben, sowohl im Experiment ($\sim 57\text{ cm}^{-1}$), als auch in der Theorie ($\sim 42\text{ cm}^{-1}$), was mit einem zunehmenden antibindenden Charakter der $C_6\text{-C}_7$ -Bindung im angeregten Zustand (siehe Abb. 3.2) erklärt werden kann. Der Peak bei 1534 cm^{-1} (1546 cm^{-1} experimentell) kommt überwiegend aus $C_{10a}\text{-N}_1$ - und $C_7\text{-C}_8$ -Streckschwingungen, mit Beiträgen von anderen Ring-Streckschwingungen. Diese Mode kann auf die Bande bei 1597 cm^{-1} (exp. 1584 cm^{-1}) und 1537 cm^{-1} (exp. 1511 cm^{-1}) des Grundzustandes bezogen werden [siehe Tab. 3.3, alle berechneten Werte für DMSO (PCM)]. Auch hier tritt sowohl in der Theorie als auch im Experiment eine Rotverschiebung im S_1 - gegenüber dem S_0 -Spektrum auf, die durch eine gestreckte und somit geschwächte $C_{10a}\text{-N}_1$ -Bindung (siehe Tab. 3.1) verstanden werden kann. Der 1504 cm^{-1} -Peak (exp. 1501 cm^{-1}) korreliert mit der 1554 cm^{-1} (exp. 1547 cm^{-1}) Bande im Grundzustandsspektrum, auch mit in-ring-C-C- und C-N-Schwingungen (Abb. 3.4(d)). Auch hier tritt eine Rotverschiebung in der Größenordnung von 50 cm^{-1} auf Grund einer Schwächung und Dehnung der $C_{10a}\text{-N}_1$ -Bindung im angeregten Zustand S_1 auf. Alle diskutierten Zuordnungen und Verschiebungen spiegeln die Änderung im Einfach- und Doppelbindungscharakter im konjugierten Ringsystem beim elektronischen Übergang wider.

[†]In der Veröffentlichung, welche im Rahmen dieser Doktorarbeit dazu veröffentlicht wurde¹¹⁶, wurde von einem irrtümlicherweise falsch zugeordneten experimentellen Spektrum¹⁹ ausgegangen. Diese falsche Zuordnung des experimentellen Spektrums wurde in Ref. 20 korrigiert.

Gasphase $\tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu}_{\text{IR}}/\tilde{\nu}$)	Theorie		Experiment		Modentyp	
	DMSO (PCM) $\tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu}_{\text{IR}}/\tilde{\nu}$)	Wasser (RF-4H ₂ O) $\tilde{\nu}$	IR ²⁰ $\tilde{\nu}_{\text{IR}}$	RR ²² (DMSO) $\tilde{\nu}$		RR ²² (H ₂ O) $\tilde{\nu}$
1739 (0.987)	1674 (1.025)	1691/1641	1652	–	–	C ₄ -O ₄ -Str.
1644 (1.005)	1659 (0.996)	1668/1635	1642	1637	1640/1611	C ₂ -O ₂ -Str.
1609 (0.976)	1621 (0.969)	1633	–	–	–	C ₆ -C ₇ -Str., C ₈ -C ₉ -Str.
1531 (1.010)	1534 (1.008)	1541/1539	1546	1570	1579	C _{10a} -N ₁ -Str., C ₇ -C ₈ -Str., C _{4a} -C _{10a} -Str., C _{5a} -C ₆ -Str. C ₉ -C _{9a} -Str.
–	1284	1291/1292	–	1254	1291	N ₁₀ -C _{10a} , C ₉ -H Kipp,
–	1272	1275/1276	–	1254	1258	N ₅ -C _{5a} , N ₃ -C ₄ , in-ring, in D ₂ O: N ₃ -H Kipp
–	1184	1208/1203+1266	–	1188	1206/1228	C ₂ -N ₃ , C _{4a} -C _{10a} , N ₅ -C _{5a} , C _{6/9} -H Kipp, in D ₂ O: N ₃ -H Kipp
–	1184	1200/1176	–	1188	1206	C ₂ -N ₃ , C _{5a} -N ₅ , C ₆ -C ₇ , in D ₂ O: N ₃ - H Kipp
–	1189	1189/1190	–	1188	1206/1160	C-H-Ribitylkette
–	1156	1161/1151	–	1188	1206/1160	N ₁ -C ₂ (in D ₂ O), N ₃ -C ₄ (in H ₂ O), N ₁₀ -C ₁ , CH ₃ -C ₈ -Str., N ₅ -C _{5a} , in D ₂ O: N ₃ -H Kipp
–	1140	1144/1136	–	1188	1206/1135	N ₃ -C ₄ -Str., N ₅ -C _{5a} -Str., CH ₃ -C ₈ - Str., N ₁₀ -C _{10a} , in D ₂ O: N ₃ -H Kipp

Tabelle 3.3: Zuordnung ausgewählter Schwingungen von Riboflavin im elektronisch angeregten Zustand S₁, berechnet mit TD-B3LYP/TZVP, im Vergleich zu experimentellen IR- und RR-Spektren^{19,20}. Die RR-Bande zentriert bei 1188 cm⁻¹ (DMSO) und 1206 cm⁻¹ (Wasser) ist sehr breit (Abb. 3.8), deshalb werden diesem mehrere berechnete Schwingungen zu geordnet.

Schließlich gehören die Banden zwischen 1481 bis etwa 1100 cm^{-1} zu Biegeschwingungen gekoppelt an C-C- und C-N-Valenzschwingungen im Isoalloxazinring-system. Diese Gerüstschwingungen sind über das ganze Molekül delocalisiert und daher schwer zuzuordnen. Moden unterhalb von etwa 1100 cm^{-1} sind in-plane- oder out-of-plane-Schwingungen der Ribitylkette oder des Ringsystems.

Alle Zuordnungen von Schwingungsübergängen in S_1 sind in qualitativer Übereinstimmung mit denen in Ref. 19 und 20 von Wolf et al.

3.3.2 Resonanz-Raman-Spektren

Im nun folgenden Kapitel werden Resonanz-Raman-Spektren des Grund- und angeregten Zustands von Riboflavin diskutiert. Insbesondere soll hier der Lösungsmiteleinfluss von DMSO und Wasser auf die Schwingungsfrequenzen untersucht und diskutiert werden.

3.3.2.1 Grundzustand S_0

Es sollen experimentelle und theoretische Resonanz-Raman-Peak-Positionen für den elektronischen Grundzustand S_0 von RF in DMSO und Wasser sowie Flavin-Adenin-Dinucleotid (FAD), siehe Abb. 1.1, in Wasser verglichen werden. Die Schwingungsmoden von RF in Wasser und deren Zuordnung kann in Tab. 3.2 gefunden werden. Die experimentellen RR-Spektren von Fig. 3.5 für RF/DMSO, RF/H₂O oder besser FAD/H₂O haben ihre theoretischen Analoga in Abb. 3.6.

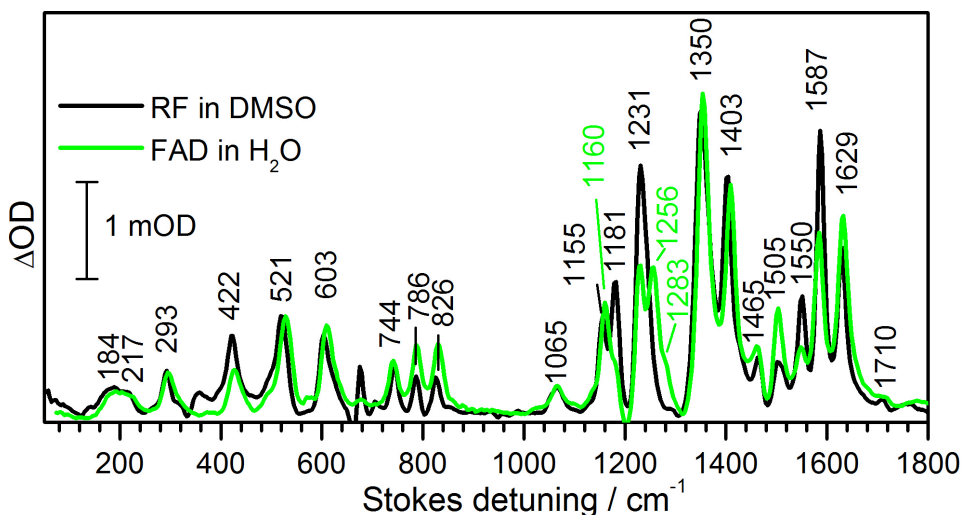


Abbildung 3.5: Experimentelles Resonanz-Raman-Spektrum des Grundzustandes von RF in DMSO und FAD in Wasser, gemessen von Weigel et al., vgl. Ref. 23. ΔOD ist als Änderung in der Extinktion wie in Gl. (2.65) in Ref. 23 definiert.

Die theoretischen Spektren wurden nach dem IMDHO-Modell berechnet, wie oben beschrieben (siehe Kap. 2.3); für Wasser mit Mikrosolvatation plus PCM und mit einem PCM-Feld für DMSO. Im Allgemeinen passen diese gut zu den aus der Literatur bekannten Spektren^{117–122}. Die Banden-Positionen und -Intensitäten

erwiesen sich als weitgehend unabhängig vom Rest an N_{10} , also z.B. FAD verglichen mit RF, sind aber empfindlich gegenüber den protischen Eigenschaften des Lösungsmittels (also DMSO und Wasser¹²²). Die RR-Spektren sind gekennzeichnet durch die Region $> 1000 \text{ cm}^{-1}$ mit charakteristischen sehr intensiven Moden („Fingerprintbereich“) und durch die Region $< 1000 \text{ cm}^{-1}$. Letztere enthält in- und out-of-plane-Schwingungen der Ribitylkette oder des Flavinringsystems, die in diesem Abschnitt nicht weiter ausgewertet werden sollen.

Zuerst soll der Fingerprintbereich $> 1000 \text{ cm}^{-1}$ und RF/DMSO behandelt werden: Hier findet man dominante Peaks bei 1629 cm^{-1} , 1587 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 1403 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} , 1231 cm^{-1} , 1181 cm^{-1} und 1155 cm^{-1} im experimentellen RR-Spektrum (Abb. 3.5).

Im theoretischen Spektrum findet man starke Banden bei 1675 cm^{-1} , 1664 cm^{-1} , 1598 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 1409 cm^{-1} , 1361 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} , 1191 cm^{-1} , und 1163 cm^{-1} .

Die Zuordnung der Banden für RF/DMSO kann im vorangehenden Kapitel nachgelesen werden, da sich diese nicht von der im IR-Spektrum unterscheidet.

Im experimentellen RR-Spektrum werden nun folgende Veränderungen gefunden, wenn man DMSO durch Wasser ersetzt, siehe Tab. 3.2 und Abb. 3.5:

- (i) Die Bande bei 1155 cm^{-1} verschiebt sich aufwärts zu 1160 cm^{-1} ;
- (ii) eine schwache Bande bei 1285 cm^{-1} wird intensiver bei gleichzeitiger Verschiebung zu 1283 cm^{-1} ;
- (iii) ein neuer Peak erscheint bei 1256 cm^{-1} und das 1231 cm^{-1} -Signal verschiebt sich nach 1229 cm^{-1} bei abnehmender Intensität;
- (iv) die Intensität der 1505 cm^{-1} -Bande steigt, während die der 1550 cm^{-1} -Bande sinkt;
- (v) die Bande bei 1587 cm^{-1} verschiebt sich leicht zu 1586 cm^{-1} und sinkt in der Intensität.

Die berechneten Resonanz-Raman-Spektren reproduzieren diese experimentellen Trends gut, siehe Abb. 3.6. Man findet die folgenden Änderungen im theoretischen Spektrum beim Austausch von DMSO durch Wasser als Lösungsmittel:

- (i) Die 1163 cm^{-1} -Bande verschiebt sich zu 1166 cm^{-1} ;
- (ii) eine neue Bande bei 1294 cm^{-1} erscheint im theoretischen RF/Wasser-Spektrum;
- (iii) die Bande bei 1235 cm^{-1} verliert an Intensität und verschiebt sich zu 1233 cm^{-1} ; danach ist diese unter dem 1251 cm^{-1} -Peak versteckt, welcher als neues Signal erscheint;
- (iv) die 1550 cm^{-1} -Bande sinkt in der Intensität, die zwei Banden bei 1518 und 1530 cm^{-1} verschmelzen zu einer einzelnen Bande bei 1525 cm^{-1} ;
- (v) die Bande bei 1598 cm^{-1} erscheint nun bei 1594 cm^{-1} .

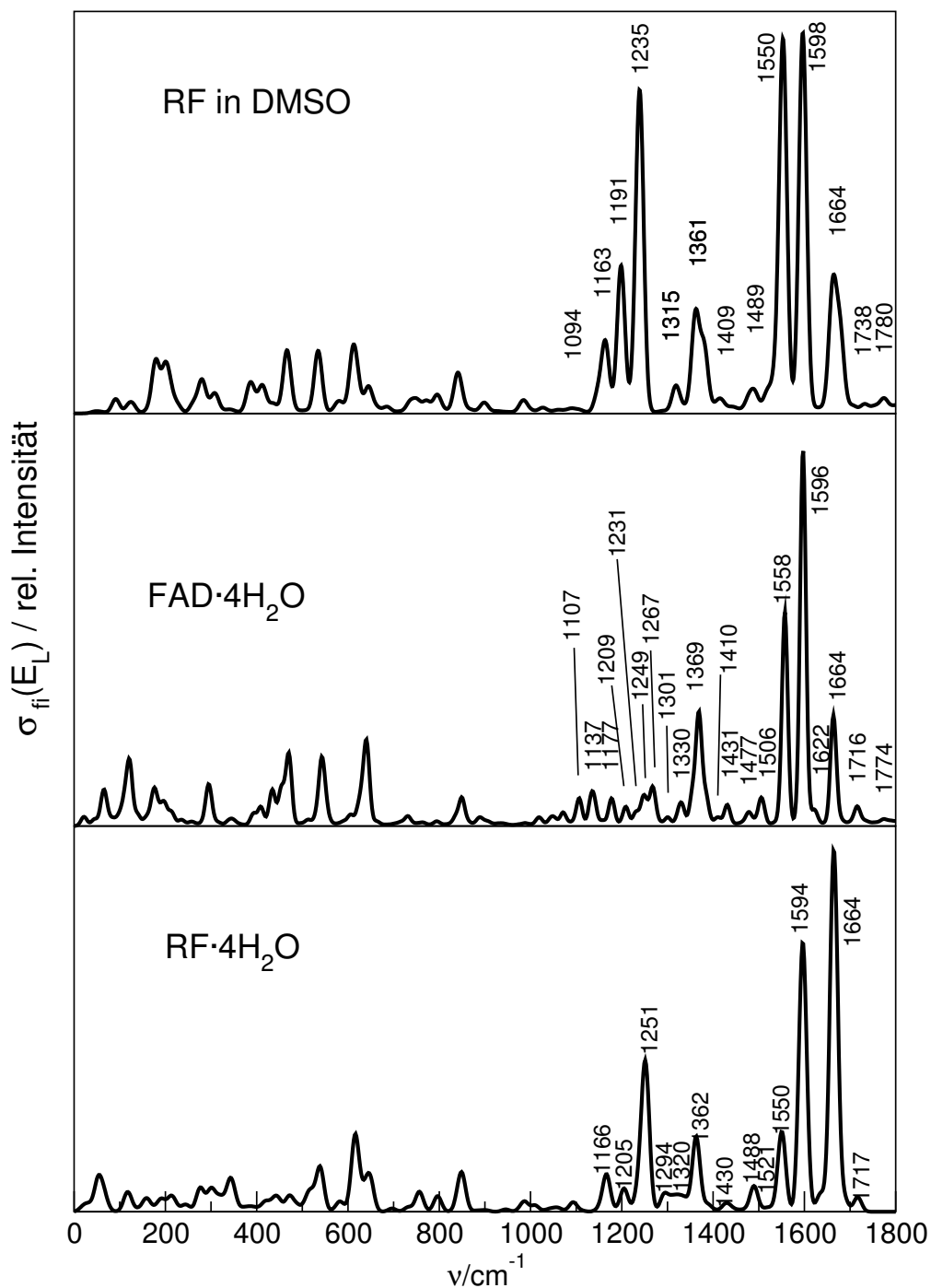


Abbildung 3.6: Berechnete Resonanz-Raman-Spektren von Flavinen mit und ohne Umgebung für Grundzustand S_0 . Die Berechnung erfolgte auf B3LYP/TZVP/IMDHO-Level in Gleichung (2.73), wobei $\Gamma = 10\text{cm}^{-1}$ gesetzt wurde.

Auf der Grundlage der Berechnungen können die folgenden Erklärungen für die beobachteten Veränderungen gegeben werden.

- (i) Die experimentelle 1160 cm^{-1} -Bande für RF in H_2O kann Schwingungen im polaren Rest der Isoalloxazineinheit, u.a. $\text{N}_3\text{-C}_4$, $\text{N}_{5a}\text{-C}_{4a}$ und $\text{C}_{4a}\text{-C}_{10a}$ -Streckschwingungen zugewiesen werden, siehe Abb. 3.7(i). Durch den Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen auf der polaren Seite des Ringsystems werden jene Schwingungen, die sich ebenfalls auf der polaren Seite befinden, aber nicht direkt an den H-Brücken beteiligt sind, stärker eingeschränkt und folglich wird die Frequenz blauverschoben, wenn DMSO durch Wasser ausgetauscht wird.
- (ii) Im berechneten RR-Spektrum für RF in DMSO beobachtet man keine Bande um 1285 cm^{-1} . In wässriger Lösung dagegen findet man eine Bande bei 1294 cm^{-1} . Diese Bande gehört u.a. zu den Streckschwingungen der Bindungen $\text{N}_1\text{-C}_2$, $\text{C}_5\text{-C}_{5a}$ sowie $\text{N}_{10}\text{-C}_{10a}$, siehe Abb. 3.7(ii). Aufgrund der Wasserstoffbrücken werden diese Schwingungen intensiver.
- (iii) Die Bande bei 1251 cm^{-1} im RF-Spektrum in Wasser wird der $\text{C}_2\text{-N}_3$, vgl. Abb. 3.7(iii) Valenzschwingung zugeordnet. Auch hier kommt das Argument ins Spiel: Aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung ist die $\text{C}_2\text{-N}_3$ -Bindung geschwächt, damit wird deren Schwingungswellenzahl aufwärts verschoben.
- Diese Zuordnung wird durch Isotopenmarkierungsexperimente unterstützt. In Ref. 120 führte der Austausch des Wasserstoff am N_3 durch Deuterium zur Verschiebung des 1256 cm^{-1} RR-Signals um 43 cm^{-1} zu 1299 cm^{-1} . Dazu wird in unserer Rechnung für RF- $4\text{H}_2\text{O}$ die $\text{N}_3\text{-H}$ Gruppe durch $\text{N}_3\text{-D}$ ersetzt[‡] und ebenso werden die umgebenden vier Wassermoleküle deuteriert. Danach verschiebt sich die 1251 cm^{-1} -Bande um zum Experiment vergleichbare 53 cm^{-1} zu 1304 cm^{-1} (nicht gezeigt). Im RF/DMSO-Spektrum ist diese Valenzschwingung über drei (berechnete) Moden verteilt (1235 , 1228 , und 1191 cm^{-1}). Also ist die $\text{C}_2\text{-N}_3$ -Streckschwingung im DMSO Spektrum Teil der 1235 cm^{-1} -Mode. Daher sinkt deren Intensität bei einem Lösungsmittelwechsel von DMSO zu Wasser auch und ist anschließend unter der 1251 cm^{-1} -Bande verschwunden.
- (iv) Leider kann hier keine passende Erklärung gegeben werden, warum der experimentelle Peak bei 1505 cm^{-1} in der Intensität ansteigt und der 1550 cm^{-1} sinkt.

Zusammenfassend sehen wir, dass die wichtigsten Veränderungen des Spektrums durch Wasserstoffbrücken durch Abschwächen oder Verstärkung von Bindungen an der polaren Seite des Isoalloxazinrests verursacht werden. Im Allgemeinen passen die experimentellen und theoretischen Spektren gut zueinander; letztere sind jedoch leicht blau verschoben. Die Blauverschiebung ist wahrscheinlich auf die harmonische Näherung zurückzuführen. Peak-Intensitäten sind ebenfalls gut repräsentiert, mit wenigen Ausnahmen: Zum Beispiel ist der intensive experimentelle Peak bei 1403 cm^{-1} ist in der Theorie schwach und verschoben nach 1409 cm^{-1} . Es kann

[‡]Der pK_S -Wert für die Deprotonierung an N_3 liegt bei etwa 11, siehe Ref. 123.

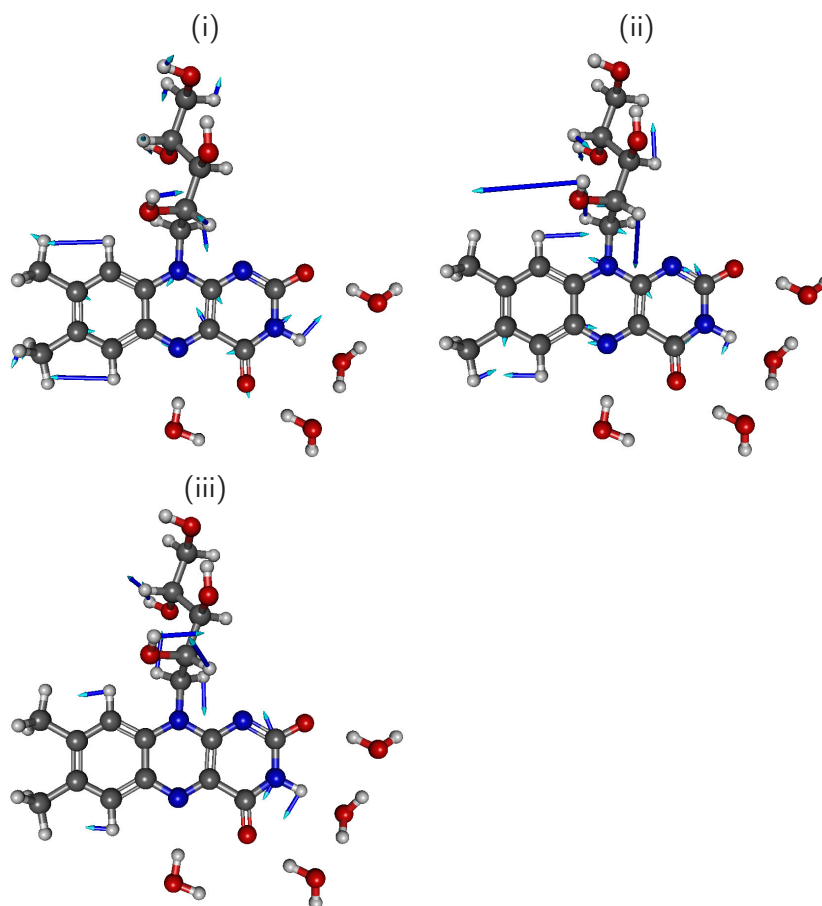


Abbildung 3.7: Ausgewählte Grundzustandsschwingungen im RF·4H₂O-Modell, wie oben besprochen: Schwingungen zu den Banden bei (i) 1294 cm⁻¹, (ii) 1251 cm⁻¹ und (iii) 1251 cm⁻¹.

gut sein, dass man über das IMDHO-Modell hinausgehen muss, um dieses Problem zu verbessern. Es wird daran gearbeitet, RR-Spektren auch mit Duschinsky-Näherung zu berechnen, um z.B. Effekte in β -Carotinen zu erklären¹²⁴.

Auf Grund der unterschiedlichen Auswahlregeln in der IR- und der RR-Spektroskopie gibt es Schwingungen die im IR-Spektrum fehlen oder eine sehr geringe Intensität haben („IR-inaktive“-Moden) aber im RR-Spektrum erscheinen („RR-aktive“-Moden) oder umgekehrt.

Ein Beispiel für IR-aktive aber RR-inaktive Moden sind die Carbonyl-Streckschwingungen. Im IR-Spektrum des Grundzustandes, siehe Abb. 3.3(a), sind die Carbonyl-Streckschwingungen sehr intensive Moden im RR-Spektrum des Grundzustandes, siehe Abb. 3.6, sind diese Moden von sehr niedriger Intensität. Dies lässt sich auch im Experiment sehen, siehe Abb. 3.5, wo die Carbonyl-Banden kaum sichtbar sind.

3.3.2.2 Angeregter Zustand S_1

In Tab. 3.3 findet sich eine analoge Bandenzuordnung für den angeregten Zustand S_1 . Angegeben sind die experimentellen RR-Peakpositionen für RF/DMSO und FAD/Wasser im Vergleich zu den theoretischen Werten für RF/DMSO und RF/Wasser. Es ist auch zu erwarten, dass sich FAD und RF ähnlich verhalten. Dies konnte auch experimentell gezeigt werden^{115,125}. Im Falle des Lösungsmittels Wasser wurden auch Isotopenmarkierungen berücksichtigt, indem H_2O mit schwerem Wasser D_2O und, wie oben auch, der Wasserstoff an N_3 ausgetauscht wurde. Die Bandenzuordnung des RR-Spektrums des angeregten Zustands basiert auf der Normalmodenanalyse der TD-B3LYP/TZVP-Geometrien des S_1 -Zustandes.

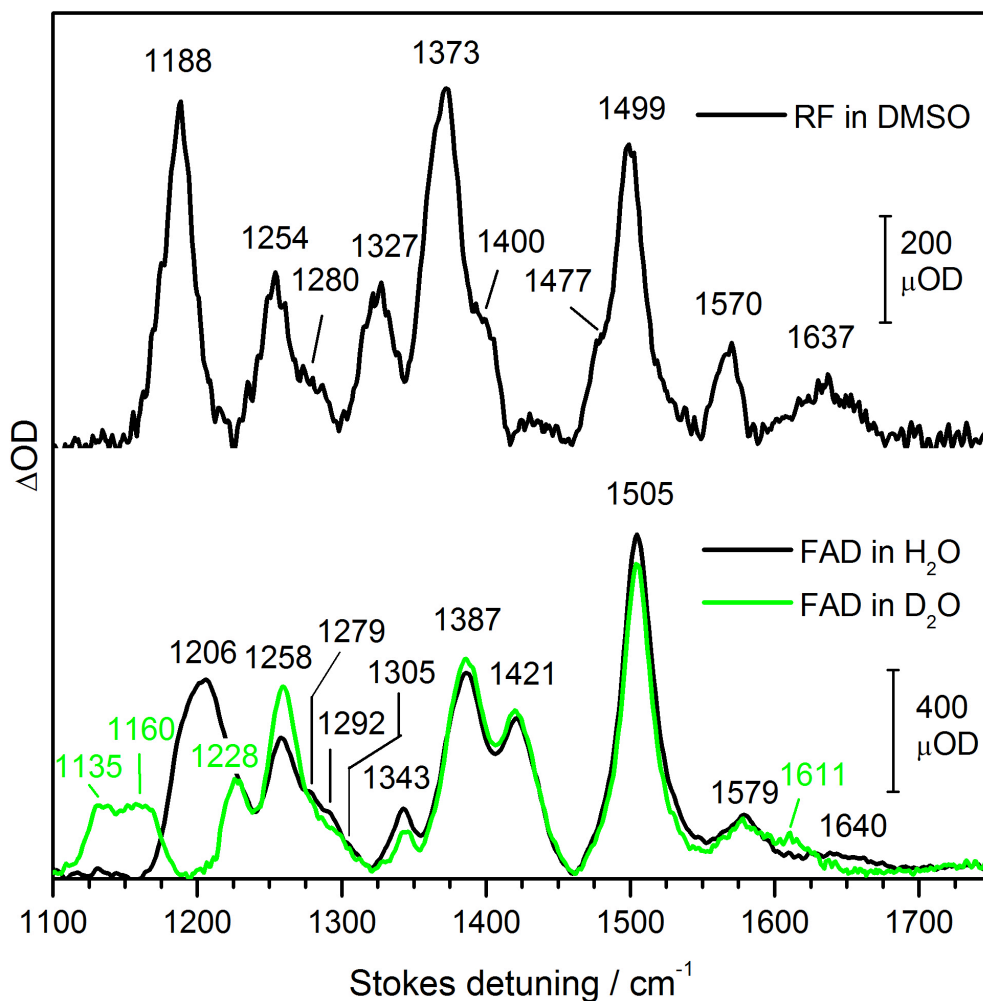


Abbildung 3.8: Experimentelles Resonanz-Raman-Spektrum des angeregten Zustands S_1 , gemessen von Weigel et al²³.

Es soll sich hier auf den Effekt der Isotopenmarkierungen mit Deuterium beschränkt werden, da hier die interessantesten und offensichtlichsten Veränderungen zu beobachten sind.

In dem experimentellen Spektrum von FAD in (schwerem) Wasser, wie in Abb. 3.8 und in Tab. 3.3 gezeigt, sind die offensichtlichsten Änderungen in der Region um 1200 cm^{-1} zu finden. Man findet hier eine Blauverschiebung der breiten 1206 cm^{-1} -Bande zu 1228 cm^{-1} , und das neue Auftreten von Peaks bei 1160 cm^{-1} und 1135 cm^{-1} .

Nach dem theoretischen Spektrum für RF/H₂O, siehe Tab. 3.3, entspricht die experimentelle Bande bei 1206 cm^{-1} mehreren Schwingungen, die bei 1208 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} (C₂-N₃-Streckschwingung, vgl. Abb. 3.7(iii)), 1161 cm^{-1} und 1144 cm^{-1} (N₁₀-C_{9a}-, CH₃-C₈-, N₅-C_{5a}-, C₄-C_{4a}-Streckschwingungen, vgl. Abb. 3.7(i) und 3.7(ii)) liegen.

In der Theorie findet man, dass der Wechsel des Lösungsmittels von Wasser zu schwerem Wasser, die C₂-N₃-Streckschwingung (1208 cm^{-1}) spaltet in zwei Peaks bei 1203 und 1266 cm^{-1} , und die 1200 cm^{-1} -Bande sich zu 1176 cm^{-1} verschiebt. Damit wird im D₂O-Spektrum der experimentellen, blauverschobenen 1228 cm^{-1} und der experimentellen 1160 cm^{-1} -Bande die C₂-N₃-Streckschwingung mitzugeordnet. In D₂O werden die theoretischen 1161 cm^{-1} und 1144 cm^{-1} -Peaks zu 1151 bzw. zu 1136 cm^{-1} verschoben. Zusätzlich sind in D₂O die theoretisch gefundenen Moden bei 1176 , 1151 und 1136 cm^{-1} eng mit der N₃-H/(N₃-D)-Kippschwingung gekoppelt. Das Erscheinen der neuen Peaks bei 1160 und 1135 cm^{-1} im Experiment ist mit der starken Kopplung der Isoalloxazingerüstschwingungen zur N₃-H/(N₃-D) Kippschwingung zu erklären, was zu einem Anstieg in der Intensität und einer Rotverschiebung führt. In dem aprotischen Lösungsmittel DMSO liegt die C₂-N₃-Valenzschwingung bei 1184 cm^{-1} gemäß der Theorie und bei 1188 cm^{-1} gemäß Experiment.

In der energiereicheren Region wird die experimentelle 1640 cm^{-1} -Bande für FAD/H₂O in D₂O um 29 cm^{-1} zu 1611 cm^{-1} rotverschoben. Diese Bande wird der C₂-O₂-Valenzschwingung zugeordnet. In den Rechnungen schiebt die Bande von 1668 cm^{-1} in Wasser um 33 cm^{-1} zu 1635 cm^{-1} in schwerem Wasser.

In DMSO wird das entsprechende Signal bei 1658 cm^{-1} gefunden, was darauf hinweist, dass im S₁-Zustand die Wasserstoffbrücken Rot- oder Blauverschiebungen der Carbonyl-Streckschwingungen verursachen, je nachdem, ob man H₂O (blau) oder D₂O (rot) betrachtet. Ähnliche Beobachtungen werden, zumindest nach der Theorie, für die C₄-O₄-Streckschwingung gemacht. Man beachte, dass in H₂O im Gegensatz zur C₂-O₂-Valenzschwingung die C₄-O₄-Schwingung bereits im Grundzustand auf Grund der Schwächung der Carbonylbindung durch die Wasserstoffbrückenbindungen rotverschoben wird. Dies ist relativ eindeutig im theoretischen Spektrum sichtbar, aber nicht so gut im Experiment, da die RR-Signale der C-O-Streckschwingungen schwach sind.

Als letzte Beobachtung wird im experimentellen Spektrum gefunden, siehe Abb. 3.8, dass die Intensität der 1258 cm^{-1} -Bande von FAD/H₂O an Intensität in D₂O Spektrum ohne Änderung der energetischen Position zunimmt. In DMSO zeigt sich diese Bande bei 1254 cm^{-1} und wird den N₅-C_{5a}-, N₃-C₄- und in-ring-Schwingungen in Ring I zugewiesen. In schwerem Wasser ist diese Mode an die N₃-H/(N₃-D)-Kippschwingung gekoppelt. Deshalb verschiebt diese sich von 1272 in DMSO zu 1275 cm^{-1} in Wasser bzw. zu 1276 cm^{-1} in D₂O.

3.3.3 Isotopenmarkierungsexperimente mit C-Atomen

Für eine bessere Zuordnung experimenteller Banden zu Schwingungsmoden wurden Isotopenmarkierungsexperimente mit Schweratomen durchgeführt. Hierzu wurden die Atome C₂, C₄ und C_{10a} ¹³C-substituiert. Die Effekte der Isotopenmarkierungen wurden kürzlich von Haigney et al.¹¹⁵ und Wolf et al.²⁰ experimentell untersucht. In Ref. 20 wurden die experimentellen Ergebnisse bereits mit Hilfe von CIS-(Configuration-Interaction-Singles)-Rechnungen interpretiert.

In diesem Abschnitt sollen nun Schwingungsspektren des Grundzustands S₀ und des angeregten Zustands S₁ von zwei isotoplogenen Riboflavin-Molekülen untersucht werden. Es wurden hier zum einen das am C₂ ¹³C-substituierte RF untersucht (2-¹³C-RF) sowie ein Isotopolog bei dem C₄ und C_{10a} gleichzeitig ¹³C-substituiert sind (4,10a-¹³C-RF), da diese Isotopologen auch in den genannten Experimenten in Ref. 115 und Ref. 20 untersucht wurden. In diesen Experimenten wurden transiente IR Spektren (TRIR-Spektren) gemessen. Deshalb wurden für den besseren Vergleich mit den Experimenten Differenzspektren zwischen dem S₁- und S₀-Zustand berechnet:

$$\Delta I(S_1 - S_0) = I_{S_1} - I_{S_0}. \quad (3.1)$$

Das bedeutet, positive Banden gehören zum S₁- und negative zum S₀-Zustand. Die Normalmodenanalyse wurde mit (TD)-B3LYP/TZVP im Rahmen des RF/DMSO und des RF·4H₂O Modells berechnet.

3.3.3.1 Riboflavin in DMSO

Unsubstituierter Fall. In diesem Kapitel wird zu einem experimentellen Differenzspektrum aus Ref. 20 verglichen. Dort erscheinen negative Banden bei 1708, 1680, 1585 und schließlich bei 1547 cm⁻¹. Eine breite positive Bande erscheint bei 1640 cm⁻¹ und eine um 1570 cm⁻¹. Das zugehörige berechnete Differenzspektrum wird in Abb. 3.9a) gezeigt und hat negative Banden bei 1736, 1694, 1596 und 1553 cm⁻¹, sowie positive bei 1671, 1659 und 1621 cm⁻¹. Deren Zuordnung ist gemäß der oben vorgestellten Untersuchungen.

2-¹³C-Substitution. Das experimentelle Differenzspektrum des 2-¹³C-isotopensubstituierten Riboflavin findet sich in Ref. 20. Hier wird beobachtet, dass sich die 1680 cm⁻¹-Bande und „Teile“ der 1640 cm⁻¹-unsubstituierten Bande verschieben, welche zu der C₂-O₂-Schwingung des Grund- bzw. angeregten Zustands gehört, siehe oben. Die 1680 cm⁻¹-Bande verschiebt unter C₂-Substitution um -55 cm⁻¹ zu 1625 cm⁻¹ im Experiment und von 1694 um -44 cm⁻¹ zu 1650 cm⁻¹ in der Theorie, siehe in Abb. 3.9b). Im angeregten Zustand schiebt die C₂-O₂-Schwingungsbande im Experiment von 1640 cm⁻¹ ungefähr -40 cm⁻¹ zu 1600 cm⁻¹.

4,10a-¹³C-Substitution. Im Experiment von Wolf et al.²⁰ verschiebt sich die C₄-O₄-Normalmode des Grundzustands (1711 cm⁻¹) unter 4,10a-¹³C-Substitution in die Region der anderen Carbonyl-Streckschwingungen und daher ist nur noch ein Peak sichtbar. Mit der Konsequenz, dass deren Isotopenverschiebungen nur

abgeschätzt werden kann. Die für den C_4-O_4 -Peak wird auf -40 cm^{-1} und die für die C_2-O_2 -Schwingung auf -5 cm^{-1} abgeschätzt, wenn man annimmt, dass beide eine neue Wellenzahl in der Mitte der verbreiterten Bande haben. Aber selbst wenn die Frequenzen leicht abweichen, kann es nur einen sichtbaren Peak geben. Die Berechnung für RF in DMSO zeigt dazu eine Verschiebung beider Carbonylbanden und zeigt aber auch eine Veränderung in den Normalschwingungen. Die „neuen“ Carbonyl-Normalschwingung sind bei $4,10\text{a-}^{13}\text{C}$ -Substitution vollständig gekoppelt, d.h. jede Normalschwingung hat gleiche Anteile beider Carbonyl-Streckschwingungen. Dennoch ist eine klare Zuordnung der beiden Banden möglich, da auch bei den unsubstituierten Carbonyl-Normalschwingung eine leichte Kopplung beobachtet wurde. Die unsubstituierten wie auch die substituierten Moden zeigen eine gegenphasige Kopplung in der Schwingung mit der kleineren Frequenz und eine in-Phase-Kopplung in der Mode mit der höheren Frequenz. So verschiebt sich die unsubstituierte C_4-O_4 -Schwingung um -30 cm^{-1} und die unsubstituierte C_2-O_2 -Schwingung um -14 cm^{-1} , siehe Abb. 3.9c). Eine Zusammenfassung der Bandenverschiebungen unter Isotopsubstitution kann in der Tab. C.2 im Anhang gefunden werden.

Im experimentellen Spektrum, siehe Abb. 2a) in Ref. 20, erscheinen zwei neue Banden: eine bei 1637 und eine bei 1611 cm^{-1} . Folgt man der Argumentation in Ref. 20 und auch aus den Berechnungen lässt sich die höhere Bande zur C_2-O_2 - und die niedrigere zur C_4-O_4 -Bande zuordnen. Der Rest des Spektrums bleibt unverändert.

Damit zeigt sich, dass für beide untersuchten Isotopsubstitutionen die berechneten Isotopenverschiebungen der Carbonylnormalschwingungen des Grundzustands in guter Übereinstimmung mit dem Experiment sind. Gleiches ist auch für den angeregten Zustand gültig.

3.3.3.2 Riboflavin in Wasser

Im Anhang C finden sich ohne weitere Diskussion Tabellen, die die Verschiebung der Schwingungen bei Isotopsubstitution in Wasser und schwerem Wasser anzeigen. Für eine ausführliche Diskussion wird auf die Literatur verwiesen (Ref. 126).

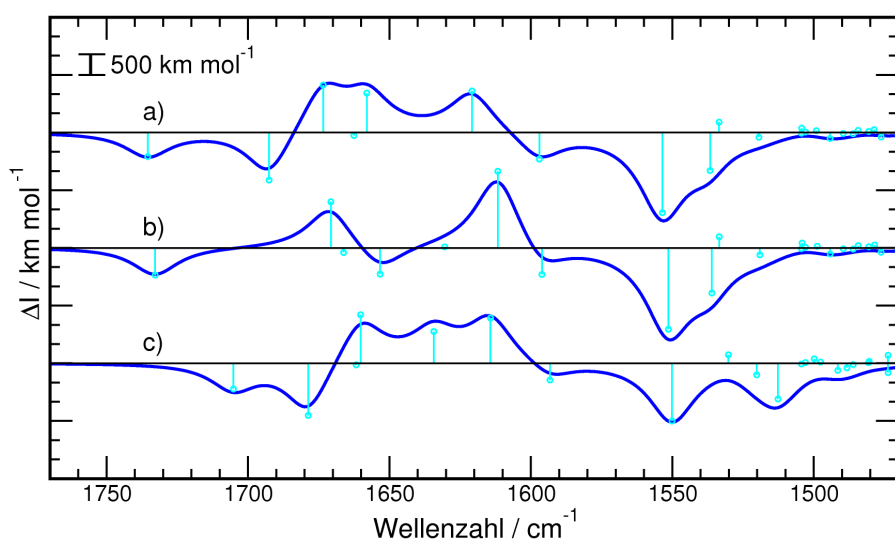


Abbildung 3.9: Berechnetes Differenzspektrum zwischen dem angeregten Zustand (S_1) und dem Grundzustand (S_0) für a) das unsubstituierte, sowie für b) $2\text{-}^{13}\text{C}$ - und c) $4,10\text{-}^{13}\text{C}$ -substituiertes Riboflavin in DMSO. Die Spektren wurden mit einer Lorentz-Funktion mit $\gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ verbreitert. Die Kreise zeigen die nicht verbreiterten Intensitäten jeder einzelnen Normalschwingung.

Kapitel 4

Vibronische Spektren

4.1 Analyse des vibronischen Absorptionsspektrums

4.1.1 Generelle Analyse unter Berücksichtigung des ersten angeregten Zustands

Oft werden in der Theoretischen Chemie Absorptionsspektren als vertikale Anregungen, also als vertikale Energiedifferenzen zwischen Grund- und angeregtem Zustand bei der Grundzustandsgeometrie berechnet. Auch in dieser Arbeit wurden zunächst auf diese Art Anregungsenergien bestimmt. Für Riboflavin und auch für kleinere Flavine wurde dies bereits vielfach diskutiert^{11,105,106,127}. Die Werte der Berechnungen sind in Tab. 4.1 gezeigt. Hier findet man, dass die berechneten vertikalen Anregungsenergien modell-, d.h. hier lösungsmittelabhängig, sind. Diese Lösungsmittelabhängigkeit für den niedrigsten elektronischen Übergang findet sich nur in geringem Umfang im Experiment wieder, siehe Ref. 128. Hier zeigen sich Verschiebungen von bis zu 4 nm, in zwei Ausnahmen bis zu 10 nm verglichen mit dem Spektrum in DMSO. Während in der Rechnung für das Gasphasen-Modell eine Anregungsenergie für den ersten angeregten Zustand S_1 von 3.04 eV gefunden wird, liegt diese in DMSO, modelliert durch ein PCM-Feld mit einer Dielektrizitätskonstante bei 2.93 eV und in Wasser bei 2.86 eV, modelliert durch die Mikrosolvation und zusätzlich ein PCM-Feld.

Übergang	RF(g)[f] ^a	RF·4H ₂ O[f] ^b	RF/DMSO[f] ^c	exp. DMSO/H ₂ O ^d
$S_0 \rightarrow S_1$ ($\pi\pi^*$)	3.04 [0.1749]	2.86 [0.2037]	2.93 [0.2225]	2.77/2.79
$S_0 \rightarrow S_2$ ($n\pi^*$)	3.22 [0.0025]	3.36 [0.0164]	3.39 [0.0003]	
$S_0 \rightarrow S_3$ ($n\pi^*$)	3.36 [0.0025]	3.73 [0.0002]	3.63 [0.0003]	
$S_0 \rightarrow S_4$ ($\pi\pi^*$)	3.76 [0.1620]	3.43 [0.2876]	3.52 [0.2776]	3.58/3.39

Tabelle 4.1: Vertikale Anregungsenergien (in eV), Oszillatorstärke [f], berechnet für Riboflavin in verschiedenen Umgebungen, a mit TD-B3LYP/TZVP, b mit Mikrosolvation mit TD-B3LYP/TZVP/PCM, c mit TD-B3LYP/TZVP/PCM und d gemessen von T. Mathes¹²⁹.

Interessant an den vertikalen Anregungsenergien ist, dass auch der Abstand zwischen dem S_1 - und dem S_2 -Zustand lösungsmittelabhängig ist. Dies ist deshalb bemerkenswert, da in femtosekundenaufgelösten Experimenten eine vibronische Kopplung zwischen einem der $n\pi^*$ -Zustände (S_2 bzw. S_3) und dem $\pi\pi^*$ (S_1)-Zustand

gefunden wurde^{21,23}.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, hat sich gezeigt, dass diese Kopplung abhängig von der Wahl des Lösungsmittels ist. Während in DMSO noch eine Kopplung möglich ist, scheint diese in Wasser nicht mehr existent zu sein. Es wird vermutet, dass dies damit zu tun hat, dass der energetische Abstand in Wasser zwischen den beiden Zuständen zu groß für eine starke Kopplung ist. Für eine ausführliche Diskussion wird diesbezüglich auf die Literaturstellen 21, 22 und 23 verwiesen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit soll nun diskutiert werden, was mit Riboflavin passiert, nachdem es elektronisch angeregt wurde. Dazu wurden als erstes vibronische Absorptionsspektren berechnet, die Hinweise darauf geben, welche Schwingungsmoden mit der elektronischen Anregung angeregt werden. Das vibronische Absorptionsspektrum von RF wurde unter Berücksichtigung aller 135 Normalmoden sowohl des Grund- wie auch des angeregten Zustands berechnet. Die Franck-Condon-Integrale (FCIs) wurden innerhalb der zeitunabhängigen Methode berechnet, wie im Abschnitt 2.2 beschrieben. Es wurde das IMDHOFAD-Modell verwendet, also Geometrieänderungen, Frequenzänderungen und Duschinsky-Rotation berücksichtigt. Es wurde FCCLASSES zur Berechnung verwendet^{55,65}. Für das Absorptionsspektrum wurde davon ausgegangen, dass sich das Molekül anfänglich im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands (S_0) befindet, d.h. $T = 0$ K. Für die Klassen C_1 und C_2 wurden eine Schwingungsquantenzahl von maximal $v = 50$ pro Normalmode berücksichtigt. In jeder Klasse wurden nominell maximal 10^{11} FC-Integrale berechnet. Es wurden Spektren sowohl in der Gasphase wie auch mit Lösungsmiteleinfluss (PCM), für DMSO, Wasser und Ethanol berechnet.

Das vibronische Absorptionsspektrum der Gasphase ist in Abb. 4.1 dargestellt (rotes Strichspektrum), welches als erstes diskutiert werden soll. Zunächst soll der erste angeregte Zustand betrachtet werden: Das resultierende Linienspektrum zeigt den 0-0-Übergang als intensivsten Peak, was darauf hinweist, dass die allgemeinen geometrischen Änderungen nach elektronischer Anregung nicht groß sind, wie bereits vorhergehend gezeigt. Die berechnete Energie für den 0-0-Übergang der Gasphase liegt bei 2.68 eV (458 nm). Dies stimmt gut mit Tieftemperaturmessungen für Lumiflavin in He-Tropfen durch Dick et al. überein, bei denen man eine 0-0-Übergangenergie von 2.67 eV (465 nm) erhält¹³⁰. Man beachte, dass die nicht-vertikale 0-0-Übergangenergie erheblich von der vertikalen Übergangenergie abweicht, der elektronischen Energiedifferenz zwischen S_0 und S_1 an der S_0 -Gleichgewichtsgeometrie. Für das Modell RF(g), findet man, wie erwähnt, mit TD-B3LYP/TZVP eine vertikale Anregungsenergie von 3.04 eV (408 nm), die stark blauverschoben gegenüber der 0-0-Energie ist. Die vertikale Anregungsenergie ist als vertikale gestrichelte Linie in der Abbildung 4.1 gezeigt.

Es soll jetzt erläutert werden, dass weder der 0-0- noch der vertikale Übergang gute Modelle sind, um ein berechnetes Spektrum mit experimentellen UV/vis-Absorptionsspektren zu vergleichen. Vorher sollen aber noch ein paar weitere Details des Linienspektrums in Abb. 4.1 besprochen werden. Dort findet man neben dem 0-0-Übergang noch zwei weitere Peaks mit hoher Intensität; nämlich eine out-of-plane-(oop)-Schwingung bei 2.69 eV (461 nm) und eine in-plane-(ip) Bewegung des Isoalloxazinrings bei 2.70 eV (459 nm). Die oop-Mode entspricht dem 86 cm^{-1} und die ip-Mode dem 176 cm^{-1} -Peak des Schwingungsspektrums von S_1 .

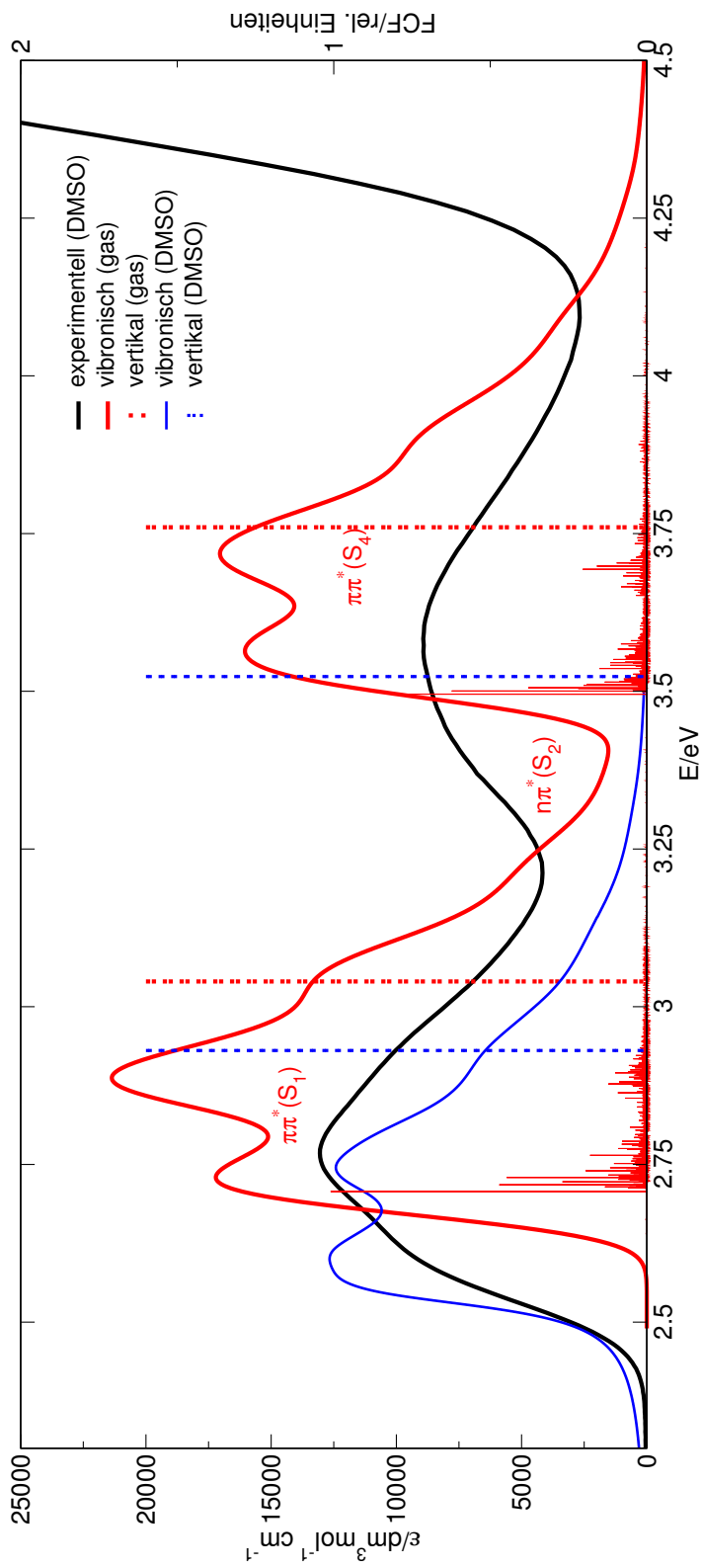


Abbildung 4.1: Berechnete vibronische Absorptionsspektren von RF (g) und RF/DMSO [(TD-)B3LYP, T = 0 K], berechnet im zeitunabhängigen Formalismus im IMDHOFAD-Modell. Die Linienspektren werden zusammen mit Spektren, die mit der Lorentzfunktion (Gl. (2.54)) mit $\gamma = 250 \text{ cm}^{-1}$ verbreitert wurden, gezeigt. Ebenso gezeigt ist das experimentelle Spektrum¹²⁹. Zum Vergleich sind auch die vertikalen Absorptionsenergien markiert. Die Strichspektren (Franck-Condon-Faktoren, FCF) wurden auf den 0-0-Übergang des S_1 normiert. Für das „vibronische“ DMSO-Spektrum wurde nur S_1 berücksichtigt. Gründe siehe Text.

Bei höheren Energien (kleineren Wellenlängen) findet man auch neben Kombinationen der oop- und ip-Vibrationen, Beiträge (relative Intensität > 0.2) der Streckschwingungen $C_{4a}-C_{10a}$, $C_{5a}-C_{9a}$, C_7-C_8 und $C_{10a}-N_1$. Die $C_{4a}-C_{10a}/C_{5a}-C_{9a}$ -Streckschwingung, bei 1615 cm^{-1} im Schwingungsspektrum des Grundzustands, erscheint bei 2.85 eV (435 nm) im vibronischen Absorptionsspektrum. Der Peak bei 2.87 eV (432 nm) entsteht aus einer Kombination der $C_{5a}-C_{9a}$ -, C_7-C_8 - und $C_{10a}-N_1$ -Valenzschwingung (1571 cm^{-1}) sowie der oop-, der C_6-C_7 - und C_8-C_9 -Streckschwingungen (1667 cm^{-1}). Somit repräsentiert das vibronische Linienspektrum die Veränderung im Bindungscharakter der Ringe II und III des Isoalloxazinsystems.

In Lösung und insbesondere bei höheren Temperaturen werden die Linienspektren verbreitert werden. Eine Verbreiterung des Linienspektrums der Gasphase mit einer Lorentzfunktion der Breite $\gamma = 250\text{ cm}^{-1}$ ergibt ein glattes Absorptionssignal, siehe Abb. 4.1 (rote Kurve). Das geglättete Spektrum des S_1 -Übergangs zeigt drei verschiedene Banden, von denen eine nur als Schulter auf der rechten Seite des Spektrums sichtbar ist.* Die drei Banden, die man bereits im Linienspektrum erkennen kann, treten bei 2.73 eV (454 nm), 2.89 eV (429 nm) und 3.04 eV (408 nm) in der Gasphase auf, wobei der mittlere Peak in diesem Fall der intensivste ist.

Es kann nun das verbreiterte Spektrum mit einem experimentellen Absorptionsspektrum von RF verglichen werden, welches in Ethanol bei einer Temperatur von 77 K gemessen wurde¹³¹. Dieses Spektrum wurde gewählt, weil hier die drei Banden am besten zu sehen sind. In Abb. 4.1 hingegen ist das Absorptionsspektrum in DMSO gezeigt¹²⁸. Hinsichtlich der Lage der Banden unterscheiden sich die beiden experimentellen Absorptionsspektren in DMSO und Ethanol nur geringfügig, siehe Tab. 4.2 und Ref. 128. In den Berechnungen ergibt sich kein Unterschied zwischen diesen beiden Spektren. Deshalb wurden diese beiden Spektren in Tab. 4.2 zusammengefasst.

Es soll zunächst das experimentelle Spektrum (Ethanol bei 77 K) zum verbreiterten Gasphasenspektrum verglichen werden. Auch hier zunächst nur der erste elektronisch angeregte Zustand: Im experimentellen Spektrum ist der intensivste vibronische Peak bei 2.79 eV (443 nm) zu finden. Das Maximum im berechneten vibronischen Spektrum (Peak 2) liegt bei 2.89 eV (429 nm) und ist somit um 0.10 eV (14 nm) blauverschoben relativ zum Experiment, siehe Tab. 4.2. Wenn man anstelle des Peak 2 den vertikalen oder den 0-0-Übergang als Maß für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang nimmt, so sind diese sogar noch weiter blauverschoben im Vergleich zum Experiment im Falle des vertikalen Übergangs (0.25 eV bzw. 35 nm) oder rotverschoben im Falle des 0-0-Übergangs (0.11 eV oder 15 nm).

Ein aussagekräftigerer Vergleich zwischen Theorie und den experimentellen Werten von Ref. 131 sollte Lösungsmittelleffekte berücksichtigen. Dies wurde unter Berücksichtigung von DMSO und Ethanol als reines PCM-Feld realisiert und im Falle von Wasser zusätzlich zum PCM-Feld auch, wie beschrieben, mit vier Wassermolekülen an der polaren Seite des Isoalloxazinsystems. Dabei wird eine Feinstruktur erhalten, die ähnlich derjenigen der Gasphase ist, siehe in Abb. 4.1, allerdings mit verschobenen Energien (und Intensitäten) der einzelnen Peaks. In diesem Fall er-

*Im Allgemeinen hängt die Breite, Form und Intensität der Banden natürlich vom Verbreiterungsparameter γ ab, siehe z.B. Ref. 127.

		eV (nm)	
Theorie, Gasphase	Peak 1	2.73 (454)	
	Peak 2	2.89 (429)	
	Peak 3	3.05 (403)	
	$ \Delta_{12} $	0.16 (25)	
	$ \Delta_{23} $	0.16 (26)	
	0-0	2.68 (458)	
	vertikal	3.04 (408)	
Theorie, DMSO/Ethanol	Peak 1	2.59 (479)	
	Peak 2	2.73 (453)	
	Peak 3	2.92 (424)	
	$ \Delta_{12} $	0.14 (26)	
	$ \Delta_{23} $	0.19 (29)	
	0-0	2.54 (488)	
	vertikal	2.93 (423)	
Theorie, Wasser	Peak 1	2.53 (490)	
	Peak 2	2.70 (459)	
	Peak 3	2.99 (415)	
	$ \Delta_{12} $	0.17 (31)	
	$ \Delta_{23} $	0.19 (44)	
	0-0	2.48 (500)	
	vertikal	2.86 (434)	
Experiment, „Lösung“ (Ethanol, 77 K, Ref. 131)	Peak 1	2.65 (468)	
	Peak 2	2.79 (443)	
	Peak 3	2.99 (415)	
	$ \Delta_{12} $	0.14 (25)	
	$ \Delta_{23} $	0.20 (28)	
	(DMSO, 298 K, Ref. 128)	Peak 1	2.61 (475)
		Peak 2	2.77 (448)
		Peak 3	2.97 (417)
		$ \Delta_{12} $	0.16 (31)
		$ \Delta_{23} $	0.20 (28)
Experiment, „Gas“ (He Tröpfchen, Ref. 130)	0-0	2.67 (465)	

Tabelle 4.2: Vergleich der berechneten vibronischen Absorptionsbanden des ersten angeregten Zustands (S_1) (für Gasphase, DMSO, Ethanol und Wasser bei $T = 0$ K) zum experimentellen UV/vis Spektrum in Ethanol bei $T = 77$ K)¹³¹. Der zentrale Peak (2) ist mit Fettdruck hervorgehoben. Ebenso werden die Peak-Abstände $|\Delta_{ij}| = |E_i - E_j|$ geben. Darüber hinaus berechnete vertikale und 0-0-Übergangsenergien für RF im Vergleich zur experimentellen 0-0-Linie für Lumiflavin¹³⁰.

scheint der berechnete zentrale Peak 2 bei 2.73 eV (453 nm) (Tab. 4.2), d.h. der mittlere Peak ist im Lösungsmittel DMSO um 0.16 eV (bzw. 28 nm) zum Gasphasenspektrum rotverschoben. Wenn man mit dem mittleren Peak im experimentellen Spektrum von RF in Ethanol vergleicht, siehe Ref. 131, ist der entsprechende theoretische Peak jetzt sogar leicht rotverschoben (um ca. 0.06 eV bzw. 10 nm). Im Gegensatz dazu liegen der vertikale und der 0-0-Übergang für RF in DMSO bei 2.93 eV (423 nm) bzw. 2.54 eV (488 nm), d.h. diese sind also zu blau- bzw. zu rotverschoben verglichen mit dem Experiment. Deshalb sollten also für einen Vergleich zwischen Theorie (mittlerer Peak) und Experiment (mittlerer Peak) sowohl die vibronischen als auch Lösungsmittelleffekte berücksichtigt werden. Für DMSO bzw. Ethanol, sind beide etwa gleich wichtig und beide führen zu einer Rotverschiebung des vertikalen Gasphasen-Spektrums. Für kleinere Flavine wurde die Bedeutung der vibronischen Übergänge bereits von Salzmann et al.¹²⁷ erwähnt. Die Rotverschiebung der $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsbande in polaren Umgebungen lässt sich auf einen leicht reduzierten HOMO-LUMO-Lücke zurückführen (Tab. 4.1), wie z.B. in Ref. 11 beschrieben. Dort wurde für Lumiflavin in verschiedenen Lösungsmitteln eine zunehmende Rotverschiebung der vertikalen Übergangsenergie mit Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels beobachtet. Die Rotverschiebung veränderte sich jedoch nicht mehr signifikant, wenn ϵ größer 25 war, und war auch etwas kleiner als die Verschiebung, die hier für RF in DMSO beobachtet wird (Tab. 4.1).

Nimmt man nun das mikrosolvatisierte Modell ($RF \cdot 4H_2O$) zur Hand, verschieben die Wasserstoffbrücken die vertikale Übergangsenergie des ersten angeregten Zustand um 0.18 eV (27 nm) zu 2.86 eV (434 nm), d.h. ins Rote. Ebenso steigt der Abstand zwischen den Zuständen S_1 und S_2 , also zwischen den niedrigsten $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Anregungen, von 0.18 eV (23 nm) für RF(g) auf 0.5 eV (65 nm) für $RF \cdot 4H_2O$, was bei der Diskussion der Dynamikrechnungen in Kap. 5 noch interessant sein wird. Der Zustand S_4 ist etwas blauverschoben im Mikrosolvatationmodell gegenüber dem Experiment. Das vibronische Spektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs ist mit den Wasserstoffbrücken sehr stark rotverschoben gegenüber dem Experiment. Der mittlere Peak der vibronischen Bande liegt bei 2.70 eV (459 nm), was einer Rotverschiebung gegenüber dem Experiment von 0.09 eV (15 nm) entspricht. Wie bereits gesehen, ist auch das vibronische Spektrum in DMSO rotverschoben (um etwa 0.06 eV). Dies ist vermutlich auf ein unzureichendes physikalisches Modell zurückzuführen. Bei der Optimierung der Geometrie im angeregten Zustand wird das PCM-Feld mit der Geometrie mit optimiert, d.h. das Lösungsmittel passt sich der neuen elektronischen Situation an, es relaxiert. Dies ist aber nach dem Franck-Condon-Prinzip, was für den Übergang gilt, physikalisch nicht richtig. Beim Übergang, bildlich gesprochen, „sieht“ das Molekül das Potenzial des nicht re-orientierten Lösungsmittels. Dies bedeutet, man müsste das Molekül sowohl mit eingefrorenen Wassermolekülen, im Fall des $RF \cdot H_2O$ Modells, wie auch mit „festgehaltenem“ PCM-Feld, im Mikrosolvatationmodell und DMSO-Modell, optimieren. Letzteres ist leider weder in GAUSSIAN09 noch Turbomole, die in dieser Arbeit verwendet wurden, implementiert. Ersteres wurde versucht, aber dort wurde kein stabiles Minimum im S_1 gefunden. Auf dieses Problem wird in Kap. 6 noch einmal eingegangen.

In Tab. 4.2 sind sowohl die vibronischen Peaks als auch vertikale und 0-0-Übergänge für RF in der Gasphase und in Lösung zusammen mit ausgewählten experimentellen Daten zusammenfasst. Aus der Tabelle kann entnommen werden,

dass auch die experimentellen energetischen Abstände zwischen den vibronischen Sub-Banden mit $\sim 0.15\text{--}0.2$ eV gut wiedergegeben sind.

Zusammenfassend sei an dieser Stelle gesagt, dass die allgemeine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für RF in einem polaren Lösungsmittel im Rahmen der verwendeten Elektronenstruktur-Methode und des Lösungsmittelmodells sehr gut ist.

4.1.2 Vergleich verschiedener Näherungen

Die nun folgende Diskussion gilt für Riboflavin und sollte zunächst nicht verallgemeinert werden.

Vergleich zwischen IMDHO-, IMDHOFA- und IMDHOFAD-Modell. Im vorhergehenden Abschnitt wurde vorwiegend das Spektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs im Rahmen des IMDHOFAD-Modells, siehe Kap. 2.2, berechnet. In diesem Abschnitt sollen nun die verschiedenen Modelle (IMDHO, IMDHOFA und IMDHOFAD) verglichen werden.

Dazu wurde zunächst das vibronische Spektrum für $S_0 \rightarrow S_1$ mit dem IMDHO-Modell berechnet. Es wurde nur der erste Summand der Gl. (2.46) benutzt. Also wurde für den angeregten Zustand nur eine geometrische Verschiebung zugelassen, Schwingungsmoden und -frequenzen blieben die gleichen wie im Grundzustand, und das Spektrum wurde in der Franck-Condon-Näherung berechnet. Die Spektren wurden mit dem zeitunabhängigen (TID) Ansatz in FCCLASSES für Riboflavin in Gasphase berechnet. Die Parameter sind die gleichen wie zuvor.

Wie bereits angesprochen, ist die Form der Spektren abhängig von den verwendeten Verbreiterungsparametern. Nichtsdestotrotz ist das im Rahmen des IMDHO-Modells berechnete Spektrum, siehe Fig. 4.2, in dessen Linienform sehr ähnlich zu dem im Rahmen des IMDHOFAD-Modells gezeigten. Auch hier werden wieder drei Banden erhalten, wobei die mittlere Bande die intensivste ist. Die energetische Lage hingegen weicht von dem IMDHOFAD-Spektrum ab. Der Hauptpeak des IMDHO-Spektrums liegt bei etwa 3.02 eV, also in der Nähe des vertikalen Übergangs (3.04 eV) für die Gasphase, siehe Tab. 4.1.

Wenn man nun im angeregten Zustand (nur) Frequenzänderungen der Schwingungsmoden zulässt (IMDHOFA-Modell), so wird der intensivste Peak um etwa 0.1 eV auf 2.92 eV rotverschoben. Damit liegen der intensivste Peak des Spektrums des IMDHOFA- und der des IMDHOFAD-Modells aufeinander, siehe Fig. 4.2. Auch die beiden anderen Peaks des $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrums liegen nahezu an der gleichen Position (vgl. Fig. 4.2). Die spektrale Form des IMDHOFAD-Spektrums hingegen weicht etwas von der des reproduziert das IMDHOFA-Spektrum ab.

Es bleibt festzuhalten, dass der einfachste Ansatz zur Berechnung eines vibronischen Spektrums mit der Annahme der gleichen Schwingungsmoden im Grund- und angeregten Zustand (IMDHO-Modell) nicht zu einer Verbesserung in der energetischen Lage des Spektrums gegenüber der vertikalen Anregung im Vergleich zum Experiment führt, jedoch aber eine recht gute (bezogen auf die spektrale Form) explizite Schwingungsverbreiterung des Absorptionsspektrums liefert. Nimmt man dann Frequenzänderungen (IMDHOFA-Modell) mit, so ergibt sich für Riboflavin schon ein gutes Bild des vollständigen (IMDHOFAD-Modell) Spektrums (Abb. 4.1

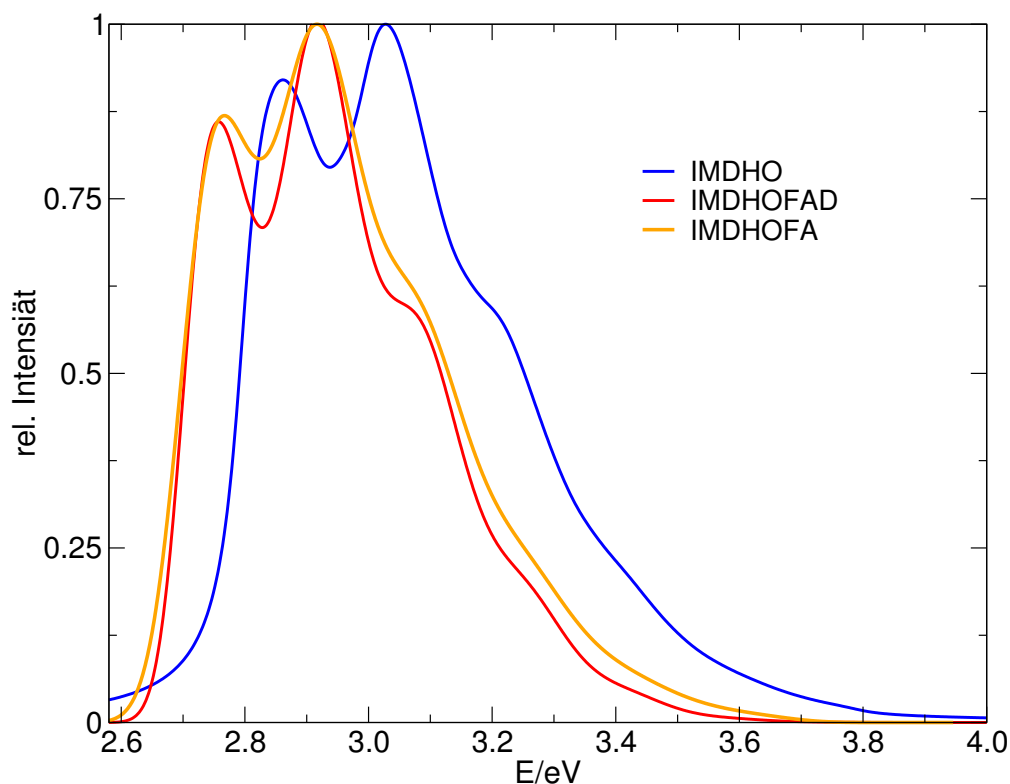


Abbildung 4.2: Vergleich des vibronischen Spektrums des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs in den IMDHO-, IMDHOFAD- und IMDHOFA-Näherungen. Berechnet wurden diese Spektren mit der zeitunabhängigen Methode. Für die Verbreiterung wurde $\gamma = 250 \text{ cm}^{-1}$ benutzt.

für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang. Die Duschinsky-Effekte spielen nach diesen Rechnungen also eine untergeordnete Rolle für RF.

Vergleich zwischen zeitabhängiger und zeitunabhängiger Berechnung. Im Rahmen des IMDHOFAD-Modells sollen nun der zeitabhängige (TD) und der zeitunabhängige (TID) Ansatz verglichen werden. Die beiden zu vergleichenden Spektren sind in Abb. 4.3 gezeigt. Prinzipiell sollten die beiden Modelle dasselbe Spektrum liefern. Nach Abb. 4.3 liegen die Hauptbande und die beiden Schultern mit einer relativen Abweichung von max. 0.05 eV für die energetisch niedrigste Bande übereinander. An dieser Stelle ist nicht explizit klar, warum es diesen kleinen Unterschied gibt. Die Unterschiede liegen vermutlich darin begründet, dass im Rahmen der zeitunabhängigen Berechnungen weniger Franck-Condon-Faktoren berechnet werden als in der Autokorrelationsfunktion für zeitabhängige Berechnung enthalten sind. Durch die Verbreiterung des Spektrums ist deshalb die spektrale Form der beiden Spektren leicht unterschiedlich und damit liegen auch die Peak- bzw. Schulter-Positionen leicht auseinander.

Zum Abschluss des Vergleichs sollen hier noch einmal die Vor- und Nachteile der beiden Methoden dargestellt werden: Die zeitabhängige Berechnung des Spektrums mit Duschinsky-Rotation, wie in Abb. 4.3 gezeigt, dauert etwa 14 Minuten mit

dem Programm VIBES von J. Tatchen¹³². Die zeitunabhängige Berechnung eines konvergierten Spektrums (Summe über alle Franck-Condon-Faktoren ≥ 0.85) mit FCCLASSES^{55,65} dauert ca. 6 Stunden[†]. Trotz des klaren zeitlichen Vorteils der zeitabhängigen Methode, kann diese nur ein verbreitertes Spektrum liefern, wenn man nicht $\Gamma = 0$ wählt und unendlich lange propagiert.

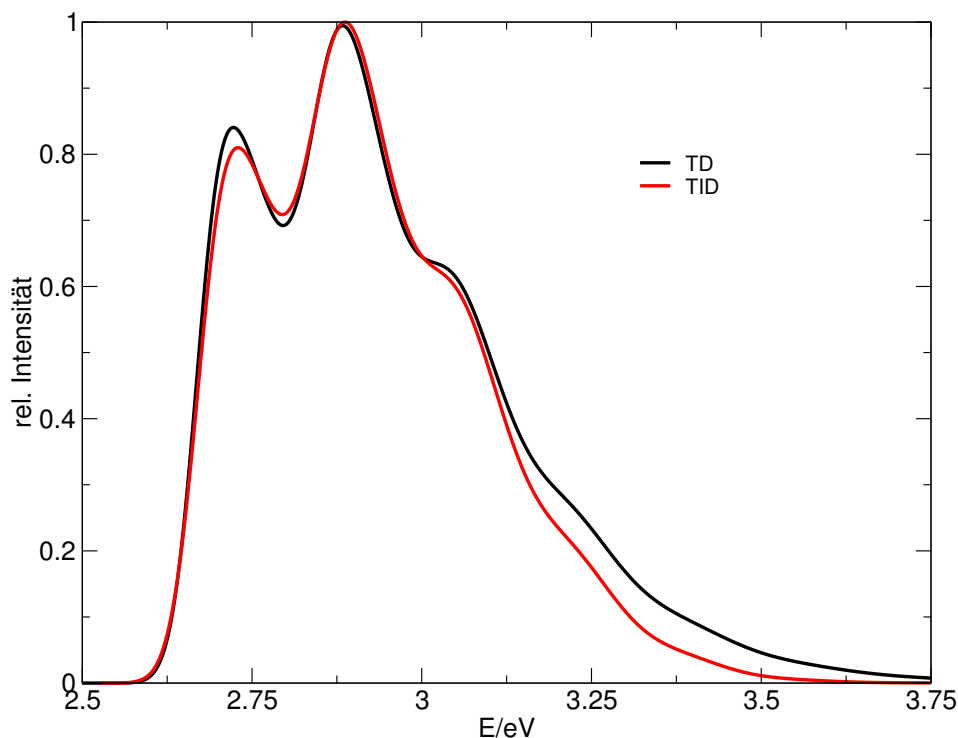


Abbildung 4.3: Vergleich des vibronischen Spektrums mit voller Duschinsky-Rotation (IMDHOFAD-Modell), berechnet mit der zeitabhängigen (TD) und zeitunabhängigen (TID) Methode. Für beide Methoden wurde ein Verbreiterungsparameter bzw. Dämpfungsparameter von 250 cm^{-1} gewählt. Hier ist zu erwähnen, dass die Intensität des TID-Spektrums so angepasst wurde, dass beide Spektren die gleiche Höhe haben.

4.1.3 Weitergehende Analyse unter besonderer Berücksichtigung höherer Zustände

Um das in Abb. 4.1 gezeigte experimentelle Spektrum zu analysieren, wurden zu dem dipoleralaubten ($S_0 \rightarrow S_1, \pi\pi^*$) Übergang ein dipolverbotener ($S_0 \rightarrow S_2, n\pi^*$) und ein weiter dipoleralaubter ($S_0 \rightarrow S_4, \pi\pi^*$) Übergang berechnet. Für diese Analyse wurden zunächst jeweils die optimierten Geometrien ermittelt und anschließend für den entsprechenden Zustand eine Frequenzanalyse durchgeführt. Anschließend wurde dann das betreffende vibronische Spektrum mit der zeitunabhängigen Methode berechnet, unter Verwendung des IMDHOFAD-Modells.

[†]Ein CPU Intel Xeon X5650/2.67GHz für beide Methoden

Dipolverbotener Übergang. Für den dipolverbotenen Zustand stellt sich nun die Frage, ob der zweite Summand in der Gl. (2.46) (Herzberg-Teller-Näherung) für das Spektrum wichtig ist. Dies soll nun untersucht werden. Dafür wurden im Rahmen der zeitunabhängigen Methode mit Duschinsky-Rotation jeweils ein FC-(Franck-Condon-Term in Gl. (2.46)) und ein FCHT-(Franck-Condon-Herzberg-Teller-Terme in Gl. (2.46))-Spektrum für den $S_0 \rightarrow S_1$ - und den dipolverbotenen Übergang ($S_0 \rightarrow S_2$) berechnet. Das Ergebnis für die Berechnung für RF in der Gasphase findet sich in Abb. 4.4. Die für die HT-Korrektur benötigten Ableitungen des Übergangsdipolmoments nach den Normalmoden wurde numerisch ermittelt. Während man für den dipolerlaubten Übergang ($S_0 \rightarrow S_1$) nur einen geringfügigen Unterschied im Spektrum sieht, siehe Abb. 4.4 a), hat der Herzberg-Teller Term einen klaren Effekt auf das Spektrum des dunklen $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs. Für den $n\pi^*$ -Übergang kann eine Zunahme in der Intensität beobachtet werden (Abb. 4.4 b)), wenn man den HT-Effekt mitnimmt. Dieses Phänomen wird, wie erwähnt, als „Intensitätsausleihen“ bezeichnet, wobei sich ein orbitalverbotener Übergang durch vibronische Kopplung von einem erlaubten Übergang Intensität „ausleiht“^{58,133}. Damit lässt sich hier die bekannte Faustregel bestätigen: Für dipolerlaubte Übergänge reicht der FC-Term und für dipolverbotene Übergänge muss der HT-Term zusätzlich mitgenommen werden^{65,134}. Eine genaue Analyse des Spektrums des verbotenen Übergangs soll hier nicht vorgenommen werden.

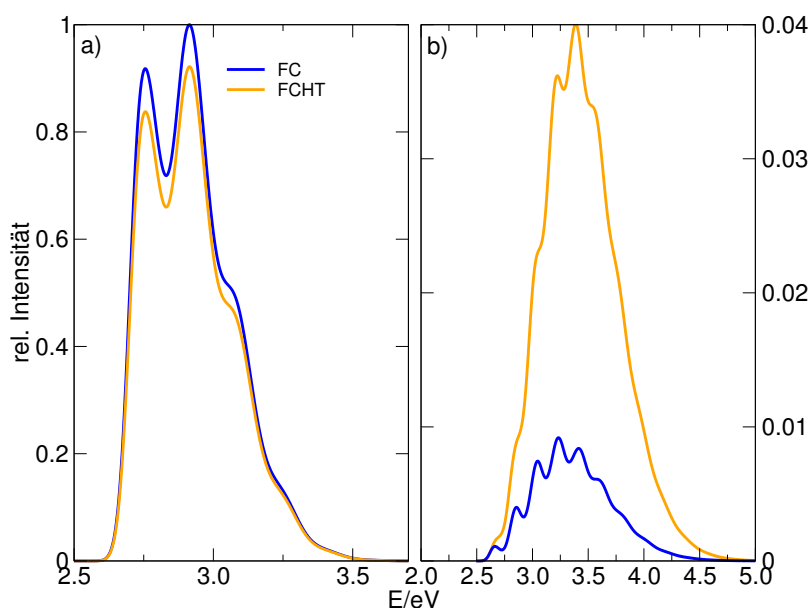


Abbildung 4.4: a) dipolerlaubter $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang, b) dipolverbotener $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang. Beide berechnet mit entweder der FCHT- und der FC-Näherung. Die relativen Intensitäten beziehen sich auf das Maximum des FC-Spektrums für den dipolerlaubten Übergang.

2. dipolerlaubter Übergang. Der $S_0 \rightarrow S_4$ -Übergang ist von einer Anregung vom HOMO-2 in das LUMO dominiert; es ist also ein $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, siehe Tab. 4.1. Der Übergang findet hier in Orbitalen in Ring I des Isoalloxazinsystems statt. Nach

der Geometrieoptimierung dieses Zustandes sind große strukturelle Veränderungen zu beobachten. Die Bindungen C_{5a}-C_{9a} und C₇-C₈ werden verkürzt, während alle anderen Bindungen in Ring I verlängert werden.

Im Schwingungsspektrum des S₄-Zustandes ist kein allgemeiner Trend für die Frequenzverschiebungen der Moden im Vergleich zum Grundzustand zu beobachten. Zum Vergleich sind die Moden des Zustand S₄ und des Grundzustands S₀ in Tab. 4.3 dargestellt. Eine detaillierte Analyse zeigt, dass ähnliche Moden im angeregten Zustand S₄ zu sehen sind wie im Grundzustand. Die stärkste Verschiebung ist für die 1573 cm⁻¹-Grundzustandsmode zu beobachten. Der wichtigste Beitrag zu dieser Normalmode kommt von den in Ring I befindlichen Valenzschwingungen C_{5a}-C_{9a} und C₇-C₈. Diese Mode wird im S₄-Zustand um rund 200 cm⁻¹ zu 1772 cm⁻¹ verschoben. Der Grund sind die Verkürzung der Bindungen.

$\tilde{\nu}(S_0)/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}(S_4)/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
1573	1772	C _{5a} -C _{9a} -Str., C ₇ -C ₈ -Str., C ₉ -C _{9a} -Str., C _{10a} -N ₁ -Str., N ₅ -C _{5a} -Str., C ₆ -C ₇ -Str.
1782	1719	C ₄ -O-Str., C ₂ -O-Str., N ₃ -H Kipp.
1762	1667	C ₂ -O-Str., C ₄ -O-Str., N ₃ -H Kipp.
1463	1597	C _{5a} -C ₆ -Str., C ₈ -C ₉ -Str., C _{5a} -C _{9a} -Str., C ₇ -C ₈ -Str., C _{4a} -C _{10a} -Str., C _{9a} -N ₁₀ -Str.
1525	1547	C ₆ -H Kipp., C ₉ -H Kipp. C ₇ -C ₈ -Str., C _{5a} -C ₆ -Str.
1562	1510	C _{4a} -N ₅ -Str., C _{10a} -N ₁ -Str.
1562/1525	1499	C ₉ -C _{9a} -Str., C _{10a} -N ₁ -Str.

Tabelle 4.3: Zuordnung ausgewählter Schwingungen von RF im elektronisch angeregten Zustand S₄ im Vergleich zum Grundzustand, berechnet mit TD-B3LYP/TZVP.

Abb. 4.1 zeigt das gesamte vibronische Spektrum von Riboflavin mit dem Übergang nach S₁, S₂ und S₄. Der S₃-Übergang, ebenfalls dipolverboten, konnte hier nicht berücksichtigt werden, da kein geometrisches Minimum erhalten wurde. Der S₄-Übergang zeigt eine ähnliche Form wie der S₁-Übergang: zwei Peaks und eine Schulter. Im Falle des zweiten sichtbaren Singulett-Übergangs ist das energetische Maximum (mittlerer Peak) bei rund 3.73 eV nicht sehr verschieden von der vertikalen Übergangsenergie bei 3.76 eV. Den energieärmeren Peak findet man bei 3.56 eV und die Schulter bei ca. 3.90 eV. Auch für diesen Übergang ist der 0-0-Übergang der intensivste vibronische Übergang. Die anderen vibronischen Übergänge reflektieren wie auch für S₁ die Veränderungen in den Bindungsverhältnissen in Riboflavin. Hier führt also die Berechnung der vibronischen Feinstruktur nicht wie im Falle des ersten angeregten Zustands zu einer größeren Verschiebung des Absorptionsmaximums. Das Gasphasenspektrum für den S₄-Zustand ist damit immer noch 0.16 eV zum experimentellen Maximum (3.57 eV) blauverschoben.

4.2 Analyse des vibronischen Fluoreszenzspektrums

In diesem Abschnitt soll nun das Fluoreszenzspektrum (Emissionsspektrum) von Riboflavin für die Fluoreszenz aus dem ersten angeregten Zustand S_1 diskutiert werden. Für die Berechnung des Fluoreszenzspektrums wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass sich jede Mode in ihrem Schwingungsgrundzustand befindet, d.h. RF befindet sich nach der Anregung wieder in einem völlig schwingungsrelaxierten Zustand. Die Fluoreszenzlebensdauer beträgt ungefähr 1.85-6.66 ns je nach Lösungsmittel¹²⁸. Die Zeit für das "Abkühlen" des angeregten Zustands beträgt ungefähr jedoch nur 4 ps¹⁹, so dass die Annahme des völlig relaxierten Zustands vernünftig scheint. Auch hier wurde wieder das Spektrum mit der zeitunabhängigen Methode (IMDHOFAD-Modell) und den gleichen Parametern in FCCLASSES für die Gasphase und DMSO berechnet.

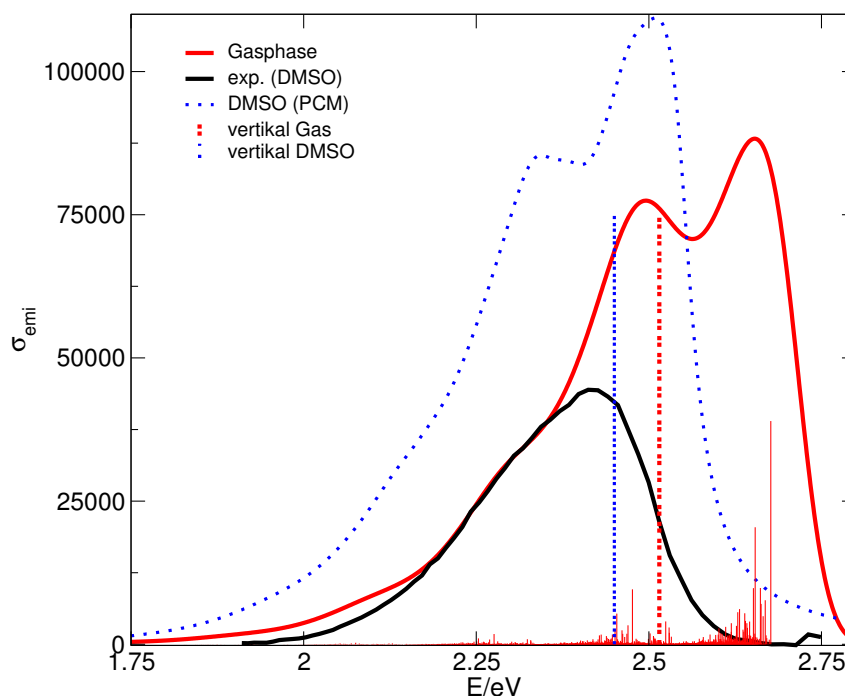


Abbildung 4.5: Berechnetes vibronisches Emissionsspektrum von RF in Gasphase [(TD-)B3LYP/TZVP, $T=0$ K] und in DMSO [zusätzlich mit PCM-Feld]. Linienspektren und verbreitertes Spektrum sind gezeigt, ebenso wie die vertikale Emissionsenergie.

Das Gasphasen-Linienspektrum in Abb. 4.5 zeigt dominante Beiträge bei 2.68 eV, 2.65 eV, 2.48 eV und 2.45 eV. Der erste Beitrag bei 2.68 eV (462 nm) ist wieder der 0-0-Übergang, der nächste bei 2.65 eV (467 nm) ist eine in-plane-Mode, jetzt des Grundzustands, bei 179 cm^{-1} . Der wichtigste Beitrag kann bei 2.48 eV (500 nm) gefunden werden und ist der N_5-C_{4a} - und $C_{10a}-N_1$ -Streckschwingung zuzuordnen, was der 1616 cm^{-1} -Bande im S_0 -Schwingungsspektrum (siehe Tab. 3.2) entspricht. Der vierte dominante Peak liegt bei 2.45 eV (504 nm), der aus einer Kombination der 1616 cm^{-1} -Mode und der in-plane-Schwingung bei 179 cm^{-1} herrührt. Wie auch im vibronischen Absorptionsspektrum beobachtet man im Emis-

		nm (eV)
Theorie, Gasphase	Maximum	2.65 (475)
	0-0	2.67 (464)
	vertikal	2.55 (487)
Theorie, DMSO	Maximum	2.51 (494)
	0-0	2.54 (488)
	vertikal	2.45 (506)
Experiment, Lösung (Wasser, Ref. 135)	Maximum	2.28 (542)
Experiment, Lösung (DMSO, Ref. 128)	Maximum	2.40 (516)

Tabelle 4.4: Vergleich der berechneten vibronischen Emissionsmaxima (für Gas und DMSO bei $T = 0\text{K}$) zum experimentellen Emissionsmaximum von RF in Lösung (Ref. 135 und Ref. 128). Berechnete vertikale und 0-0-Übergangsenergien für RF sind ebenfalls gezeigt.

sionsspektrum zusätzlich zu den oben genannten Beiträgen out-of-plane- und in-plane-Schwingungen, zum Beispiel im Bereich zwischen 2.63 und 2.67 eV.

Nach Verbreiterung mit einer Lorentzfunktion, zeigt das vibronische Emissionsspektrum zwei Banden und eine kleine Schulter bei längeren Wellenlängen. Die stärkste Bande liegt bei 2.65 eV (475 nm). Experimentell wird das Fluoreszenzmaximum bei 2.40 eV (512 nm) für RF in DMSO^{128,135} gefunden. Das berechnete Gasphasen-Emissionsspektrum ist also um 0.19 eV blauverschoben in Bezug auf das experimentelle Spektrum von RF in DMSO.

Die andere Bande und die Schulter liegen im berechneten Spektrum bei 2.45 eV (506 nm) bzw. 2.23 eV (556 nm). In den experimentellen Spektren kann eine vibronische Feinstruktur kaum beobachtet werden. Zwar sieht man im Fluoreszenzspektrum von RF in Wasser Feinstruktur, diese ist aber wenig ausgeprägt, siehe Ref. 135. Im Allgemeinen ist das Fluoreszenzmaximum sehr lösungsmittelabhängig, siehe Ref. 128. In Wasser liegt es bei 2.28 eV (542 nm).

Das theoretische Emissionsspektrum ist in DMSO (gepunktete Linie in Abb. 4.5) in Richtung Rot verschoben und bringt so Theorie und Experiment in eine bessere quantitative Übereinstimmung bzgl. des Maximums des $S_1 \rightarrow S_0$ -Emissionssignals. Insbesondere verschiebt sich die vertikale Emissionsenergie von S_1 nach S_0 an der S_1 -Gleichgewichtsgeometrie von 2.51 eV (494 nm) auf 2.45 eV (506 nm). In ähnlicher Weise verschiebt sich der Hauptpeak des berechneten Fluoreszenzspektrums zu 2.51 eV (494 nm), was dann in einer Abweichung von 0.11 eV (21 nm).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass auf diesem Theorieniveau und der vereinfachten Behandlung des Lösungsmittels ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erstaunlich gut ist. Unsere Berechnungen zeigen, dass auch für das Emissionsspektrum sowohl die vibronischen wie auch die Lösungsmittelleffekte zur vollständigen Beschreibung wichtig sind. Berechnete und gemessene Emissionsmaxima sind zum besseren Vergleich in Tabelle 4.4 gezeigt.

Kapitel 5

Dynamik im angeregten Zustand

5.1 Experimentelle Ergebnisse

Um den Prozess der optischen Anregung als ersten, elementaren Schritt zur Signaltransduktion zu entschlüsseln, wurden vor kurzem detaillierte femtosekundenaufgelöste Experimente durchgeführt, die die Photoaktivierung der Flavine untersuchten^{21,23}. Während die zeitaufgelösten Experimente detaillierte Informationen über angeregte Zustände liefern, basierte deren theoretische Interpretation bisher meist auf stationären quantenchemischen Rechnungen und sind somit nur eine indirekte Beschreibung. Um die Details der photophysikalischen Prozesse zu untersuchen, sollen in dem nun folgenden Kapitel die Ergebnisse einer „ab initio“ Molekulardynamik diskutiert werden. Damit soll explizit die zeitliche Entwicklung der Kerne anhand theoretischer Rechnungen im angeregten Zustand betrachtet werden. Dies soll zu einem weiteren Verständnis und einer besseren Interpretation der experimentellen Ergebnisse beitragen. Dazu wurde die Schwingungsdynamik von Riboflavin (RF) und mikrosolvatisiertem Riboflavin, $\text{RF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}^*$, nach der Anregung theoretisch untersucht. Ferner erfolgte eine Analyse charakteristischer Atombewegungen, sowie die Berechnung zeitaufgelöster stimulierter Emissionsspektren.

Aber nun zunächst zu den experimentellen Ergebnissen: In Ref. 21–23, wurde die Femtosekunden-Dynamik von Riboflavin in polaren Lösungsmitteln nach Lichtanregung durch transiente Spektroskopie verfolgt; vor allem wurde femtosekundenstimulierte Raman- sowie transiente optische Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie verwendet. In Ref. 22,23 fanden Weigel et al. eine Lebensdauer von 10 fs für den Franck-Condon-Zustand von S_1 , d.h. die Geometrie des vertikal angeregten Moleküls entwickelt sich auf dieser Zeitskala hin zu einer neuen Struktur im angeregten Zustand. Darüber hinaus wird eine starke Schwingungsfinestruktur in den transienten Absorptionsspektren gefunden, die mit 20 fs sehr schnell auswäscht. In diesen Experimenten im polaren Lösungsmittel DMSO wurde auf einer Zeitskala von 90 fs außerdem eine Rotverschiebung des Fluoreszenzmaximums gefunden²³. Darüber hinaus beobachteten Weigel et al. Anzeichen für eine nicht-adiabatische (vibronische) Kopplung zwischen S_1 und einem sich in der Nähe befindlichen „dunklen“

*In diesem Kapitel besteht das Mikrosolvatationsmodell nicht wie vorhergehend aus Riboflavin mit vier Wassermolekülen und einem PCM-Feld, sondern nur aus Riboflavin mit vier Wassermolekülen.

$n\pi^*$ -Zustand, siehe oben.

5.2 Präparation der Dynamiksimulation

Zur Beobachtung der Kernbewegung im angeregten Zustand wurde eine nicht-adiabatische Dynamik für Riboflavin und mikrosolvatisiertes RF unter Verwendung des „ab initio“ Molekuldynamik-Ansatzes, beschrieben in Kap 2.4, durchgeführt. Die Bewegung der Kerne wurde klassisch auf einer „on-the-fly“ berechneten Born-Oppenheimer-Potenzialfläche propagiert. Die Dynamik wurde berechnet wie es innerhalb des Newton-X-Codes¹³⁶ realisiert ist. Die Simulationszeit betrug 200 fs für RF(g) und 120 fs für RF·4H₂O, was ausreichend sein sollte, um eine Kurzzeit-Dynamik im angeregten Zustand zu erfassen (siehe unten). Für die Integration der Newtonschen Gleichungen wurde ein Zeitschritt von $\Delta t = 0.5$ fs für die ersten 30 fs verwendet, für die restliche Dynamik-Simulation wurde, um den Rechenaufwand zu reduzieren, der Zeitschritt auf 1.0 fs erhöht (für RF in Gasphase). Für RF·4H₂O betrug der Zeitschritt über die gesamte Simulationsdauer 1.0 fs. Testrechnungen über 20 fs für RF(g) mit einem Zeitschritt von 0.5 fs und 1.0 fs zeigten, dass diese beiden Zeitschritte kaum unterschiedliche Ergebnisse liefern. Die elektronischen Rechnungen (Energien und Gradienten angeregter Zustände) wurden mit TD-B3LYP und dem Basissatz TZVP berechnet, wie in TURBOMOLE 6.3 implementiert.

Für eine „ab initio“ Dynamik werden Anfangsbedingungen, also Anfangskoordinaten \underline{Q} und -impulse \underline{P} , benötigt. Diese Anfangsbedingungen wurden nach einer Wigner-Verteilung unter Einbeziehung aller Normalmoden^{79,80} bei $T = 0$ K erstellt, siehe Gl. (2.64). Auf diese Weise wurde eine Anzahl N_{tr} von Anfangsbedingungen, hier 500, generiert. Die Anfangsbedingungen wurden wie oben (Kap. 4.1) erzeugt. Diese Anfangsbedingungen wurden dann im Sinne eines Franck-Condon-Übergangs auf den angeregten Zustand projiziert, (d.h. unter Erhaltung der Positionen und Impulse). Die Trajektorien wurden nur dann akzeptiert, wenn sie gleichzeitig ein Oszillatorstärken- und ein Energiekriterium erfüllten. Zu diesem Zweck wurden die vertikalen Anregungsenergien für jede anfängliche Geometrie $\underline{R}_{tr}(0)$ berechnet. Dann wurde auf den niedrigsten $\pi\pi^*$ -angeregten Zustand projiziert, was entweder S_1 oder S_2 war, je nach Geometrie. Der Charakter der angeregten Zustände ($\pi\pi^*$ oder $n\pi^*$) wurde aus der Größe der Oszillatorstärken f_{0i} für die Übergänge $S_0 \rightarrow S_i$ bestimmt. Mit Tab. 4.1, in der die f_{0i} an der Grundzustandsminimumsgeometrie aufgeführt sind, stellt man fest, dass für den niedrigsten $\pi\pi^*$ -Übergang die Oszillatorstärke in der Regel zwei Größenordnungen größer ist als die für die $n\pi^*$ -Übergänge. (Letztere sind nicht völlig „dunkel“ aufgrund der Tatsache, dass RF ist kein ideal flaches Molekül ist.) Eine Anregung in den niedrigsten $\pi\pi^*$ -Zustand wurde jedoch nur akzeptiert, wenn die Übergangsenergie in einem Energiefenster $[E_0 - 0.2, E_0 + 0.2]$ eV um die niedrigste, vertikale $\pi\pi^*$ -Anregungsenergie E_0 an der Äquilibriumsgometrie lag. Durch diese Auswahlkriterien wurden $N_{tr} = 158$ Trajektorien im angeregten Zustand von RF(g) initialisiert, wobei 65 in S_1 und 93 in S_2 begannen. Man beachte hierbei, dass die angeregten Zustände immer in energetischer Reihenfolge als S_1 , S_2 usw. bezeichnet werden. Für RF·4H₂O wurden 100 Trajektorien akzeptiert, welche alle in S_1 starteten, da hier die relative Lage der beiden Zustände aufgrund der größeren Energielücke zwischen S_1 ($\pi\pi^*$) und S_2 ($n\pi^*$) nur geringfügig geometrieabhängig

ist. Man beachte ferner, dass sich Trajektorien nur auf den angeregten Zuständen S_1 - S_3 nach der Anregung entwickeln, da keine Kopplung zum Grundzustand, S_0 , in der Implementation des Verfahrens existiert. Die Energie des Grundzustands wird jedoch trotzdem entlang einer gegebenen Trajektorie berechnet, da diese benötigt wird, um die Anregungsenergien und zeitaufgelöste Emissionsspektren (siehe unten) zu bestimmen. In Tab. 5.1 sind die Details des Dynamiksetups noch einmal zusammengefasst.

	RF(g)	RF·4H ₂ O
Propagationszeit (fs)	200	120
Trajektorien N_{tr}	158	100
Zeitschritt Δt	0.5 fs (0-30 fs) sonst 1 fs	1 fs

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Details der Dynamiksimulation.

5.3 Stimuliertes Emissionsspektrum

Um die Dynamik des angeregten Zustands zu beobachten und die Verbindung zur zeitaufgelösten Spektroskopie²² herzustellen, wurden „stimulierte Emissions“(SE)-Spektren simuliert. Im Rahmen des vorliegenden Ansatzes wurden bei jedem Zeitschritt die vertikalen Übergangsenergien zwischen dem Grundzustand und jedem der drei angeregten Zustände S_1 - S_3 zusammen mit der jeweiligen Oszillatorstärke berechnet. Für das SE-Spektrum wurde der angeregte Zustand gewählt, der zu der gegebenen Zeit populiert war und die entsprechende (De-)Anregungs(=Emissions) Energie wurde benutzt, um einen Emissionsquerschnitt zu bestimmen. Mittelung über alle Trajektorien liefert den Emissionsquerschnitt in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ oder Emissionsenergie E_{em} :

$$\sigma_{emi}(E_{em}, t) = \frac{e^2 * h}{m_e \epsilon_0 c} \frac{1}{N_{tr}} \sum_{k=1}^{N_{tr}} f_{0i}(\underline{R}_k(t)) \cdot g(E_{em} - \Delta E_{0i}(\underline{R}_k(t))) \quad , \quad (5.1)$$

wobei i den angeregten Zustand S_i bezeichnet, populiert durch Trajektorie $\underline{R}_k(t)$ zum Zeitpunkt t und f_{0i} und ΔE_{0i} sind die entsprechende Oszillatorstärke bzw. Übergangsenergie zwischen Zustand S_i und dem Grundzustand S_0 . Schließlich ist $g(E_{em} - \Delta E_{0i})$ eine normierte Gaussfunktion,

$$g(E_{em} - \Delta E_{0i}) = \frac{2}{\delta} \exp\left(\frac{-2(E_{em} - \Delta E_{0i})^2}{\delta^2}\right) \quad (5.2)$$

mit einem Verbreiterungsfaktor $\delta = 300 \text{ cm}^{-1}$ in diesem Kapitel.

5.4 Statistische Analyse

Um die Dynamik im angeregten Zustand zu analysieren, wurden in dieser Arbeit drei verschiedene Analyse-Werkzeuge benutzt. Zunächst wurde der Mittelwert der

quadratischen Abweichung (RMSD, von engl. „Root Mean Square Deviation“) in Bezug auf eine Referenzstruktur berechnet, gemittelt über alle Trajektorien N_{tr} ,

$$\text{RMSD}(t) = \frac{1}{N_{tr}} \sum_{k=1}^{N_{tr}} \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^{N_K} m_{\alpha} |\underline{R}_k^{\alpha}(t) - \underline{R}_0^{\alpha}|^2} \quad (5.3)$$

Hier ist $\underline{R}_k^{\alpha}(t)$ der Ortsvektor von Atom α in Trajektorie k zum Zeitpunkt t und \underline{R}_0^{α} die Atomposition einer Referenzgeometrie. Verschiedene Referenzgeometrien wurden für die Analyse ausgewählt. Hier sollen aber nur die Ergebnisse für die Wahl $\underline{R}_0^{\alpha} = \underline{R}_k^{\alpha}(t=0)$ gezeigt werden. Ferner sind m_{α} die Atommassen und $m = \sum_{\alpha}^{N_K} m_{\alpha}$ ist die molekulare Masse.

Zweitens wurden die Trajektorien durch die Projektion auf die Normalmoden des Grundzustandes S_0 , vergl. Tab. 3.2, und/oder des angeregten Zustands S_1 , vergl. Tab. 3.3, unter Verwendung der Normalmodenanalyse (NMA)-Moduls^{137,138} von Newton-X charakterisiert. Hierzu wurde für jede Trajektorie k und jeden Zeitschritt t der kartesische Differenzvektor zwischen der tatsächlichen Struktur $\underline{R}_k(t)$ und der Referenzgeometrie \underline{R}_0 (der Gleichgewichtsstruktur entweder von S_0 oder von S_1) in einen Vektor $\underline{Y}_k(t)$ in Normalmodenbasis umgewandelt:

$$\underline{Y}_k(t) = \underline{V}^{-1}(\underline{R}_k(t) - \underline{R}_0) \quad (5.4)$$

Hier ist \underline{V}^{-1} die Transformationsmatrix von kartesischen in Normalkoordinaten. $\underline{Y}_k(t)$ wird dann über alle Trajektorien N_{tr} gemittelt, um eine gemittelte Trajektorie $\underline{Q}(t)$ zu bekommen:

$$\underline{Q}(t) = \frac{1}{N_{tr}} \sum_{k=1}^{N_{tr}} \underline{Y}_k(t) \quad (5.5)$$

Einzelne Elemente $Q_i(t)$ von $\underline{Q}(t)$ ermöglichen die Untersuchung einzelner Normalmoden-Beiträge $i = 1, \dots, 3N_K$. Um die erhaltene Information zu komprimieren, wurde die Standardabweichung über einen gewählten Zeitraum $t \in [t_0, t_e]$ berechnet¹³⁷:

$$D_i = \sqrt{\langle Q_i^2(t) \rangle - \langle Q_i(t) \rangle^2} \quad (5.6)$$

Hier ist $\langle A(t) \rangle = \frac{1}{t_e - t_0} \int_{t_0}^{t_e} A(t) dt$ das zeitliche Mittel der Größe A über das ausgewählte Intervall. Ein großer D_i -Wert zeigt an, dass (im jeweiligen Zeitintervall) die Bewegung von Atomen dominant entlang Normalmode i (von S_0 oder S_1) ist. Wenn auf der anderen Seite kein einziges D_i heraussteicht, sind einige oder mehrere Normalmoden an der Bewegung beteiligt und das Normalmodenbild ist ungeeignet die (anharmonischen) Bewegung des Moleküls zu beschreiben.

Drittens wurde eine „essential dynamics“ Analyse durchgeführt, um die Bewegung nach optischer Anregung zu charakterisieren, siehe Ref. 137 und 139. Dies ist eine Hauptwertanalyse der geometrischen Verschiebungen, um die wichtigen Bewegungen zu identifizieren. Hierfür wurde die Kovarianzmatrix \underline{C} diagonalisiert:

$$C_{ij} = \langle (X_i(t) - \langle X_i \rangle)(X_j(t) - \langle X_j \rangle) \rangle \quad (5.7)$$

wobei $X_i(t)$ eine kartesische Koordinate (x, y, z) eines Atoms ($i = 1, \dots, 3N_K$) einer gemittelten Trajektorie ist und $\langle X_i \rangle$ der entsprechende zeitliche Durchschnittswert,

wie oben definiert. Die Eigenvektoren (\underline{a}_l , $l = 1, \dots, 3N_K$) der Kovarianzmatrix repräsentieren die Bewegungen der Atome und die Eigenwerte a_l , die Positionsschwankungen (Varianzen), dienen als Maß für die Mobilität von Atomen. Im Gegensatz zu RMSD-Werten, hilft die Kovarianz, die stärksten kombinierten Bewegungen aller beteiligten Atome zu erfassen, weil große Eigenwerte große Bewegungen im molekularen System anzeigen. Genau wie die NMA wird auch die „essential dynamics“ für verschiedene Zeitintervalle durchgeführt.

5.5 Ergebnisse

5.5.1 Stimuliertes Emissionsspektrum von Riboflavin

Mit Gl. (5.1) erhält man ein zeitabhängiges SE-Spektrum für Riboflavin innerhalb der ersten 200 fs nach optischer Anregung. Das Konturdiagramm dieses Spektrums ist in Abb. 5.1, obere Hälfte, für RF(g) gezeigt. Für eine genauere Analyse zeigt der untere Teil der Abbildung 5.1 eindimensionale Schnitte durch das SE-Spektrum $\sigma_{\text{emi}}(\lambda; t_p)$ zu festen Zeiten $t_p = 0$ und $t_p = 200$ fs, d.h. am Anfang und am Ende der Propagation. Diese Schnitte (durchgezogene Linien, „MD“) werden in der selben Abbildung mit den vibronischen Spektren aus Kap. 4.1.1 (Abb.4.1) sowohl für die $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorption („QM, Absorption“) aus der Grundzustandsgeometrie, wie auch für die $S_1 \rightarrow S_0$ -Emission aus der S_1 -Minimumgeometrie („QM, Emission, t groß“) gezeigt.

Aus der Darstellung wird folgendes beobachtet:

- Zum Zeitpunkt $t = 0$ fs, d.h. direkt nach der Franck-Condon-Anregung, zeigt $\sigma(\lambda)$ einen Hauptpeak bei $\lambda = 407$ nm, was zur vertikalen Anregungsenergie aus dem S_0 Minimum zu S_1 passt, vergl. Tab. 4.1 für RF(g). Bei $t = 0$ fs ist das (stimulierte) Emissionsspektrum das gleiche wie das (stimulierte) Absorptionsspektrum, weil die Atome keine Zeit hatten, sich von der Franck-Condon-Region wegzubewegen. Man sieht auch, dass das Spektrum wegen der Wigner-Verteilung der Anfangsbedingungen bereits bei $t = 0$ fs verbreitert ist. Zwei Nebenpeaks werden bei $\lambda \sim 390$ und $\lambda \sim 430$ nm gefunden. Die Breite des MD-Emissionsspektrums bei $t = 0$ fs beträgt etwa 100 nm. Insgesamt ist das SE-Spektrum in Struktur und Breite ähnlich wie das „exakte“ vibronische $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsspektrum, welches in Kap. 4.1.1 durch Berechnung von Franck-Condon-Faktoren an der optimierten S_0 -Geometrie (gestrichelte schwarze Linie) erhalten wurde. Einige quantitative Unterschiede bestehen teilweise aufgrund der leicht unterschiedlichen verwendeten Verbreiterungsprotokolle hier und in Kap. 4.1.1. Allerdings gibt es auch systematische quantitative Abweichungen, z. B. ist das Franck-Condon (vibronische) Spektrum gegenüber dem MD-Spektrum ungefähr 25 nm rotverschoben, und daher in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment.
- Mit fortschreitender Simulationszeit zeigt das MD-Emissionsspektrum gedämpfte Schwingungen, mit einer Periode von etwa 22 fs. Nach 50 fs ist das Spektrum breiter und die Schwingungsamplitude geringer als anfänglich. Nach etwa 90 fs können die Schwingungen nicht mehr aufgelöst werden. Da-

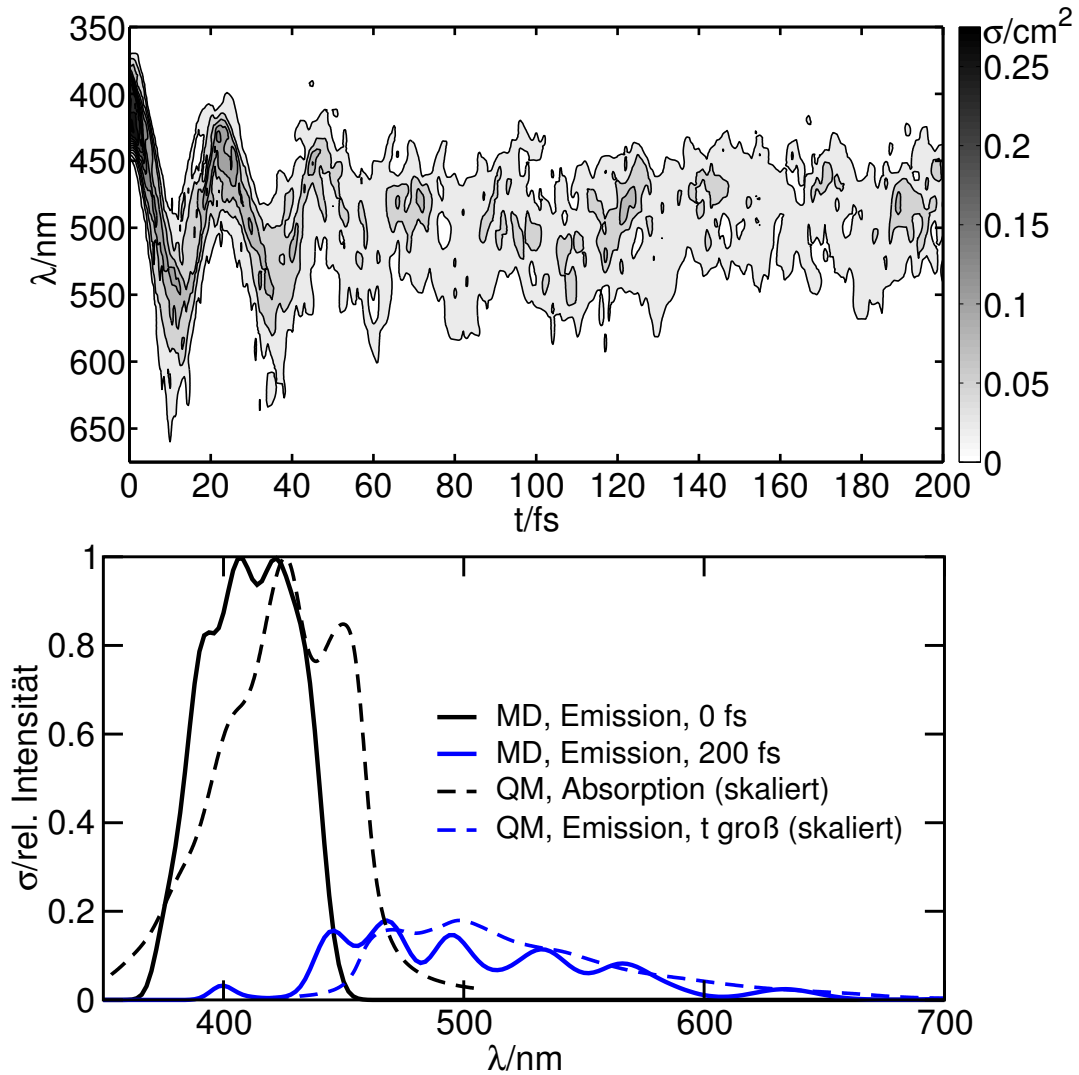


Abbildung 5.1: Oben: Konturdiagramm des stimulierten Emissionsspektrums von RF(g) gemittelt über 158 Trajektorien, in dem Zeitintervall [0,200] fs. Das Spektrum wurde energetisch verbreitert nach Gl. (5.1) und (5.2) mit $\delta^{-1} = 300 \text{ cm}^{-1}$. Unten: Die durchgezogenen Linien zeigen Schnitte des stimulierten Emissionsspektrums („MD, Emission“) entlang der λ -Achse, für Zeiten $t = 0 \text{ fs}$ und $t = 200 \text{ fs}$. Die gestrichelten Linien zeigen das quantenmechanische vibronische Absorptionsspektrum $S_0 \rightarrow S_1$ („QM, Absorption“) und das Emissionsspektrum $S_1 \rightarrow S_0$ („QM, Emission, t groß“). Die Intensitäten der QM-Spektren wurden so skaliert, dass ihre Maxima denen der MD-Rechnungen entsprechen. Die Intensitäten wurden auf die höchsten Bande im (MD, Emission, 0 fs)-Spektrum referenziert.

nach hat das Emissionsspektrum an Intensität verloren, ist rotverschoben und erheblich verbreitert.

- Bei $t = 200$ fs liegt das Zentrum des Emissionsspektrums um 500 nm, und weist eine Breite von etwa 250 nm auf. Das Spektrum ist nun ähnlich dem verbreiterten vibronischen $S_1 \rightarrow S_0$ -Emissionsspektrum (vergl. Abb. 4.5).

Diese Beobachtungen spiegeln die Ergebnisse der Femtosekunden-Pump-Probe-Spektren^{21,23} wider. In Ref. 23 wurde eine Zeitkonstante von 90 fs für die Rotverschiebung des ursprünglichen stimulierten Emissionspeaks des Fluoreszenzmaximums für RF im polaren Lösungsmittel DMSO gefunden. Dies interpretieren wir als die charakteristische Zeit der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung (IVR) im angeregten Zustand. Nach dieser Zeit dominiert keine einzelne Schwingungsfrequenz das Spektrum mehr und die anfänglichen Schwingungen sind verschwunden, sowohl in der Theorie (für die Gasphase), als auch im Experiment (für DMSO). Beim vertikalen Übergang wird ein Franck-Condon-Zustand mit einer Geometrie entsprechend der jeweiligen Grundzustandskonfiguration erzeugt. Aus der zeitabhängigen SE-Spektrum in Abb. 5.1 kann man sehen, dass das Franck-Condon-Zustand nicht länger als etwa 5-10 fs überlebt. Danach wird das Spektrum breiter und das Peakmaximum kehrt nicht mehr zu seinem Ausgangsmaximum bei 407 nm zurück. Dieser Befund stimmt auch gut mit den Experimenten²¹ überein, wo der Franck-Condon-Zustand eine Lebensdauer von etwa 10 fs hat.

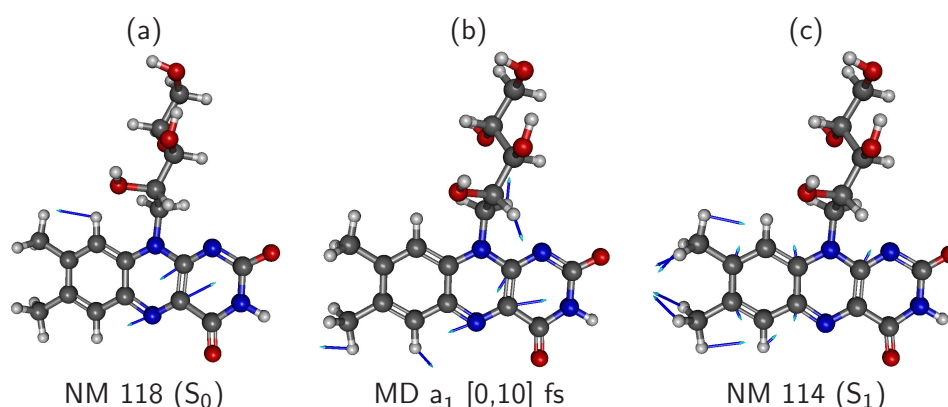


Abbildung 5.2: (a) Grundzustands (S_0)-Normalmode (NM) 118. (b) Erster Eigenvektor der Kovarianzmatrix \underline{a}_1 ; gemittelt über das Zeitintervall [0,10] fs. (c) Mode 114 des angeregten Zustands (S_1). Abgesehen von C-C- und C-N-Streckschwingung beinhalten die Vibrationen auch H-Atom-Bewegungen, die sich auf Grund ihrer geringen Masse mit großen Amplituden zeigen.

Die Schwingungsperiode von 22 fs, die im SE-Spektrum beobachtet wird, entspricht einer Wellenzahl von etwa 1520 cm^{-1} in harmonischer Näherung. Dies entspricht dem Bereich, in dem die C-C- und C-N-Streckschwingungen in der Isoalloxazineinheit des RF liegen: in der Gasphase liegen diese nach der Theorie zwischen 1520 und 1670 cm^{-1} für den S_0 -Zustand, und zwischen 1500 und 1620 cm^{-1} für S_1 , siehe Kap. 3.3.1. Wie bereits bei der Diskussion zu den vibronischen Spektren

erwähnt, werden bei der elektronischen Anregung vom Grundzustand zum angeregten Zustand S_1 neben den C-C- und C-N-Streckschwingungen auch in-plane und out-of-plane Schwingungen im Bereich niederfrequenter Schwingungen ($< 500 \text{ cm}^{-1}$) als Franck-Condon-aktive Moden gefunden. Als Beispiel für eine Franck-Condon-aktive Mode wird hier in Fig. 5.2(a) die S_0 -Normalmode 118 mit einer Wellenzahl von 1616 cm^{-1} gezeigt, vergl. Tab. 3.2.

Es wurde bereits erwähnt, dass es experimentelle Hinweise für eine vibronische $\pi\pi^*$ - $n\pi^*$ -Kopplung in RF gibt. Dieser Effekt und dessen genaue Auswirkungen auf die Spektren ist wegen der energetisch nahe liegenden S_1 - und S_2 -Zustände nicht einfach zu analysieren. Es soll hier nur gesagt werden, dass nicht-adiabatische Übergänge in der Tat stattfinden, sogar auf kurzen Zeitskalen. Um dies zu zeigen, werden in Fig. 5.3 adiabatische (a) und diabatische (b) Populationen der ersten drei angeregten Zustände in den ersten 30 fs gemittelt über alle Trajektorien dargestellt. Zu 5.3(a) ist anzumerken, dass insbesondere zwischen den Zuständen S_1 und S_2 nicht-adiabatische Übergänge auftreten. Abb. 5.3(b) zeigt, dass dies oft durch eine Veränderung des Charakters der angeregten Zustände begleitet wird ($\pi\pi^*$ vs. $n\pi^*$). Es muss jedoch gesagt werden, dass für verzerrte Moleküle die Unterscheidung zwischen $\pi\pi^*$ und $n\pi^*$ oder „heller“ und „dunkler“ Zustand nicht ganz eindeutig ist.

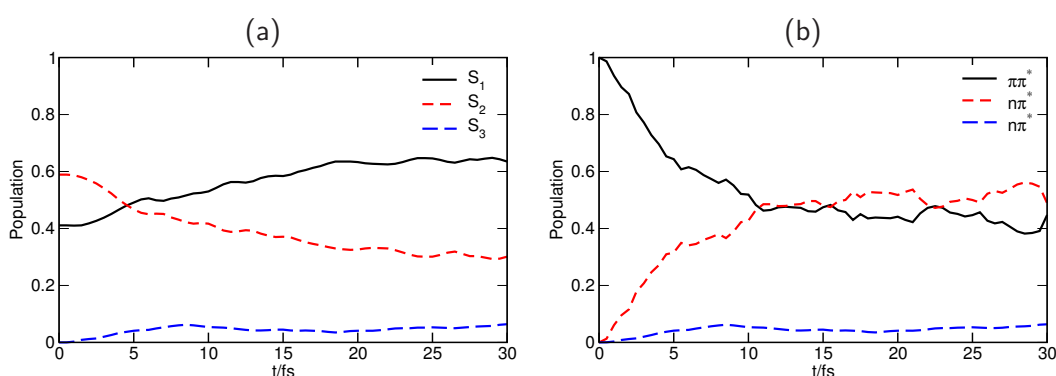


Abbildung 5.3: (a) Adiabatische Populationen von RF im Intervall [0,30] fs, (b) diabatische Populationen von RF im Intervall [0,30] fs, gemittelt über 158 Trajektorien.

5.6 Dynamik im angeregten Zustand von RF

Es soll nun näher untersucht werden, wie sich die Atome in RF nach dem elektronischen Übergang bewegen, indem die drei in Kap 5.4 eingeführten Analyse-Werkzeuge angewendet werden. Zunächst sollen noch einmal die größten Bindungslängenänderungen in Erinnerung gerufen werden, die auftreten, wenn man RF von seinem Grundzustand in den angeregten Zustand bringt, siehe Kap. 3.2. Dort wurden dominierende Änderungen für die Bindungen $C_{4a}-N_5$ (Verlängerung um 0.06 \AA), $C_{4a}-N_{10a}$ (Kontraktion von 0.03 \AA), C_4-C_{4a} (Kontraktion von 0.04 \AA), und $C_{10a}-N_1$ (Verlängerung um 0.02 \AA) gefunden. Wie erwähnt, resultieren diese Bindungslängenänderungen aus der Veränderung des Orbitalcharakters während

des π (HOMO) \rightarrow π^* (LUMO) Übergangs, der die Anregung dominiert.

Es soll nun die „essential dynamics“ Analyse durchgeführt werden. Wie oben beschrieben, kennzeichnen die größten Eigenwerte der Kovarianzmatrix die wichtigsten Bewegungen des Systems. Die Eigenvektoren \underline{a}_i verraten die Details der gekoppelten Atombewegung. Für die Analyse werden fünf Zeitintervalle $[t_0, t_e]$ definiert, nämlich $[0,10]$, $[10.5,60]$, $[61,120]$, $[121,140]$, und $[141,200]$ fs. Eine qualitative Zuordnung der Atombewegungen basierend auf der „essential dynamics“ wird in Tab. 5.2 gegeben. In allen Zeitintervallen dominieren zwei bis maximal fünf Eigenwerte der Kovarianzmatrix, wobei die restlichen typischerweise drei Größenordnungen kleiner sind. In der Tabelle werden auch die Bewegungen der „essential dynamics“ in Beziehung zu den Normalmoden des Grund- und angeregten Zustands gesetzt. Diese Zuordnung wird durch Sichtprüfung der dominanten Eigenvektoren der Kovarianzmatrix vorgenommen, und ist nicht immer eindeutig, da vom Normalmodenbild nicht erwartet wird, dass es immer zutrifft.

$[t_0, t_e]$ (fs)	Vektor [a_i (\AA^2)]	Atombewegung	NM (Zustand) (cm^{-1})
[0,10]	1 [0.0044] 2 [0.0012]	$C_{4a}-N_5$, $C_{10a}-N_1$, $C_{5a}-C_{9a}$ H Biege. in Ribityl, $C_{5a}-C_{9a}$ (w)	1616 (S_0)
[10.5,60]	1 [0.0244] 2 [0.0039] 3 [0.0032]	in-plane $C_{10a}-N_1$, N_5-C_{5a} Ringbiege., $C_{4a}-N_5$ (w)	400 (S_0) 1616 (S_0), 1573 (S_0)
[61,120]	1 [0.0170] 2 [0.0056] 3 [0.0036]	in-plane $C_{5a}-C_{9a}$ $C_{5a}-C_{9a}$, C_7-C_8 , $C_{4a}-N_5$	
[121,140]	1 [0.0110] 2 [0.0016] 3 [0.0005] 4 [0.0003]	schwach in-plane, $C_{5a}-C_{9a}$, C_7-C_8 , $C_{4a}-C_{10a}$ $C_{5a}-C_{9a}$, C_7-C_8 , C_4-C_{4a} , N_5-C_{5a} $N_{10}-C_{10a}$, $C_{4a}-N_5$ $C_{4a}-C_{10a}$	1492 (S_1), 1516 (S_1)
[141,200]	1 [0.0215] 2 [0.0065] 3 [0.0062] 4 [0.0040] 5 [0.0027]	in-plane in-plane, C_8-C_9 in-plane $C_{5a}-C_{9a}$, $C_{4a}-C_{10a}$, $C_{10a}-N_1$, C_7-C_8	1492 (S_1), 1516 (S_1)

Tabelle 5.2: Die Ergebnisse der Analyse „essential dynamics“ für RF. Erste Spalte: Zeitintervall. Zweite Spalte: Eigenvektornummer der größten Eigenwerte (in Klammern) der Kovarianzmatrix. Dritte Spalte: Dominante Atombewegungen („w“ = schwach). Vierte Spalte: Die ungefähre Zuordnung zu den S_0 - und S_1 -Normalschwingungen, wenn möglich.

Im ersten und kürzesten Zeitintervall $[0,10]$ fs beobachtet man als dominante Bewegungen $C_{4a}-N_5$ -, $C_{10a}-N_1$ - und $C_{5a}-C_{9a}$ -Streckschwingungen, was mit den dominanten Bindungslängenänderungen übereinstimmt. Diese Schwingungen sind sehr ähnlich der 1616 cm^{-1} -Mode (Mode 118) des Grundzustands, vergl. Kap. 3.3.1. Diese Ähnlichkeit ist in Abb. 5.2 gezeigt. Bild (b) zeigt dort den Eigenvektor \underline{a}_1 der Kovarianzmatrix mit dem größten Eigenwert im Intervall $[0,10]$ fs. \underline{a}_1 ähnelt der Normalmode 118 des Grundzustand, siehe Abb. 5.2 (a). Nach 10 fs beginnt diese

Bewegung sich über andere Moden auszubreiten, bleibt aber bis 60 fs wichtig.

Im weiteren Verlauf, d.h. im dritten und vierten Zeitintervall, [61,120] fs und [121,140] fs, kommt zusätzlich noch die Streckschwingung der Bindung C₇-C₈ hinzu. Von 141 fs an dominieren in-plane-Schwingungen die drei Eigenvektoren der Kovarianz-Matrix mit den größten Eigenwerten. Weniger wichtige Eigenvektoren der Kovarianzmatrix sind diejenigen, die mit 4 und 5 in der Tabelle bezeichnet werden, und zu den Bewegungen von den Bindungen C₇-C₈, C_{4a}-C_{10a} und C_{5a}-C_{9a} gehören. Sie korrelieren mit der 1516 cm⁻¹ (Mode 114) oder 1492 cm⁻¹-Normalmode des S₁-Zustands. Erstere wird in Abb. 5.2(c) gezeigt und die letztere ist ähnlich, aber phasenverschoben.

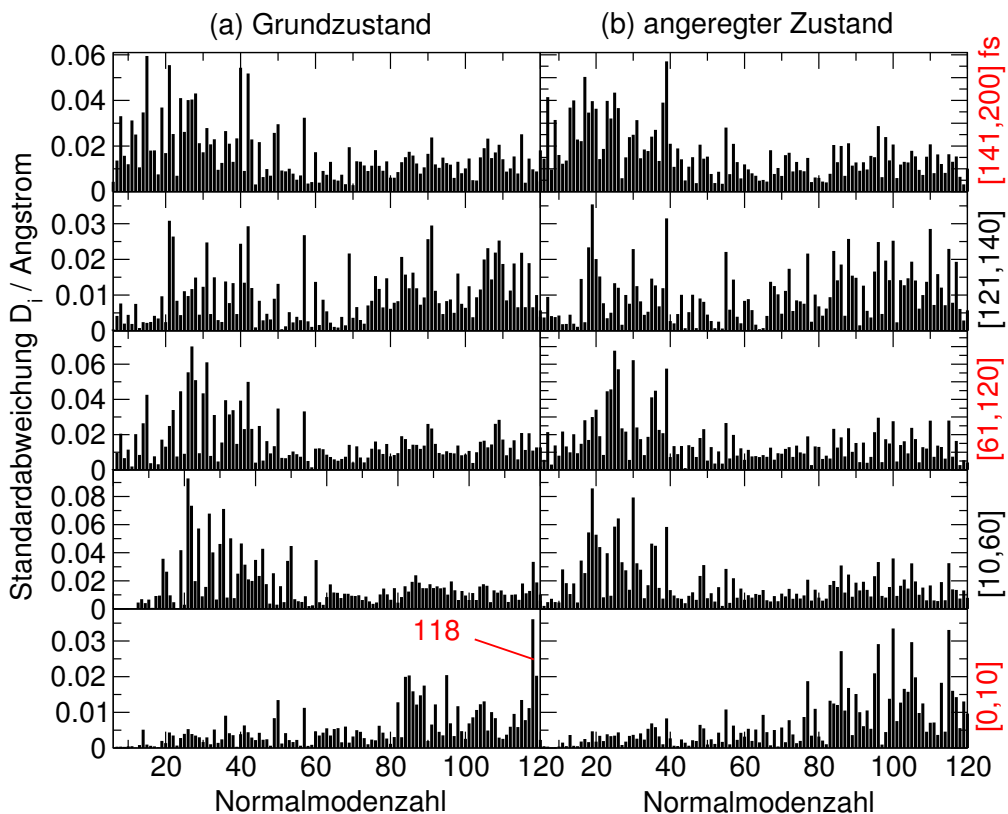


Abbildung 5.4: Standardabweichungen D_i wie in Gl. (5.6) definiert. In (a) wurden die Normalmoden von S_0 für die Projektion benutzt und in (b) die von S_1 . Die 120 niedrigsten von 141 Normalmoden werden hier betrachtet.

Dieses Bild wird durch die NMA-Analyse unterstützt. In Abb. 5.4 ist die Standardabweichung D_i , wie in Gl. (5.6) definiert, projiziert auf die Normalmoden i , gezeigt. Die NMA-Analyse wurde für dieselben Zeitintervalle wie in Tab 5.2 durchgeführt. In der linken Spalte der Abbildung findet sich die Projektion auf die Normalmoden von S_0 , in der rechten Spalte die Projektion auf die von S_1 . Hier beobachtet man, dass in der frühen Dynamik [Abb. 5.4(a), untere Reihe] die Bewegung mit der höchsten Standardabweichung in der Tat der Mode 118 entspricht, was die vorher gemachten Aussagen unterstützt. In späteren Zeitintervallen breitet sich

die Bewegung über das ganze Isoalloxazinsystem und über andere Moden aus, insbesondere auf Niederfrequenz-Moden. Schon nach relativ kurzer Propagationszeit (> 10 fs), ragt kein einzelnes D_i in der Fingerabdruckregion mehr heraus, was darauf hindeutet, dass viele Schwingungen beteiligt sind und/oder dass die Normalmoden des Grundzustands keine gute Basis mehr sind, um die Dynamik im angeregten Zustand zu beschreiben. An dieser Stelle soll auf die Niederfrequenz-Moden in mittleren Zeitintervallen (61-120 fs) hingewiesen werden, welche sowohl in der NMA-Analyse, siehe in Tab. 5.2, z.B. ~ 400 cm^{-1} als auch und in der „essential dynamics“ in Abb. 5.4 zu sehen sind, z.B. Mode 32.

Abb. 5.4(b), wo die Normalmoden von S_1 als Basis dienen, zeigt, dass nicht eine einzelne angeregte Zustandsnormalmode die Dynamik dominiert. Bereits nach kurzer Zeit, im Intervall $[0,10]$ fs sind mehrere Hochfrequenz-Moden mit etwa gleichen Anteilen vorhanden. Bei längeren Zeiten setzen wieder die Niederfrequenz-Moden ein und beginnen die Dynamik zu dominieren.

Die Tatsache, dass bei sehr kurzen Zeiten die Dynamik in vernünftiger Näherung durch eine einzige (Grundzustands-) Normalmode beschrieben werden kann, während bei längeren Zeiten keine einzige oder nur wenige Grundzustandsmoden oder Moden des angeregten Zustands dominieren, ist ein klares Anzeichen für IVR. Abb. 5.4 in Kombination mit Abb. 5.1 lässt den Schluss zu, dass die IVR grob nach etwa 80 bis 100 fs abgeschlossen ist.

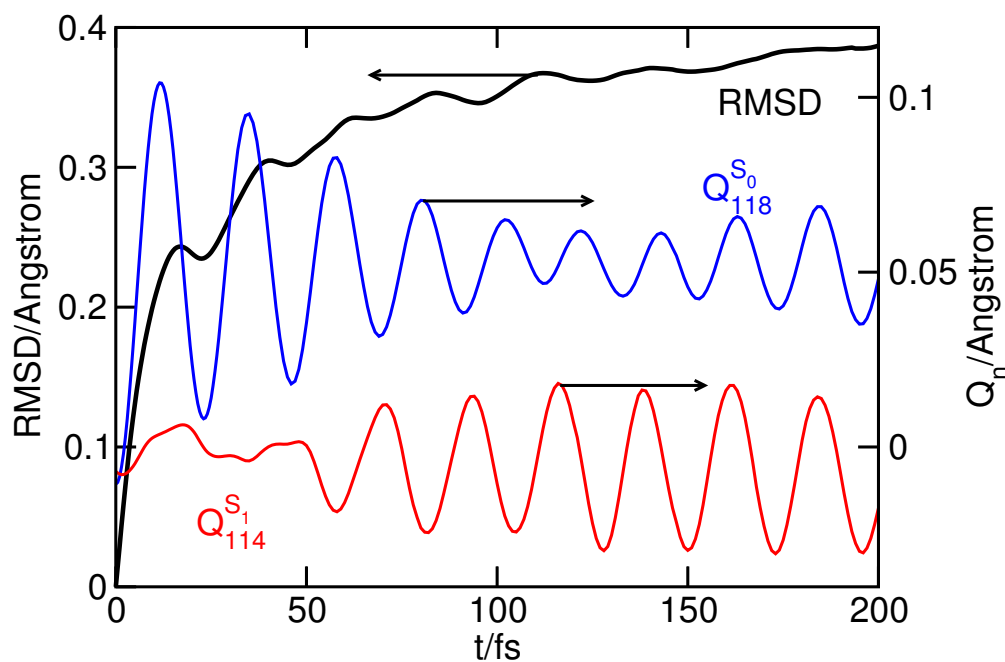


Abbildung 5.5: Schwarz, linke Skala: Zeitlicher Verlauf des RMSD-Wertes gemittelt über alle 158 Trajektorien. Blau, rot, rechte Skala: Komponenten des Vektors $\underline{Q}(t)$, wie in Gl. (5.5) definiert, siehe Text.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass nach optischer Anregung das Molekül in den Franck-Condon-aktiven Moden zu schwingen beginnt, welche mit einer Zeitkonstante von 10 fs verschwinden. Die frühe Dynamik wird von der Bewegung

dominiert, die der Normalmode 118 des Grundzustands ähnelt, die offensichtlich stark an die elektronische Anregung gekoppelt ist, wie man bereits bei der Analyse der vibronischen Spektren feststellen konnte, siehe Kap. 4.1.1. Nach 80 bis 100 fs sind die anfänglichen Vibrationen verschwunden und anharmonische Kopplung hat die Energie über C-C-Streckschwingungen verteilt, insbesondere C₇-C₈-, C_{4a}-C_{10a}- und C_{5a}-C_{9a}-Streckschwingungen sowie niederfrequente Schwingungen. Als Ergebnis erhält man ein elektronisch angeregtes Molekül, welches geometrisch äquilibriert aber stark schwingungsangeregt ist. Dieses Bild wird auch durch die RMSD-Analyse nach Gl. (5.3) unterstützt, deren Resultate in Abb. 5.5 gezeigt sind. Der RMSD-Wert steigt innerhalb von 80 bis 100 fs zunächst schnell an, danach dann nur noch langsam. Bei $t = 200$ fs liegt der RMSD-Wert bei ~ 0.38 Å. Zu bemerken ist hierbei, dass der RMSD-Wert oszilliert, was die oszillierende Bewegung im angeregten Zustand reflektiert. Die Schwingungsdauer ist hier nur geringfügig größer als die des stimulierten Emissionsspektrums: $T \sim 23$ -24 fs.

In derselben Abbildung werden außerdem zwei Kurven dargestellt, die zu einzelnen Komponenten des gemittelten, auf die Normalmoden projizierten Trajektorienvektors $\underline{Q}(t)$ gehören, wie in Gl. (5.5) definiert. In einem Fall wurde die Bewegung auf die Normalmoden des Grundzustands S_0 projiziert und so wird die Komponente $Q_{118}^{S_0}$, die zur Normalmode 118 gehört, gezeigt. Die andere Kurve zeigt die 114-te Komponente von $\underline{Q}(t)$, bei der auf die Normalmode 114 des S_1 -Zustands projiziert wurde, gezeigt ist daher $Q_{114}^{S_1}$, vergl. Abschnitt 5.4. Man sieht, dass die Komponente $Q_{118}^{S_0}$ zu frühen Zeiten eine Bewegung mit großer Amplitude beschreibt, was auf eine prominente Rolle der entsprechenden Grundzustandsnormalmode hindeutet. Die Schwingungsperiode beträgt 22 fs, was etwas größer ist als der Wert für die harmonische Grundzustandsnormalmode 118 (1616 cm^{-1} entsprechend 20.6 fs). Der Grund sind anharmonische Effekte, die in den MD-Rechnungen berücksichtigt werden. Die Periode von 22 fs stimmt sehr gut mit der Schwingungsperiode in der stimulierten Emission, Abb. 5.1, überein. Man stellt außerdem in der Abbildung fest, dass die Amplitude $Q_{118}^{S_0}$ mit zunehmender Zeit abnimmt, d.h. deren Bedeutung für die Dynamik nimmt ab. Auf der anderen Seite kommen neue Moden ins Spiel, wie z.B. Mode 114 des angeregten Zustands S_1 . Die entsprechende Amplitude $Q_{114}^{S_1}$ nimmt zum Ende der Propagation zu, wie man Abb. 5.5 entnehmen kann. Dies deutet darauf hin, dass die Post-Anregungsdynamik durch die Umwandlung von Bewegungen, welche ähnlichen zu Grundzustandsnormalmoden sind, hin zu Bewegungen, die ähnlich zu Normalschwingungen des angeregten Zustands sind, geschieht. Ein solches Bild ist jedoch etwas zu stark vereinfacht, da das Normalmoden-Bild nur zu frühen Zeiten zu halten scheint.

Insgesamt sind diese Erkenntnisse über die IVR-Dynamik in guter Übereinstimmung mit den stimulierten Emissionsspektren aus Kap. 5.5.1 und mit den femtosekundenaufgelösten Experimenten von Weigel et al.²¹. Sie bieten darüber hinaus einen detaillierten Einblick in den Energiefluss innerhalb des angeregten Moleküls.

5.7 Spektroskopie und Dynamik mit Wasserstoffbrückenbindungen: RF·4H₂O

Wie bereits erwähnt, bilden Flavine, die in Proteinen oder in Lösungsmitteln wie Wasser eingebettet sind, Wasserstoffbrückenbindungen mit ihrer Umgebung aus, insbesondere an der polaren Seite des Flavins, d.h. an den Atomen O₂, N₃-H, O₄ and N₅¹⁶ des Flavins, siehe Abb. 3.1. An den vertikalen Übergangsenergien in Tab. 4.1 erkennt man die Effekte aufgrund der Mikrosolvatation, siehe Diskussion in Kap. 4.1.1. Um nun mögliche Effekte auf die Dynamik im angeregten Zustand zu untersuchen, wurden nicht-adiabatische MD-Rechnungen für RF·4H₂O in Analogie zu RF in der Gasphase durchgeführt. Dies wurde mit 100 Trajektorien und nur 120 fs Propagationszeit realisiert (siehe Tab. 5.1), um den Rechenaufwand zu reduzieren. Daher ist die statistische Konvergenz für RF·4H₂O etwas weniger gut und die Beobachtungszeit kürzer. In Abb. 5.6 ist das simulierte Emissionsspektrum von RF·4H₂O gezeigt.

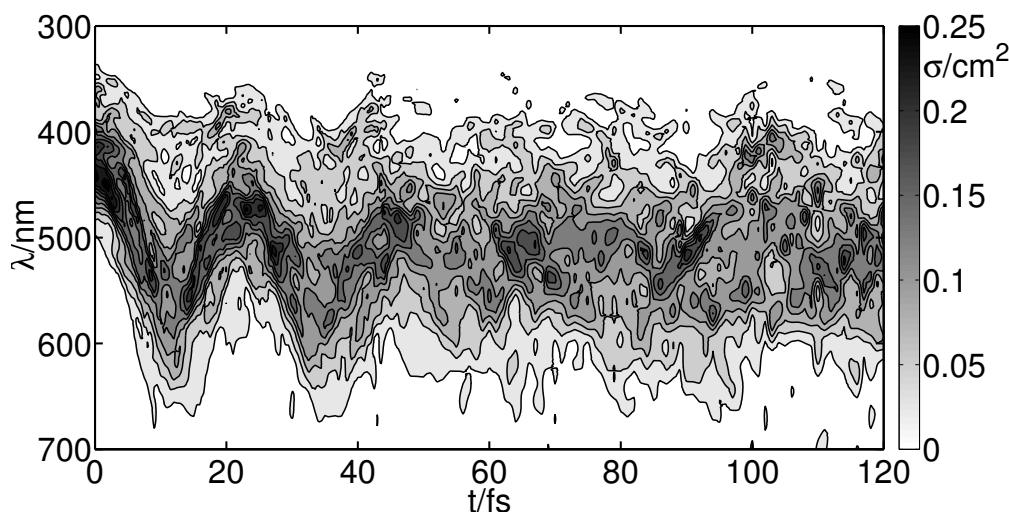


Abbildung 5.6: Konturdiagramm des stimulierten Emissionsspektrums des RF·4H₂O-Modells für 120 fs, gemittelt über 73 Trajektorien. Die Spektren wurden nach Gl. (5.1) mit $\delta = 300 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Im Vergleich zum Gasphasen-SE-Spektrum (Abb. 5.1), können die folgenden Beobachtungen gemacht werden:

- Das spektrale Maximum bei $t = 0 \text{ fs}$ verschiebt sich deutlich ins Rote zu etwa 445 nm.
- Es setzen Schwingungen ein ähnlich wie beim freien RF, mit einer Periode von etwa 22 fs. Die Schwingungen werden gedämpft und können nach etwa 60 fs nicht mehr aufgelöst werden, also etwas früher als im RF(g)-Modell.
- Am Ende der Propagation bei 120 fs ist der Hauptpeak deutlich rotverschoben zu etwa 520 nm und das Spektrum ist verbreitert.

Abgesehen von der Rotverschiebung und der etwas schnelleren IVR ist die Dynamik von RF·4H₂O ähnlich der von RF(g). Dies wird auch durch die Analyse der „essential dynamics“ unterstützt, welche zeigt, dass die gleichen Atombewegungen nach Photoanregung dominieren wie für RF(g). Als kleiner Unterschied wird gefunden, dass im Mikrosolvatationsmodell die C₂-N₃-Streckschwingung zusätzlich angeregt wird.

Allerdings verursacht die Wassersolvatisierung auch einige wichtige Unterschiede zu früheren Ergebnissen. Das heißt, eine große Anzahl von Trajektorien bricht während der Dynamik ab. Während für RF(g) 148 Trajektorien die finale Zeit von $t = 200$ fs erreichen, erreichen im Mikrosolvatationsfall nur 73 Trajektorien $t = 120$ fs. (Nur diejenigen wurden für die Mittelung in Bild 5.6 verwendet). Bei 27 Trajektorien gibt es einen Wasserstofftransfer von einem Wassermolekül zum Riboflavin, in 17 zu N₅. Kurz nach der H-Übertragung wird die Berechnung der Trajektorie in den meisten Fällen gestoppt.

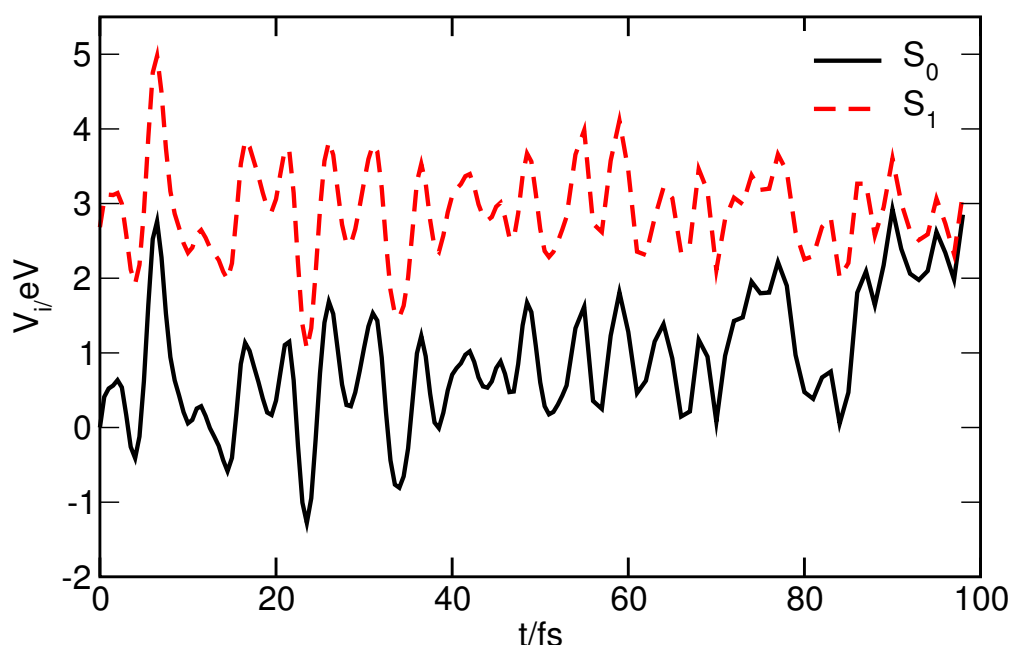


Abbildung 5.7: Potentielle Energien einer Trajektorie mit Wasserstoff-Transfer. Die Energie wurde auf die Energie von S_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ fs bezogen.

Um dieses Verhalten zu analysieren, zeigt Abb. 5.7 ein Beispiel für eine beendete Trajektorie mit H-Übertragung auf N₅ in der Form von (adiabatischen) Energien der S_0 - und S_1 -Zustände. Die Analyse der jeweiligen Geometrien der Trajektorie zeigt, dass der Wasserstofftransfer bei 94 fs erfolgt. Kurz nach diesem Transfer läuft das Molekül (bei $t = 99$ fs), welches sich auf der ersten angeregten Zustandspotentialfläche befindet, in eine konischen Durchschneidung mit dem Grundzustand, da die Kurven des angeregten Zustands und des Grundzustands kreuzen, siehe Abb. 5.7. Aufgrund des Brechens einer Bindung kann eine Unstetigkeit in der Grundzustandspotentialfläche auftreten, wenn sich die Orbitalbesetzungen plötzlich ändern. Dies kann zu Problemen in der SCF-Konvergenz in DFT, wie im Detail in Ref. 37,140,141

beschrieben, und zu einer Beendigung der Trajektorie führen. Auch wenn Konvergenz erreicht wurde, bleibt ein prinzipielles Problem bei der Beschreibung konischer Durchschneidungen zwischen S_0 und S_1 in TD-DFT (siehe oben). Um diese Probleme zu vermeiden, benötigt man Multi-Determinanten-Methoden, die das Mischen von Konfigurationen erlauben.

Die abgeschnittenen Trajektorien haben jedoch noch eine physikalische Bedeutung, da sie eine erhöhte Tendenz für eine H-Übertragung von einer protischen Umgebung zum Flavin nach der Anregung zeigen. In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, dass sich nach Ref. 142,143 für Flavine im angeregten Zustand die Protonenaffinität des N₅ beträchtlich erhöht; N₅ wird die Position mit der höchsten Basizität. Dies kann durch eine höhere negative Partialladung von N₅ nach Anregung erklärt werden. Der Grund dafür ist, dass das (Kohn-Sham) HOMO-Orbital einen Knoten an N₅ hat, aber keinen im LUMO, vergl. Abb. 3.2. Somit wird bei der HOMO → LUMO Anregung negative Ladung auf N₅ übertragen. Es wird ferner darauf hingewiesen, dass ein aktuelles Modell der Photoreaktion des BLUF-Photorezeptors einen zwischenzeitlichen Wasserstofftransfer im angeregten Zustand von einem benachbarten Glutamin auf das N₅-Atom des Flavins postuliert, siehe Abb. 4 in Ref. 144.

Kapitel 6

Erste Untersuchungen zur BLUF-Domäne

6.1 Einleitung

Bisher wurde der Chromophor Riboflavin isoliert (Gasphase) oder in verschiedenen Lösungsmitteln (DMSO, Wasser oder Ethanol) untersucht. Wie bereits in der Einleitung (Kap. 1.2) erwähnt, sind Flavine Teil verschiedener Photorezeptordomänen wie BLUF oder LOV. Deshalb sollen im abschließenden Kapitel dieser Arbeit erste Ansätze gezeigt werden, wie die vorhergehenden Analyse-Werkzeuge, wie Schwingungsspektren, vibronische Spektren und die Dynamik auf die BLUF-Domäne angewendet werden können, um einen direkten Einblick in den Photozyklus zu erhalten.

6.2 Der QM/MM-Ansatz

Wie gesehen, sind quantenchemische Methoden allgemein anwendbar und erlauben die Berechnung der Eigenschaften von Grund- und angeregten Zuständen (molekulare Energien und Strukturen, Energien und Strukturen der Übergangszustände, Atomladungen, Reaktionswege etc.). Der wichtigste Engpass quantenchemischer Methoden ist, dass diese einen hohen Rechenaufwand benötigen. Deshalb ist die Verwendung von reinen quantenchemischen Methoden, abhängig von der Methode, auf nicht allzu große Systeme beschränkt. Um dieses Problem zu lösen, wurden Methoden entwickelt, die die quantenchemischen Methoden mit der molekülmechanischen Methode kombiniert. Bezeichnet werden solche Hybridmethoden dann als QM (Quantum Mechanics)/MM (Molecular Mechanics) oder auch QM/MD (Molecular Dynamics), wenn die Dynamik im Vordergrund steht. Molekülmechanische Methoden verwenden Newtonsche Mechanik, um ein molekulares System zu modellieren und zeigen somit einen geringen rechnerischen Aufwand. Die potentielle Energie aller Systeme in der molekularen Mechanik wird aus Kraftfeldern gewonnen. Diese Kraftfelder sind empirischer Natur, d.h. sie basieren auf experimentellen und/oder berechneten Daten. Die potentielle Energie wird dabei als Summe von Bindungsstreckungstermen E_{ST} , Biegetermen E_{BI} , Torsionstermen E_{TO} und nicht-

bindenden Termen E_{NB} berechnet:

$$E_{MM} = E_{ST.} + E_{BI} + E_{TO} + E_{NB} \quad (6.1)$$

Die genaue funktionale Form der Potenzialfunktion hängt von der jeweiligen verwendeten Methode und deren Parametern ab. Im Allgemeinen werden die Bindungs- und Winkelterme als harmonische Potenziale um die Gleichgewichtsbindungsängen und -winkel genähert, die als Fitparameter aus Experimenten oder theoretischen „ab initio“ Berechnungen erhalten wurden. Die nicht-bindenden Wechselwirkungen bestehen aus van-der-Waals-Potenzialen und aus einem elektrostatischen Potenzialanteil.

In dieser Arbeit wurde das Kraftfeld „AMBER96“ verwendet. AMBER steht für „Assisted Model Building with Energy Refinement“ und wurde speziell für Biomoleküle von Peter Kollman et al.¹⁴⁵ entwickelt. Das AMBER-Kraftfeld hat die funktionelle Form:

$$E_{MM} = \sum_{\text{Bindungen } A,B} \frac{1}{2} k_{AB} (R_{AB} - R_{AB}^0)^2 + \sum_{\text{Winkel } A,B,C} \frac{1}{2} k_{ABC} (\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0)^2 + \sum_{\text{Diederwinkel } A,B,C,D} V_n [1 + \cos(n\omega_{ABCD})] + \sum_{A>B}^N \left\{ \epsilon_{AB} \left[\left(\frac{R_{0AB}}{R_{AB}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{0AB}}{R_{AB}} \right)^6 \right] + \frac{q_A q_B}{4\pi\epsilon_0\epsilon R_{AB}} \right\}. \quad (6.2)$$

Hierbei sind k_{AB} und k_{ABC} Kraftkonstanten, R_{AB}^0 und θ_{ABC}^0 sind Bindungsabstand und -winkel der Gleichgewichtsgeometrie. Diese gehen als Parameter in die Rechnung ein. n beschreibt die Periodizität des Parameters V_n der Amplitude der Diederfunktion (Rotationsbarriere) in Abhängigkeit vom Diederwinkel ω_{ABCD} . Bei AMBER wird meistens n gleich 3 gesetzt, in speziellen Fällen auch 2. q_A und q_B sind die Ladungen der Atome A und B und deren Abstand R_{AB} . ϵ_{AB} ist die Topf-Tiefe des Lennard-Jones-Potenzials mit dem Potenzialminimum bei R_{0AB} . Die elektrostatischen und van-der-Waals-Wechselwirkungen werden nur zwischen Atomen in verschiedenen Molekülen oder für Atome im selben Molekül, die durch wenigstens drei Bindungen von einander getrennt sind, berechnet.

Der MM-Teil kann auch durch semiempirische Methoden ersetzt werden. Semiempirische Methoden der Quantenchemie basieren auf dem Hartree-Fock-Formalismus, machen aber viele Näherungen und erhalten einige Parameter aus empirischen Daten. Dann hat man nicht eine QM/MM-Rechnung, sondern einen QM/QM-Rechnung.

In Abb. 6.1 ist dargestellt, wie in dieser Arbeit eine QM/MM-Rechnung durchgeführt wurde. Als QM-System wurde Riboflavin gewählt (inneres System R1). Als MM-System wurde ein Teil der Aminosäurehülle des BLUF-Proteins (äußeres System R2) mitgenommen, wie dieses erhalten wurde, wird später beschrieben. Im Prinzip hat man drei Berechnungen durchzuführen:

1. Man berechnet das innere System mit der quantenchemischen Methode der Wahl, hier DFT. Zusätzlich kann man noch das äußere System als Punktladungsfeld in die QM-Rechnung für das innere System einbeziehen, und damit

elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den beiden Systemen miteinbeziehen ($E_{QM}(R1)$).

2. Man berechne das ganze System mit der MM-Methode (oder semiempirischen Methode im Falle von QM/QM) der Wahl ($E_{MM}(R1, R2)$), hier AMBER96 oder PM6. Hier ist sicherzustellen, dass man die elektrostatische Wechselwirkungen zwischen innerem und äußerem System nicht berechnet, wenn man unter Punkt 1 das äußere System als Punktladungsfeld darstellt. Dies wird in dieser Arbeit dadurch sichergestellt, dass man die Ladungsparameter für das innere System auf Null setzt.
3. Man berechne das innere System mit der gleichen MM-Methode der Wahl ($E_{MM}(R1)$).

Die Energie berechnet sich dann nach:

$$E_{QM/MM} = E_{QM}(R1) + E_{MM}(R1, R2) - E_{MM}(R1) \quad (6.3)$$

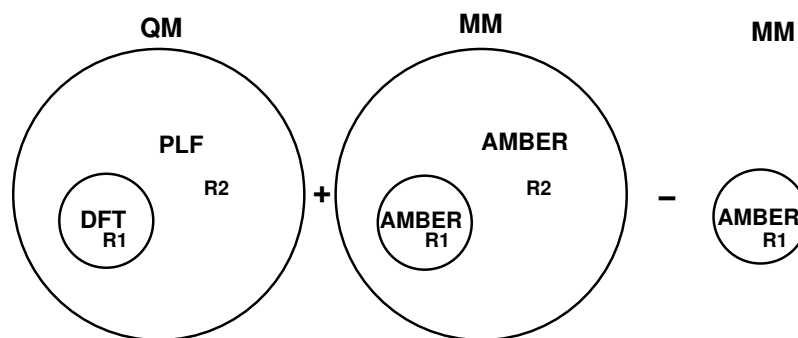


Abbildung 6.1: QM/MM-Berechnungsschema für ein Gesamtsystem mit zwei Subsystemen R1 und R2 mit elektrostatischer Einbettung als Punktladungsfeld (PLF). In dieser Arbeit sind R1 = Riboflavin und R2 = Aminosäurehülle.

6.3 Präparation des Modells

Um eine erste Untersuchung des Einflusses einer Aminosäureumgebung, die in der BLUF-Domäne vorliegt, auf die spektralen Eigenschaften von Riboflavin vornehmen zu können, wurde ein „kleines“ Modellsystem konstruiert: Als Ausgangsstruktur wurde die Röntgen-Kristallstruktur des dunklen Zustands von AppA-BLUF verwendet mit dem PDB-Code 1YRX¹⁴⁶. Von den bestehenden Ketten A, B und C wurde Kette B genommen, da dort die Anordnung der Aminosäuren in Art ist wie von Götze und Saalfrank in Ref. 17 für den dunklen Zustand vorgeschlagen.

Hieraus wurden alle Aminosäuren in einem Radius von 5 Å um das Flavinmononucleotid (FMN) genommen mit Ausnahme derjenigen, die innerhalb eines Radius von 5 Å um den Phosphor des FMN liegen. Alle Aminosäuren wurden hinter der Amidgruppe der Peptidbindung abgeschnitten. Dieses System wurde dann so mit

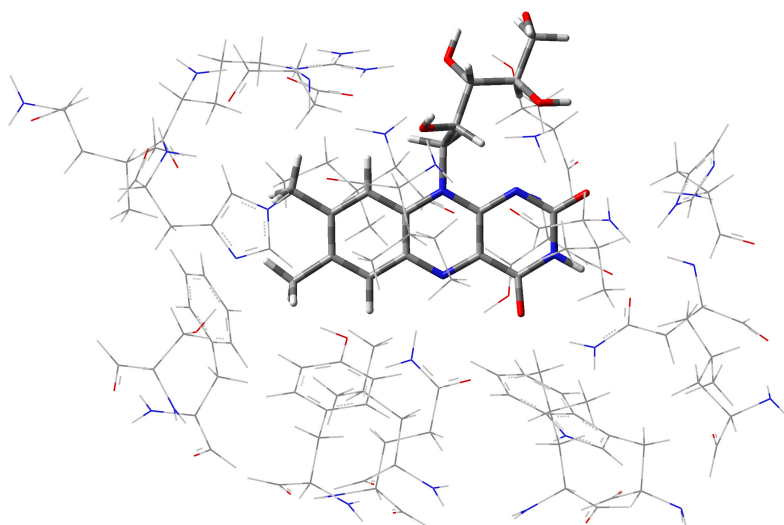


Abbildung 6.2: Präpariertes BLUF-Modell. Riboflavin als inneres System R1 (dicke Linien) und 19 Aminosäuren wie beschrieben als äußeres System R2 (dünne Linien) basierend auf der Röntgenkristallstruktur 1YRX.

Wasserstoffen abgesättigt, dass alle Aminosäuren mit einer NH_2 - und CHO -Gruppe enden und alle Lysine, Arginine sowie alle sauren Aminosäuren geladen sind. Die Histidine sind alle einfach δ -protoniert (mit Ausnahme von His85, hier ϵ -protoniert), so dass am Ende das gesamte System neutral ist. Insgesamt besteht dieses System nun aus 19 Aminosäuren und dem FMN. Weiterhin wird die Phosphatgruppe des FMN durch eine Hydroxylgruppe ersetzt, so dass man dann Riboflavin erhält. Es wird nun ein QM/MM-System erstellt, das Riboflavin als inneres System (R1) enthält und die umgebenden Aminosäuren als äußeres System (R2). Das Modell ist in Abb. 6.2 gezeigt. R1 enthält somit 47 und R2 370 Atome.

Mit diesem Modell sollen nun die Schwingungsspektren des Grund- und des angeregten Zustands S_1 , das vibronische Spektrum des energetisch niedrigsten elektronischen Übergangs und eine Dynamik im angeregten Zuständen gerechnet werden.

6.4 Schwingungsspektren

Für das BLUF-System gibt es verschiedene experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Vibrationsspektrum, siehe z. B. Ref. 115,147–150; auch eine theoretische Schwingungsanalyse mit DFT/MM wurde vor kurzem für den Grundzustand durchgeführt¹⁵¹. Die bisherigen theoretischen Berechnungen beziehen sich ausschließlich auf den Grundzustand, es fehlen meines Wissens nach theoretische Berechnungen zum angeregten Zustand. Diese Lücke zu schließen soll u. a. Teil dieses Kapitels sein.

Für die Schwingungsspektren wird für das innere System (TD-)B3LYP/TZVP und für das äußere System die semi-empirische Methode PM6 innerhalb des oben erstellen Modellsystems verwendet. Also es wird kein QM/MM Ansatz verwendet, sondern ein QM/QM Ansatz gewählt. Das BLUF-Modellsystem wurde in beiden

BLUF-Modell		Exp. BLUF		Zuordnung
S ₀	S ₁	S ₀	S ₁	
1733	1651	1695	1630	C ₄ -O ₄ -Str.
1673	1608	1650	1608	C ₂ -O ₂ -Str.
1624	1560		1565	C ₇ -C ₈ -Str., C ₉ -N _{9a} -Str.
1570	1506	1580	1565	C _{4a} -N ₅ -Str., C _{4a} -C _{10a} -Str., C _{5a} -C _{9a} -Str., C ₇ -C ₈ -Str.
1546	/	1547	/	C _{10a} -N ₁ -Str., N ₁₀ -C _{10a} -Str., C ₇ -C ₈ -Str., C _{5a} -C _{9a} -Str., N ₃ -H-Biege.
1507	/	1500	/	N ₁ -C _{10a} -Str., N ₅ -C _{5a} -Str.
1471	/	1500	/	C ₉ -C _{9a} -Str., N ₅ -C _{5a} -Str., N ₁₀ -C _{10a} -Str., HCH (CH ₃)-Biege.

Tabelle 6.1: Theoretisch berechnete [(TD-)B3LYP/TZVP//PM6] und experimentelle Schwingungsfrequenzen¹¹⁵ von Riboflavin gebunden an AppA-BLUF in cm⁻¹ (Abkürzungen: Str.: Streckschwingungen, Biege.: Biegeschwingung).

elektronischen Zuständen (S₀ und S₁ des Riboflavins) geometrieoptimiert, mit Ausnahme der terminalen C- und N-Atome. Anschließend wird im gesamten System nur die Hesse-Matrix von Riboflavin berechnet, so dass man ein Schwingungsspektrum in beiden Zuständen von Riboflavin unter Einfluss der Proteinumgebung erhält und so können die Spektren direkt mit den Spektren in der Gasphase verglichen werden.

In Ref. 115 wurden transiente IR-Spektren* (TRIR) von BLUF in D₂O gemessen („Differenzspektren“), dies ist dort in Abb. 6a) dargestellt. Zu diesem Zweck sollen hier Spektren hier Differenzspektren zwischen S₁ und S₀ in D₂O berechnet werden, ähnlich wie in Kap. 3.3.

Zur Definition des Differenzspektrums, siehe Gl. (3.1). Für die Berechnung in D₂O wird der sehr leicht austauschbare Wasserstoff¹⁵² am N₃ durch Deuterium ausgetauscht, da hier der pK_S-Wert für die Deprotonierung etwa 11 beträgt¹⁵³.

Im experimentellen Spektrum zeigen sich negative Banden bei 1695, 1650, 1580 und 1547 cm⁻¹ und transiente Absorptionen bei 1669, 1630, 1608 und 1565 cm⁻¹ für Riboflavin an AppA-BLUF gebunden. Wie oben erwähnt, entsprechen positive Banden entsprechen Moden des angeregten Zustands, negative Banden Moden des Grundzustands. Das experimentelle TRIR-Spektrum deckt den Bereich zwischen 1500 und 1700 cm⁻¹ ab, so dass hier auch nur dieser Bereich diskutiert werden soll. Das entsprechende theoretische Analogon zum TRIR-Spektrum ist in Form eines Differenzspektrums in Abb. 6.3 gezeigt. Die experimentellen wie theoretischen Ergebnisse sind in Tab. 6.1 zusammengefasst.

Die experimentellen Banden bei 1695 und 1650 cm⁻¹ werden den Carbonylschwingungen des Grundzustands zugeordnet. Wie zuvor im Wasser und DMSO-Modell, siehe Kap. 3.3.1, so wird auch hier die höhere Wellenzahl der C₄-O₄- und die niedrigere der C₂-O₂-Streckschwingung zugeordnet, da die Rechnung diese Reihenfolge favorisiert, siehe Tab. 6.1. Hier wird die C₄-O₄-Streckschwingung bei 1733 cm⁻¹ und die von C₂-O₂ bei 1673 cm⁻¹ gefunden.

*Die Spektren wurden in einem Pump-Probe-Experiment gemessen, wobei eine zeitliche Verzögerung von 3 ps zwischen Anregungs- und Probepuls lag.

Die experimentelle negative Bande bei 1580 cm^{-1} entspricht der 1570 cm^{-1} -Bande aus der Theorie. Diese Bande wird im Wesentlichen von der $\text{C}_{4a}\text{-N}_5$ -Streckschwingung des Grundzustands verursacht. Die Bande bei 1547 cm^{-1} gehört zu Schwingungen, die über das gesamte Isoalloxazin-System verteilt sind.

Es wurde berichtet, dass die experimentelle Absorption bei 1669 cm^{-1} einem photoaktivierbaren Zustand des Proteins entspricht^{115,147} und wird deshalb nicht weiter betrachtet. Die experimentellen Banden bei 1630 und 1600 cm^{-1} werden nach unseren Berechnungen den Carbonyl-Streckschwingungen zugeordnet, da diese Vibrationen im berechneten Spektrum bei 1652 bzw. 1608 cm^{-1} erscheinen. Der positive Peak bei 1565 cm^{-1} rührt von den Streckschwingungen der Bindungen $\text{C}_6\text{-C}_7$ und $\text{C}_8\text{-C}_9$ im angeregten Zustand her. Die Zuordnung der Schwingungen des Flavins im BLUF-Modell im elektronischen Grundzustand ist konsistent mit der Arbeit von Rieff et al.¹⁵¹. Es zeigen sich im Vergleich zur Gasphase hier ähnliche Verschiebungen der Schwingungsfrequenzen wie im Falle der Lösungsmittelmodelle. Die Wellenzahlen werden im Allgemeinen kleiner.

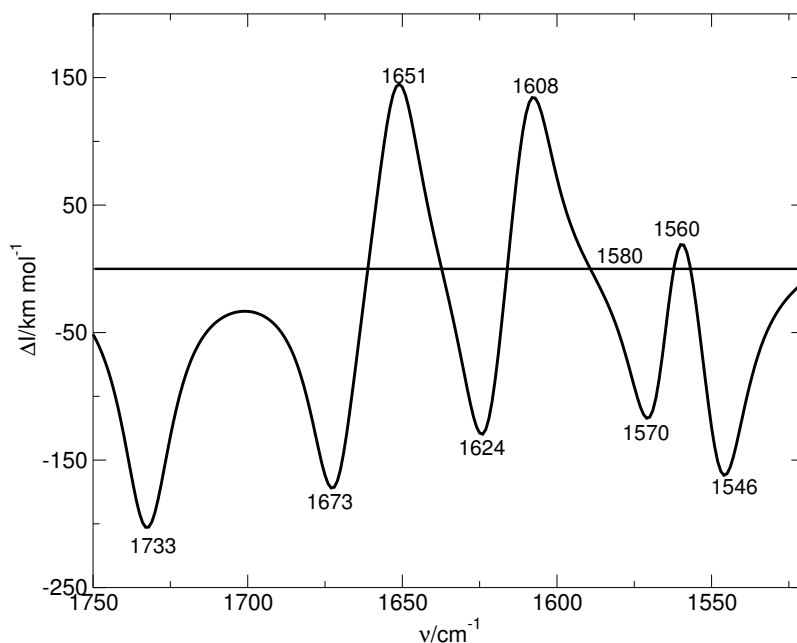


Abbildung 6.3: Berechnetes Differenzspektrum zwischen dem angeregten Zustand (S_1) und dem Grundzustand (S_0) von Riboflavin in einem Modell der BLUF-Protein-Umgebung. Die Spektren wurden mit einer Lorentzfunktion mit 10 cm^{-1} verbreitert (TD-B3LYP/TZVP//PM6).

6.5 Vibronische Spektren

6.5.1 Das Modell

Um das vibronische Absorptionsspektrum zu berechnen, werden die Normalmoden beider am Übergang beteiligter elektronischer Zustände benötigt. Für deren Berech-

nung wird dieselbe Methode wie im vorhergehenden Kapitel für das Schwingungsspektrum verwendet. Als Moden des Grundzustands werden die dort berechneten verwendet. Für die Moden des angeregten Zustands gestaltet sich das ganz etwas komplizierter: Es soll das vibronische Spektrum berechnet werden. Hierzu wird im Rahmen des BLUF-Modells davon ausgegangen, dass der Übergang nur am Riboflavin stattfindet. Die elektronische Anregung ist so schnell, dass das Kerngerüst des Chromophors und das der Aminosäuren bei der elektronischen Anregung erhalten bleibt (Franck-Condon-Prinzip). Für die Normalmodenanalyse braucht man aber die Minimumsgeometrie von RF im angeregten Zustand, hierbei wegen des Franck-Condon-Prinzips bei festgehaltener Grundzustandskonfiguration der Umgebung, also der Aminosäuren, so dass das Chromophor bei der Anregung das Potenzial für den angeregten Zustand für die nicht-relaxierte Umgebungsgeometrie „sieht“. Zum Vergleich wird auch ein Spektrum bei relaxierter Umgebungsgeometrie berechnet. Für das Emissionsspektrum ist es umgekehrt. Dafür nimmt man die Normalmoden zum einen von einem vollständig optimierten angeregten Zustand und zum anderen die Normalmoden des Grundzustands des optimierten Riboflavin bei festgehaltener Konfiguration der Umgebung des angeregten Zustands.

6.5.2 Absorptionsspektrum

Abb. 6.4 zeigt den Vergleich zwischen zwei vibronischen Absorptionsspektren vom Grund- zum ersten angeregten Zustand. Das eine zeigt das vibronische Spektrum, bei dem für die Normalmodenanalyse beide Zustände vollständig optimiert wurden (blaue Linie). Das andere zeigt das Spektrum, wo nur der Grundzustand vollständig optimiert wurde, während im angeregten Zustand nur das Riboflavin optimiert und die Aminosäuren in der Grundzustandskonfiguration festgehalten wurden (schwarze Linie), wie oben beschrieben. Um in der folgenden Diskussion einfacher auf die beiden Spektren verweisen zu können, wird ersteres als Spektrum mit optimierter Umgebung bezeichnet, letzteres als Spektrum mit festgehaltener Umgebung.

Beim Betrachten von Abb. 6.4 fällt sofort der Unterschied in der spektralen Form auf. Das Spektrum mit optimierter Umgebung hat einen großen Peak bei ca. 2.77 eV und eine energetisch höherliegende Schulter (2.92 eV). Das Spektrum bei festgehaltener Umgebung zeigt zwei Peaks (bei 2.77 eV und 2.92 eV), wovon der energetisch höherliegende der intensivere ist, und eine Schulter (3.08 eV). Das heißt also die Konfiguration der Aminosäuren hat einen großen Einfluss auf die Feinstruktur des Absorptionsspektrum. Das System ist hier allerdings so komplex, dass kein einzelner Parameter angegeben werden kann, der den Effekt der Aminosäureumgebung klar erklären könnte.

Das experimentelle Spektrum des energetisch niedrigsten Übergangs von AppA-BLUF¹⁴⁸ ist in spektraler Lage und Form sehr ähnlich dem von Riboflavin in DMSO, siehe Kap. 4.1.

Im experimentellen BLUF-Spektrum zeigen sich drei Banden, wobei, wie auch bei Riboflavin alleine, die mittlere bei 2.79 eV (445 nm) die intensivste ist¹⁴⁸. Die Feinstruktur des theoretischen BLUF-Spektrums mit der festgehaltenen Aminosäureumgebung (schwarze Linie) ist dasjenige, welches dem experimentellen Spektrum am nächsten kommt. Vergleicht man die theoretischen Spektren in Abb. 4.1 und in Abb. 6.4 (schwarze Linie), sowie die Tabellen 4.2 und 6.2, sieht man, dass

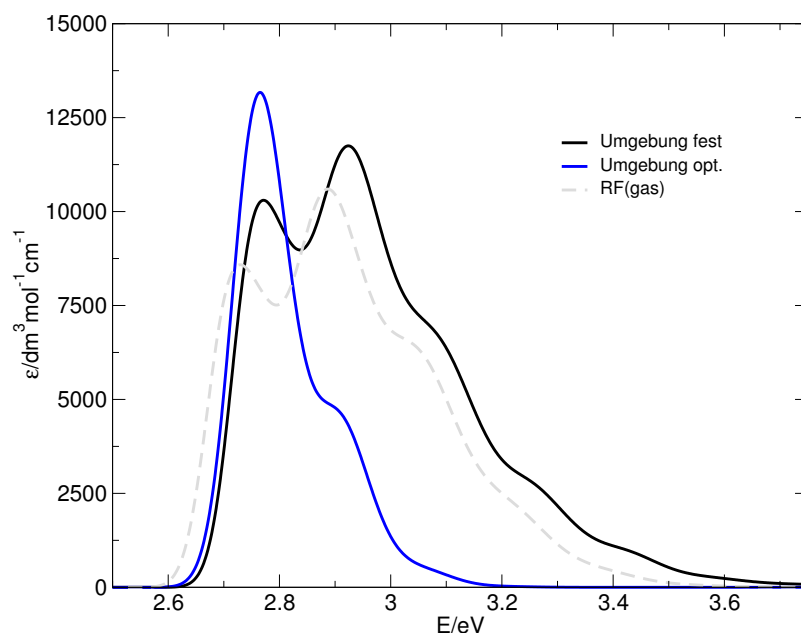


Abbildung 6.4: Vibronisches Absorptionsspektren von RF im QM/QM-BLUF-Modell (B3LYP/TZVP//PM6) mit vollständig optimiertem angeregten Zustand (blaue Linie) und mit festgehaltener Aminosäureumgebung im angeregten Zustand (schwarze Linie). Zum Vergleich ist grau-gestrichelt das vibronische Spektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ des RF(g)-Modells mit halbiertem Absorptionsquerschnitt gezeigt, vergl. Abb. 4.2.

die Position der mittleren Bande (2.92 eV) des BLUF-Spektrums nur leicht blauverschoben zum Gasphasenspektrum von Riboflavin (2.89 eV) ist. Erwartet hätte man analog zu dem RF·4H₂O-Modell einen Rotverschiebung zum Gasphasenspektrum von etwa 0.1 eV. Implementationsbedingt fehlt der elektrostatische Einfluss der Aminosäureumgebung auf die Eigenschaften, wie Anregungsenergien, von Riboflavin, da kein „electronic embedding“ mit den semiempirischen Methoden in Gaussian09 implementiert ist. Der elektrostatische Einfluss scheint aber sehr wichtig für die Anregungsenergien, wie man bereits in der Diskussion zu den vibronischen Spektren in Kap. 6.4 sehen konnte. Berechnet man die vertikale Anregungsenergie mit B3LYP/TZVP//AMBER und electronic embedding, so verschiebt sich die vertikale elektronische Anregungsenergie um -0.06 eV zu 2.98 eV. Leider führt der Wechsel der „MM“-Methode zu einem anderen implementationsbedingten Problem[†]. Man könnte daher als Alternative die Aminosäureumgebung als reines Punktladungsfeld in einer reinen QM-Rechnung darstellen. Entsprechende Rechnungen laufen derzeit.

Alles in allem zeigt dieser erste Einblick, dass die Form des vibronischen Spektrums sensibel auf die Geometrie der Aminosäuren reagiert. Hier sollte die Geometrie für das vibronische Spektrum bei der Optimierung des angeregten Zustands in der Grundzustandskonfiguration festgehalten werden. Die Anregungsenergien sind sehr abhängig vom elektrostatischen Einfluss der Aminosäuren auf das Riboflavin. Ein Vergleich mit anderen theoretischen Arbeiten^{17,144,155,156} gestaltet sich schwierig,

[†]Hier lassen sich keine Atome festhalten.

		eV (nm)
Theorie	Peak 1	2.77 (448)
	Peak 2	2.92 (425)
	Peak 3	3.08 (404)
	$ \Delta_{12} $	0.14 (23)
	$ \Delta_{23} $	0.17 (21)
	0-0	2.73 (458)
	vertikal (B3LYP/TZVP//PM6)	3.04 (408)
Experiment ¹⁵⁴		2.79 (445)

Tabelle 6.2: Spektrale Daten des vibronischen Absorptionsspektrums des BLUF-Modells mit festgehaltener Umgebung (siehe Text), berechnet mit B3LYP/TZVP//PM6.

weil verschiedene Modelle und Geometrien benutzt wurden. Was man aber von Ref. 17 und 156 sehen kann ist, dass dort mit reinen QM und mit QM/MM-Methoden mit „electronic embedding“ bereits für die vertikalen Energien gute Ergebnisse erhalten werden konnten: 2.76 eV¹⁷ (mit TD-DFT aus gemittelten NMR-Strukturen) bzw. 2.86 eV¹⁵⁶ (DFT/MRCI aus einer QM/MM-optimierten Struktur).

An dieser Stelle soll der Hinweis erlaubt sein, dass die spektrale Form der blauen Kurve in Abb. 6.4 ähnlich der des theoretischen DMSO-Spektrums (blaue Linie in Abb. 4.1) ist. Dies unterstützt die Theorie, dass die spektrale Form des Absorptionsspektrums in Lösungsmitteln durch ein relaxiertes Lösungsmittelfeld verfälscht wird.

6.5.3 Emissionsspektrum

Für die Berechnung des Emissionsspektrums wurden im angeregten Zustand die Geometrie der Aminosäuren mit der Geometrie des Riboflavins relaxiert. Mit dieser Aminosäurenkonfiguration wurde die optimale Riboflavinstruktur im Grundzustand ermittelt. In Abb. 6.5 sind die vibronischen Absorptions- und Emissionsspektren des BLUF-Modells gezeigt. Das berechnete vibronische Emissionsspektrum zeigt ein Maximum bei 2.64 eV (470 nm), was einer Stokes-Verschiebung von 0.28 eV (45 nm) entspricht. Damit ist das Spektrum 0.24 eV blauverschoben zum Experiment. Auch das Emissionsspektrum ist wie das Absorptionsspektrum sehr ähnlich dem reinen Gasphasenspektrum von Riboflavin, sowohl was die spektrale Form als auch die energetische Lage angeht. Das heißt, auch hier fehlt in der Rechenmethode der elektrostatische Einfluss der Aminosäureumgebung auf das Riboflavin für eine gute quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment¹²⁸.

Zusammenfassend soll hier festgehalten werden, dass es sich gezeigt hat, dass die Umgebungseffekte für die Beschreibung des vibronischen Spektrums wichtig sind. Mit der gegenwärtigen Methode ist eine quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment nicht gegeben.

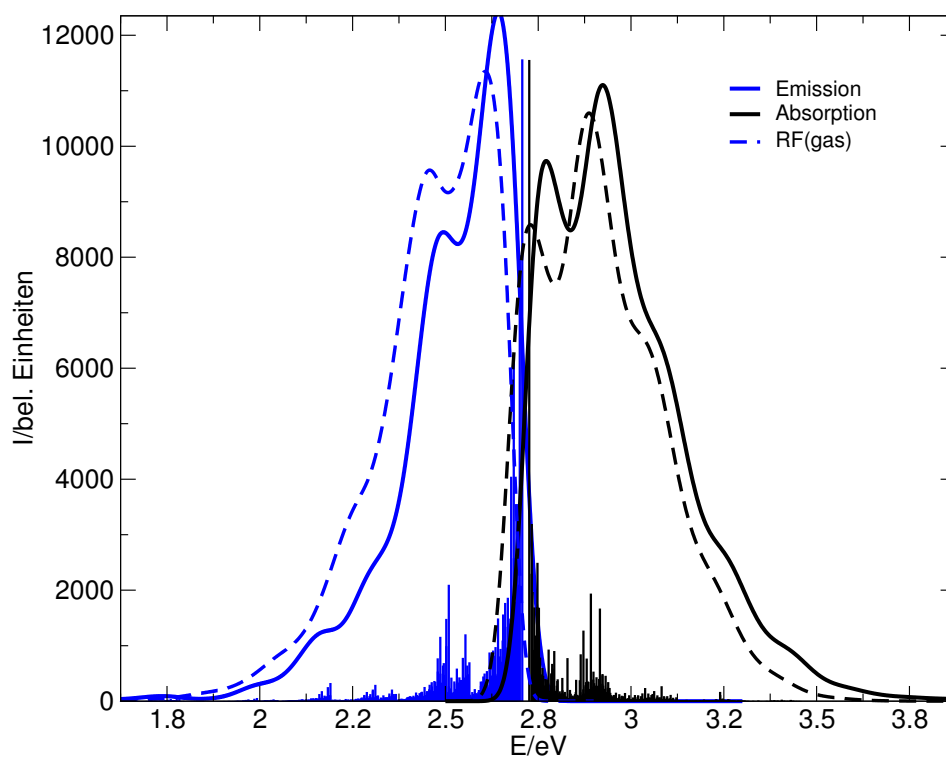


Abbildung 6.5: Vibronisches Emissionsspektrum (blaue Linie) und Absorptionsspektrum (schwarze Linie) von RF im QM/QM BLUF-Modell (B3LYP/TZVP//PM6). Das verbreiterte Absorptionsspektrum (schwarze Linie) ist das gleiche wie in Abb. 6.4. Zum Vergleich sind die Spektren des RF(g)-Modells gezeigt.

		eV (nm)
Theorie	Peak 1	2.64 (470)
	Peak 2	2.49 (498)
	0-0	2.70 (458)
	vertikal (B3LYP/TZVP//PM6)	2.51 (494)
Experiment ¹⁵⁴		2.40 (516)

Tabelle 6.3: Spektrale Daten des vibronischen Emissionsspektrums des BLUF-Modells, berechnet mit B3LYP/TZVP//PM6.

6.6 Dynamik

Zur weitergehenden Untersuchung des Umgebungseffekts auf die Dynamik im angeregten Zustand von Riboflavin in einer Aminosäureumgebung der BLUF-Domäne wurde eine nicht-adiabatische Dynamik analog zu derjenigen in Kap. 5 berechnet, bei der sich die Kerne nun nicht auf einer QM-Potenzialfläche bewegen, sondern auf einer QM/MM-Potenzialfläche. Dafür muss allerdings die vorhergehend verwendete Methode für die Aminosäuren modifiziert werden, da das Programm, welches die Dynamik steuert, Newton-X, z.Z. nur eine für uns mögliche QM/MM-Dynamik¹⁵⁷ mit der Programmkombination Turbomole²⁴/TINKER¹⁵⁸ ermöglicht. In TINKER sind keine semiempirischen Methoden implementiert, so dass bei der Dynamik für das MM-System die molekülmechanische Methode AMBER benutzt werden soll. Das innere System wird weiterhin mit (TD-)B3LYP/TZVP berechnet. Hierfür wird mit B3LYP/TZVP//AMBER[‡] der Grundzustand jetzt mit elektronischer Einbettung geometrioptimiert. Im inneren System wird zusätzlich noch der elektrostatische Einfluss durch die Darstellung der Aminosäureumgebung als Punktladungsfeld in die Rechnung mit einbezogen. Die Ladungen wurden aus einer B3LYP/TZVP//AMBER-Rechnung als Mulliken-Ladungen erhalten.

Die Energie wird nach dem Schema aus Abb. 6.1 berechnet. Die benötigten nicht-adiabatischen Kopplungen werden aus der QM-Rechnung erhalten. Als Anfangsbedingungen wurden für das innere System eine Wigner-Verteilung und für das äußere System zufällige Anfangsgeschwindigkeiten gewählt. Es wurde eine 120 fs QM/MM-Dynamik mit 100 Trajektorien durchgeführt. Die Trajektorien wurden analog zu denen in Kap 5 ausgewählt. Alle 100 Trajektorien starten in S_1 , da dieser in allen 100 Fällen wie auch im Mikrosolvationsfall $\pi\pi^*$ -Charakter hatte. Die Proteinumgebung führt genauso wie die Wasserumgebung zu einer größeren Energielücke zwischen S_1 und S_2 des Riboflavins. Für die Dynamik wurden ein Zeitschritt von 1 fs und vier elektronische Zustände (Grundzustand und die drei niedrigsten angeregten Zustände) gewählt.

Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse dieser Dynamik mit der Gasphasen- und Mikrosolvationsdynamik verglichen werden. Dafür soll die QM/MM-Dynamik mit den folgenden Werkzeugen ausgewertet werden:

1. mit einem zeitaufgelöstem stimulierten Emissionsspektrum, berechnet nach Gl. (5.1),
2. und mit einer „Essential Dynamics“-Analyse.

6.6.1 Stimuliertes Emissionsspektrum

In Abb. 6.6 ist das stimulierte Emissionsspektrum für BLUF, berechnet nach Gl. (5.1) und TD-B3LYP/TZVP//AMBER gezeigt.

Das erste Faktum, welches in Auge fällt, ist, dass man wie früher eine Oszillationsperiode erhält, die wie im Gasphasenfall bei 22 fs beträgt. Bei 0 fs liegt das Emissionsmaximum bei 429 nm (2.89 eV), mit zwei Schultern bei 452 nm

[‡]Man beachte hierbei, dass hier jetzt die Turbomole-Version von B3LYP benutzt wurde, vergl. Kap. 2.1.4.2 und Gl. (2.27).

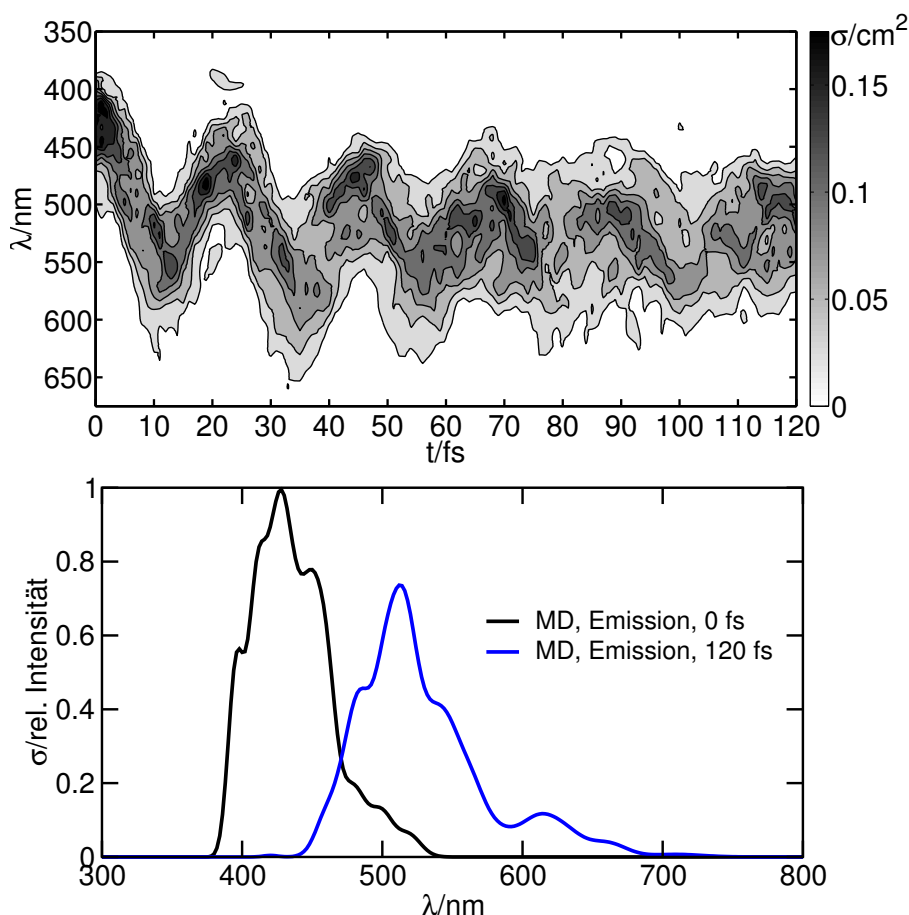


Abbildung 6.6: Oben: Stimuliertes Emissionsspektrum der ersten 120 fs nach elektronischer Anregung der nicht-adiabatischen Dynamik des BLUF-Modells (B3LYP/TZVP//AMBER mit Punktladungsfeld in der QM-Rechnung). Unten: Schnitte durch das SE-Spektrum bei $t = 0$ fs und $t = 120$ fs.

(2.74 eV) und 412 nm (3.01 eV). Damit liegt dieses Spektrum etwa -0.03 eV verschoben zum vorhergehend gezeigten vibronischen Absorptionsspektrum (berechnet mit B3LYP/TZVP//PM6) und -0.09 eV verschoben zur vertikalen Absorptionsenergie (berechnet mit B3LYP/TZVP//AMBER mit Punktladungsfeld). Die Breite ist ca. 165 nm, und damit breiter als das reine Gasphasenspektrum zu diesem Zeitpunkt. Am Ende der Dynamik liegt das Peakmaximum des stimulierten Emissionsspektrums bei 515 nm (2.41 eV). Damit liegt das Spektrum am Ende der Propagationsdauer etwa -0.08 eV verschoben zum vibronischen Emissionsspektrum, siehe Tab. 6.3. Vergleicht man die Spektren bei $t = 0$ fs und $t = 120$ fs mit dem experimentellen Absorptions- bzw. Emissionsspektrum, siehe Tab. 6.2 und 6.3, so kann man auch wie schon im Gasphasenfall darauf schließen, dass nach spätestens 120 fs das Molekül wieder intern relaxiert, aber immer noch schwingungsangeregt ist. Betrachtet man das Konturdiagramm in Abb. 6.6 des stimulierten Emissionsspektrums, so zeigt sich, dass ab etwa 80 fs wenig Oszillationen zu sehen sind, was auch hier wieder als diejenige Zeit interpretiert werden kann, nach der die IVR komplettiert ist.

Alles in allem liegt das berechnete stimulierte Emissionsspektrum zwischen dem

Mikrosolvatationsspektrum und dem Gasphasenspektrum und es ergeben sich mit diesem Modell in der Kurzzeitdynamik wenig neue Erkenntnisse.

6.6.2 Essential dynamics-Analyse

$[t_0, t_e]$ (fs)	Vektor $[a_i (\text{\AA}^2)]$	Atombewegung
[0,10]	1 [0.011813] 2 [0.003939] 3 [0.000250]	C _{4a} -N ₅ & C _{4a} -C _{10a} ; NH ₂ Biege. H-Str. in CH ₃ (Flavin) H-Str.
[11,60]	1 [0.517505] 2 [0.056109] 3 [0.010911] 4 [0.006732] 5 [0.002113]	Aminosäuregerüst Aminosäuregerüst Aminosäuregerüst + schwach C ₂ -N ₃ -Str. C _{4a} -N ₅ , H-Str. CH ₃ (Flavin) C ₇ -C ₈ ; C _{4a} -N ₅ ; C _{10a} -N ₁
[61,80]	1 [0.135115] 2 [0.006665] 3 [0.001132]	Aminosäuregerüst C _{4a} -N ₅ , Aminosäuregerüst C _{4a} -C _{10a} ; C _{5a} -C _{9a} , C ₆ -H und C ₉ -H Biege.
[81,120]	1 [0.571682] 2 [0.032421] 3 [0.009585] 4 [0.004467] 5 [0.000994]	Aminosäuregerüst Aminosäuregerüst Aminosäuregerüst; NH ₂ Biege, C ₇ -C ₈ , C ₆ -H und C ₉ -H Biege.; C _{10a} -N ₁ -Str. (schwach) C _{5a} -C _{9a} ; C ₆ -H und C ₉ -H Biege.; schwache Aminosäureschwingungen H-Str. CH ₃ (Flavin)

Tabelle 6.4: Die Ergebnisse der „essential dynamics“-Analyse für RF in der BLUF-Domäne, berechnet im QM/MM-Ansatz. Erste Spalte: Zeitintervall. Zweite Spalte: Eigenvektor der größten Eigenwerte [in Klammern] der Kovarianzmatrix. Dritte Spalte: Dominante Atombewegungen (Str.= Streckschwingung; Biege.= Biegeschwingung).

Als zweites Analysewerkzeug, um die Dynamik des BLUF-Modells zu interpretieren, wurde wie auch für RF(g) und RF·4H₂O, siehe Kap. 5, eine „Essential Dynamics“-Analyse durchgeführt. Hierfür wurden als Zeitintervalle die Intervalle [0-10 fs], [11-60 fs], [61-80 fs] und [81-120 fs] gewählt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.4 zusammengefasst. Es werden dort pro Zeitintervall maximal fünf Eigenvektoren der Kovarianzmatrix mit den höchsten Eigenwerten gezeigt. Nicht gezeigte Eigenvektoren 4 und 5 hatten entweder einen vernachlässigbaren kleinen Eigenwert ($< 5 \cdot 10^{-5} \text{\AA}^2$) oder das Aminosäuregerüst schwingt stark.

Betrachtet man zunächst die Bewegung im Riboflavin, so zeigt sich, dass die frühe Dynamik (0-10 fs) von der Streckschwingung der C_{4a}-N₅- und der C_{4a}-C_{10a}-Bindung geprägt wird. Im weiteren Verlauf der Dynamik zeigt sich dann, dass sich die Energie dieser beiden Schwingungen intramolekular wie im Falle von RF(g) auf die Schwingungen der Bindungen C₇-C₈, C_{5a}-C_{9a} und C_{4a}-C_{10a} verteilt, siehe Tab. 6.4.

Betrachtet man nun auch noch die Bewegungen der umgebenden Aminosäuren, so dominiert hier keine einzelne Bewegung oder Schwingung, sondern es bewegt

sich immer das Aminosäuregerüst als "Ganzes",. Dies führt zu großen a_1 -Werten. Diese Schwingung wird mit zunehmender Propagationszeit dominanter, d.h. während anfänglich die Riboflavinschwingungen noch relativ isoliert waren, so treten diese nach 60 fs zusammen mit Aminosäuregerüstschwingungen auf. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass methodenbedingt kein Wasserstofftransfer von den Aminosäuren zum Riboflavin zu beobachten ist, wie es z.B. im RF·4H₂O Modell beobachtet wurde. Im Gegensatz zur Dynamik in der Gasphase oder in der Mikrosolvatationsumgebung werden bei dieser Dynamik keine „in-plane“-Moden angeregt.

6.7 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit den verwendeten QM/QM bzw. QM/MM-Modellen (B3LYP/TZVP//PM6 oder AMBER96) die Berechnung eines vibronischen Absorptions- wie Emissionsspektrums möglich ist. Hier erhält man qualitative ähnliche Ergebnisse wie bei RF, aber quantitative Unterschiede, wenn man die Aminosäuren berücksichtigt. Es hat sich als schwierig erwiesen, genaue Spektren zu erhalten, da die Art der Einbettung der Aminosäuren in die Rechnung entscheidend scheint. Man kann festhalten: Erstens ist für die richtige qualitative Beschreibung wichtig, dass die Spektren bei festgehaltener Umgebung des jeweiligen Ausgangszustandes berechnet werden. Und zweitens ist wichtig, dass, wie bereits gesagt, eine Methode benötigt wird, die sowohl elektrostatische Einbettung enthält als auch festgehaltenen Atome erlaubt.

Für die Berechnung sollten neben dem elektrostatischen Einfluss auf die stationären Spektren auch Temperatureffekte und auch Effekte, die durch die Proteinbewegung hervorgerufen werden, berücksichtigt werden wie z. B. in Lit. 156. Ebenso kann über den QM/MM-Ansatz eine größere Proteinumgebung verwendet werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit sollten die Prozesse während und nach der Photoanregung von Riboflavin mit Hilfe von quantenchemischen und molekulardynamischen Methoden untersucht werden. Deshalb wurden zunächst Schwingungsspektren des Singulett-Grundzustands S_0 und des niedrigsten angeregten Singulett-Zustands S_1 von Riboflavin untersucht, und zwar in Gasphase, in Lösung (DMSO und Wasser) wie auch in einer BLUF-Domäne. Die Ergebnisse für den S_0 -Zustand sind, bezüglich der Geometrie und des Schwingungsspektrums, in guter Übereinstimmung mit früheren Berechnungen für die Gasphase (siehe z.B. Ref. 19). Die Grundzustandsschwingungsspektren passen auch gut zu experimentellen IR- und Raman-Spektren von Wolf et al.¹⁹ und Lustres¹¹⁴ für RF in DMSO, wie auch zu experimentellen IR-Spektren für BLUF, z.B. Ref. 115,148,149. Auch für die Schwingungsspektren des angeregten Zustands stimmen die hier vorgestellten Berechnungen gut mit den Experimenten^{19,115} überein, wenn man die Fehler der verwendeten quantenchemischen Methode berücksichtigt. Allerdings wurde eine konträre Zuordnung der C_4-O_4 - und C_2-O_2 -Streckschwingungen im angeregten Zustand S_1 zur Zuordnung von Wolf et al.¹⁹ für RF in Lösung vorgeschlagen. Darüberhinaus ist eine wichtige Erkenntnis dieses Teils der Arbeit, dass die spektrale Lage der Carbonyl-Streckschwingungen sehr empfindlich auf die Umgebung ist. Neben IR-Spektren wurden auch Resonanz-Raman-Spektren berechnet und mit Experimenten von Weigel et al. verglichen.

Als nächstes wurde das vibronische UV/vis-Spektrum im Rahmen der Franck-Condon-Herzberg-Teller-Näherung mit Duschinsky-Rotation⁵⁹ berechnet. Für RF in der Gasphase [RF(g)] wurde dieses Spektrum mit zwei verschiedenen Methoden bestimmt, zum einen der zeitunabhängigen Methode mit der Implementation von Santoro et al.^{55,64,65,134} und einer zeitabhängigen Methode nach Heller et al.⁶⁸ in einer Implementation von Tatchen^{72,132}. Im Rahmen der Arbeit wurden die vibronischen Spektren der zwei niedrigsten hellen (S_1 und S_3) Zustände und des niedrigsten dunklen (S_2) Singulett-Zustands für RF(g) berechnet. Für den S_1 -Zustand wurden auch Lösungsmittelmodelle in die Rechnung einbezogen.

Das vibronische UV/vis-Spektrum von RF zeigt drei Peaks innerhalb der niedrigsten Absorptionsbande, Abb. 4.1, mit kleinen Abweichungen vom Experiment¹³¹, wenn sowohl vibronische Effekte sowie Lösungsmittelleffekte berücksichtigt werden.

Das gleiche gilt für vibronische Emissionsspektren zwischen S_1 und S_0 . Eine gute Beschreibung des UV/vis-Spektrums konnte auch für höhere Übergänge gegeben werden, wenn auch hier nur Gasphasenrechnungen durchgeführt werden konnten. Es wurde die Schwingungsfeinstruktur in Bezug auf die Schwingungen der Grund- und angeregten Zustände analysiert, welche auf die Änderungen in den Bindungsverhältnissen im Isoalloxazinring zurückzuführen sind.

Ebenso wurde ein vibronisches Absorptions- wie Emissionsspektrenspektrum von Riboflavin in einem Modell mit Aminosäureumgebung, wie sie im AppA-BLUF-Domäne zu finden ist, berechnet. Es zeigte sich, dass mit dem hier verwendeten Modell die quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment vergleichbar der der Gasphase ist. Also ist sie nicht so gut wie mit den Lösungsmittelmodellen, da in unserem Modell für das BLUF der elektronische Einfluss der Aminosäuren auf die Anregungsenergie fehlt, um eine quantitativ bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erzielen zu können. Es konnte aber gezeigt werden, dass erstens eine Berechnung des vibronischen Spektrum von Riboflavin in Proteinumgebungen prinzipiell möglich ist und zweitens die elektronische Beschreibung der Wechselwirkung der Umgebung mit dem Chromophoren nicht zu vernachlässigen ist.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurde dann eine nicht-adiabatische ab initio Molekulardynamik mit „surface hopping“ in angeregten Zuständen für Riboflavin als isoliertes Molekül, oder mikrosolvatisiert mit vier Wassermolekülen, die Wasserstoffbrücken zum Flavin bilden, durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die (TD)-B3LYP/TZVP Methode angewandt und die Dynamik wurde bis zu 200 fs nach optischer Anregung verfolgt, um femtosekunden-aufgelöste Experimente²¹ zu interpretieren. Zeitaufgelöste stimulierte Emission-Spektren wurden simuliert und statistische Analysen angewendet, um die Details des Energieflusses innerhalb des Moleküls nach Photoanregung zum angeregten $\pi\pi^*$ -Zustand zu entschlüsseln.

Es wurde festgestellt, dass direkt nach optischer Anregung Atombewegungen einsetzen, was zu einem Zerfall des Franck-Condon-Zustands innerhalb von 10 fs führt. IVR findet auf einer längeren Zeitskala von etwa 80-100 fs statt. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Experimenten²¹. Werden Wasserstoffbrückenbindungen über die vier Wassermoleküle einbezogen, werden keine qualitativen Veränderungen beobachtet. Jedoch verschiebt sich das Emissionsspektrum ins Rote, die $\pi\pi^*/n\pi^*$ Energielücke verbreitert sich, die IVR wird etwas schneller und eine Tendenz für einen Wasserstofftransfer von der protischen Umgebung zum Flavin ist zu beobachten.

Für die Beschreibung der BLUF-Domäne konnte in Kap. 6 gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, alle in dieser Arbeit benutzten Analysewerkzeuge für eine nicht-adiabatische ab initio Molekulardynamik auf ein Chromophor/Aminosäure System mit etwa 400 Atomen anzuwenden. In diesem QM/MM-BLUF-Modell, in dem das Riboflavin als QM-Teil mit B3LYP/TZVP in einem Punktladungsfeld modelliert wird und die umgebenden Aminosäuren als MM-Anteil mit AMBER modelliert werden, ergeben sich kaum Unterschiede zur Dynamik in der Gasphase [RF(g)]. Es werden folgende Gemeinsamkeiten beobachtet: die „essential dynamics“ zeigt die gleichen Schwingungen und die Zeit für die IVR beträgt auch hier etwa 80 fs. Neben diesen Gemeinsamkeiten wird beobachtet, dass das stimulierte Emissionsspektrum energetisch zwischen demjenigen von RF(g) (vergl. Abb. 5.1) und dem des RF·4H₂O-Modells (vergl. Abb. 5.6) liegt.

7.2 Ausblick

Zwar bietet diese Arbeit mikroskopische Einblicke in Details der Schwingungsdynamik der Flavine nach Photoanregung, dennoch kann sie in mehreren Richtungen erweitert werden:

- (i) Das dargestellte Solvationsproblem könnte man durch ein kürzlich eingeführtes „PCM-Korrekturschema“ näherungsweise untersuchen, bei dem die Anregungsenergie durch Solvationsorientierungsenergie korrigiert wird¹²⁴.
- (ii) Für das hier verwendete Modell sollte ein Modell zur Berechnung der konischen Kreuzungen und Kopplungen zwischen Grund- und angeregten Zuständen verwendet oder es sollten gar Methoden wie CASSCF oder MRCI verwendet werden. Letztere werden rechentechnisch sehr aufwändig sein, würden aber helfen, Relaxationsprozesse zu längeren Zeiten hin als die hier betrachteten zu beobachten.
- (iii) Weiterhin könnte man eine etwas systematischere Erweiterung der Dynamik dahingehend vornehmen, als dass man ein QM/MM(MD)-Setup zunächst für ein Bulk-Lösungsmittel erstellt und dann anschließend für ein erweitertes BLUF-Modell. Auf diese Weise können die Lösungsmittelleffekte viel direkter miteinbezogen werden. Es wurde hier zwar bereits ein BLUF-Modell vorgestellt, aber eine systematischere Untersuchung, ob es ausreichend ist nur Riboflavin in das QM-System zu nehmen, steht noch aus. Dies kann auch den Weg für die Beschreibung der Schwingungskühlung (Dämpfung) öffnen, der hier völlig vernachlässigt wurde.
- (iv) Das vibronische Spektrum des BLUF-Modells sollte mit einer der QM/MM-Methode berechnet werden, mit welcher man sowohl festgehaltene Atome als auch die elektrostatischen Wechselwirkungen berücksichtigen kann.
- (v) Die Photoaktivierung von BLUF geht einher mit einer 10 nm Verschiebung des Absorptionsspektrums¹⁵⁹. Dadurch können die dunkle und die helle Konfiguration von BLUF unterschieden werden. In diesem Zusammenhang wäre es interessant zu sehen, ob diese Verschiebung auch im vibronischen Spektrum auftritt. Es wird beobachtet, dass sich nach der Anregung das H-Brückennetzwerk um das Flavin ändert.
- (vi) Wie erwähnt soll nach der Photoanregung der BLUF-Domäne eine Rotation eines flavinnahen Glutamins stattfinden¹⁴⁴. Dazu könnte eine Langzeitsdynamik (ps) nützliche Informationen liefern. Eine solche Dynamik wäre ohne weitere Näherungen mit der derzeitigen Rechentechnik nicht in vernünftiger Zeit durchführbar.

Die Diskussion zum BLUF-Modell hat gezeigt, dass besonders die Anregungsenergie sehr stark vom verwendeten Modell abhängt. Hier sollte eine systematische Analyse erfolgen, welches Modell am besten geeignet ist, das BLUF-System zu beschreiben. Hierzu stellen sich folgende Fragen:

- (a) Reicht es aus, nur das Flavin in das QM-System zu nehmen, oder müssen zusätzlich auch Aminosäuren in das QM-System einbezogen werden, siehe Ref. 17,156?
- (b) Wieviel Einfluss haben die elektrostatische Wechselwirkungen der Aminosäurenumgebung auf das elektronische Anregungsspektrum?
- (c) Es sollte die thermische Bewegung der Aminosäuren, Temperatureffekte und eine polarisierbare Umgebung in das Modell einbezogen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] M. A. van der Horst und K. J. Hellingwerf, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**(1), 13–20.
- [2] W. D. Hoff, K.-H. Jung und J. L. Spudich, *Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, 1997, **26**(1), 223–258.
- [3] P. H. Quail, *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. B: Biological Sciences*, 1998, **353**(1374), 1399–1403.
- [4] R. Kort, W. D. Hoff, M. van West, A. R. Kroon, S. M. Hoffer, K. H. Vlieg, W. Crielaand, J. J. V. Beeumen und K. J. Hellingwerf, *EMBO J.*, 1996, **15**, 3209.
- [5] E. Huala, P. W. Oeller, E. Liscum, I.-S. Han, E. Larsen und W. R. Briggs, *Science*, 1997, **278**(5346), 2120–2123.
- [6] T. E. Swartz, S. B. Corchnoy, J. M. Christie, J. W. Lewis, I. Szundi, W. R. Briggs und R. A. Bogomolni, *J. Biol. Chem.*, 2001, **276**(39), 36493–36500.
- [7] M. Ahmad und A. R. Cashmore, *Nature*, 1993, **366**, 162–166.
- [8] M. Gomelsky und G. Klug, *Trends in Biochemical Sciences*, 2002, **27**(10), 497–500.
- [9] A. Losi, *Photochem. Photobiol.*, 2007, **83**(6), 1283–1300.
- [10] K. J. Hellingwerf, *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, 2000, **54**(2–3), 94–102.
- [11] K. Zenichowski, M. Gothe und P. Saalfrank, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2007, **190**, 290–300.
- [12] T. Kottke, J. Heberle, D. Hehn, B. Dick und P. Hegemann, *Biophys. J.*, 2003, **84**(2), 1192–1201.
- [13] M. Unno, R. Sano, S. Masuda, T. Ono und S. Yamauchi, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 12620–12626.
- [14] C. Bonetti, T. Mathes, I. H. van Stokkum, K. M. Mullen, M.-L. Groot, R. van Grondelle, P. Hegemann und J. T. Kennis, *Biophys. J.*, 2008, **95**, 4790–4802.

- [15] M. Gauden, J. S. Grinstead, W. Laan, I. H. M. van Stokkum, M. Avila-Perez, K. C. Toh, R. Boelens, R. Kaptein, R. van Grondelle, K. J. Hellingwerf und J. T. M. Kennis, *Biochemistry*, 2007, **46**(25), 7405–7415.
- [16] J. T. Kennis und M.-L. Groot, *Curr. Opinion Struct. Biol.*, 2007, **17**, 623–630.
- [17] J. Götze und P. Saalfrank, *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, 2009, **94**(2), 87–95.
- [18] H. Yuan, S. Anderson, S. Masuda, V. Dragnea, K. Moffat und C. Bauer, *Biochemistry*, 2006, **45**(42), 12687–12694.
- [19] M. M. N. Wolf, C. Schumann, R. Gross, T. Domratheva und R. Diller, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**(42), 13424–13432.
- [20] M. M. N. Wolf, H. Zimmermann, R. Diller und T. Domratheva, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**(23), 7621–7628.
- [21] A. Weigel, A. L. Dobryakov, M. Veiga und J. L. P. Lustres, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**(47), 12054–12065.
- [22] A. Weigel, A. Dobryakov, B. Klaumünzer, M. Sajadi, P. Saalfrank und N. P. Ernsting, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**(13), 3656–3680.
- [23] A. Weigel *Femtosecond stimulated resonance Raman spectroscopy - towards mapping the primary steps in biological photoreceptors*, Disstertation, Humboldt Universität zu Berlin, 2010.
- [24] TURBOMOLE V6.3, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>, 2011.
- [25] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, M. J. J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski und D. J. Fox, Gaussian 09 Revision A.02, 2009.
- [26] M. Born und R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 1927, **84**, 457–484.
- [27] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1928, **24**, 89–110.
- [28] V. Fock, *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.*, 1930, **61**(1–2), 126–148.

- [29] A. Schäfer, C. Huber und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**(8), 5829–5835.
- [30] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864–B871.
- [31] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133–A1138.
- [32] M. E. Casida, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2009, **914**(1–3), 3–18.
- [33] R. G. Parr und Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1995.
- [34] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- [35] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(7), 5648–5652.
- [36] J. Neugebauer, *Phys. Rep.*, 2010, **489**(1–3), 1–87.
- [37] M. Casida und M. Huix-Rotlant, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2012, **63**(1), 14.1–37.
- [38] A. Dreuw, *Chem. Phys. Chem*, 2006, **7**(11), 2259–2274.
- [39] E. Runge und E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, 997–1000.
- [40] R. van Leeuwen, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**, 3863–3866.
- [41] R. van Leeuwen, *Inte. J. Mod. Phys. B*, 2001, **15**(14), 1969–2023.
- [42] M. Casida, *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, World Scientific, Singapore, 1995.
- [43] F. Furche und D. Rappoport, in *Computational Photochemistry vol. 16 of Theoretical and Computational Chemistry*, ed. M. Olivucci, Elsevier, 2005; Kapitel III.
- [44] D. Foerster, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**(7), 073106.
- [45] C. Jamorski, M. E. Casida und D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**(13), 5134–5147.
- [46] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **264**(6), 573–578.
- [47] R. Bauernschmitt und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**(4–5), 454–464.
- [48] A. Dreuw, J. L. Weisman und M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**(6), 2943–2946.
- [49] S. Mertuš, E. Scrocco und J. Tomasi, *Chem. Phys.*, 1981, **55**, 117–129.
- [50] J. Tomasi, B. Mennucci und R. Cammi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**(8), 2999–3094.

- [51] E. Cancès, B. Mennucci und J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**(8), 3032–3041.
- [52] B. Mennucci, E. Cancès und J. Tomasi, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**(49), 10506–10517.
- [53] J. Tomasi, B. Mennucci und E. Cancès, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 1999, **464**(1–3), 211–226.
- [54] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind und B. A. Hess, *J. Comp. Chem.*, 2002, **23**(9), 895–910.
- [55] F. Santoro, R. Improta, A. Lami, J. Bloino und V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**(8), 084509.
- [56] E. U. Condon, *Phys. Rev.*, 1928, **32**(6), 858–872.
- [57] G. Herzberg und E. Teller, *Z. Phys. Chem. (Leipz.)*, 1933, **21**.
- [58] G. Orlandi und W. Siebrand, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**(10), 4513–4523.
- [59] F. Duschinsky, *Acta Physiochimica U.R.S.S.*, 1937, **7**, 551–566.
- [60] M. Dierksen und S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**(8), 3544–3554.
- [61] M. Dierksen *Calculations of the vibronic structure of electronic spectra for large molecules*, Disstertation, Universität Münster, 2006.
- [62] E. V. Doktorov, I. A. Malkin und V. I. Man'ko, *J. Mol. Spec.*, 1977, **64**(2), 302–326.
- [63] A. Hazra und M. Nooijen, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2003, **95**(4–5), 643–657.
- [64] F. Santoro, R. Improta, A. Lami, J. Bloino und V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**(16), 169903.
- [65] F. Santoro, A. Lami, R. Improta, J. Bloino und V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**(22), 224311.
- [66] H.-C. Jankowiak, J. L. Stuber und R. Berger, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**(23), 234101.
- [67] T. Petrenko und F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**(16), 164319.
- [68] E. J. Heller, *Acc. Chem. Res.*, 1982, **14**, 368–375.
- [69] D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective*, Palgrave Macmillan, 2007.
- [70] Y. J. Yan und S. Mukamel, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**(10), 5908–5923.
- [71] D. J. Tannor und E. J. Heller, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**(1), 202–218.

- [72] J. Tatchen und E. Pollak, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**(16), 164303.
- [73] B. Ruščić, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**(7), 3776–3784.
- [74] R. Ianconescu und E. Pollak, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**(39), 7778–7784.
- [75] J. P. Bergsma, P. H. Berens, K. R. Wilson, D. R. Fredkin und E. J. Heller, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(3), 612–619.
- [76] S. Mukamel, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**(1), 173–181.
- [77] P. H. Berens und K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**(9), 4872–4882.
- [78] M. Barbatti, A. J. A. Aquino und H. Lischka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 4959–4967.
- [79] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [80] V. Bonačić-Koutecký und R. Mitrić, *Chem. Rev.*, 2005, **105**(1), 11–66.
- [81] R. C. Hilborn, *American Journal of Physics*, 1982, **50**(11), 982–986.
- [82] H. A. Kramers und W. Heisenberg, *Zeit. f. Phys.*, 1925, **31**, 681–708.
- [83] P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 1927, **114**(767), 243–265.
- [84] S. K. Kim, J. Guo, J. S. Baskin und A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(22), 9202–9205.
- [85] O. V. Prezhdo und V. V. Kisil, *Phys. Rev. A*, 1997, **56**, 162–175.
- [86] J. C. Tully, *Faraday Discuss.*, 1998, **110**, 407–419.
- [87] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**(2), 1061–1071.
- [88] J. B. Delos, W. R. Thorson und S. K. Knudson, *Phys. Rev. A*, 1972, **6**, 709–720.
- [89] M. Santer, U. Manthe und G. Stock, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**(5), 2001–2012.
- [90] I. Burghardt und G. Parlant, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**(7), 3055–3058.
- [91] P. Pechukas, *Phys. Rev.*, 1969, **181**, 174–185.
- [92] J. Cao und G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**(7), 6168–6183.
- [93] M. Ben-Nun, J. Quenneville und T. J. Martínez, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**(22), 5161–5175.
- [94] S. Hammes-Schiffer und J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**(6), 4657–4667.

- [95] M. Barbatti, J. Pittner, M. Pederzoli, U. Werner, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký und H. Lischka, *Chem. Phys.*, 2010, **375**(1), 26–34.
- [96] J. Pittner, H. Lischka und M. Barbatti, *Chem. Phys.*, 2009, **356**(1–3), 147–152.
- [97] E. Tapavicza, I. Tavernelli und U. Rothlisberger, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**(2), 023001.
- [98] R. Send und F. Furche, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**(4), 044107.
- [99] I. Tavernelli, B. F. E. Curchod und U. Rothlisberger, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**(19), 196101–1–2.
- [100] I. Tavernelli, E. Tapavicza und U. Rothlisberger, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2009, **914**(1–3), 22–29.
- [101] S. Hayashi, E. Tajkhorshid und K. Schulten, *Biophys J.*, 2009, **96**(2), 403–416.
- [102] E. Fabiano, G. Groenhof und W. Thiel, *Chem. Phys.*, 2008, **351**(1?3), 111–116.
- [103] A. W. Jasper, S. N. Stechmann und D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**(13), 5424–5431.
- [104] C. Neiß *Quantenchemische und molekulardynamische Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus von Phototropin*, Disstertation, Universität Regensburg, 2003.
- [105] S. Salzmann, J. Tatchen und C. M. Marian, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2008, **198**(2–3), 221–231.
- [106] C. Neiß, P. Saalfrank, M. Parac und S. Grimme, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**(1), 140–147.
- [107] J. Hasegawa, S. Bureekaew und H. Nakatsuji, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2007, **189**(2–3), 205–210.
- [108] M. Abe, Y. Kyogoku, T. Kitagawa, K. Kawano, N. Ohishi, A. Takai-Suzuki und K. Yagi, *Spec. Acta A: Mol. Spec.*, 1986, **42**(9), 1059–1068.
- [109] T. Kitagawa, Y. Nishina, Y. Kyogoku, T. Yamano, N. Ohishi, A. Takai-Suzuki und K. Yagi, *Biochemistry*, 1979, **18**(9), 1804–1808.
- [110] S. Kikuchi, M. Unno, K. Zikihara, S. Tokutomi und S. Yamauchi, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**(9), 2913–2921.
- [111] B. Rieff, S. Bauer, G. Mathias und P. Tavan, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**(9), 2117–2123.
- [112] M. P. Andersson und P. Uvdal, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**(12), 2937–2941.

- [113] A. Klamt und G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1993, **2**(5), 799–805.
- [114] J. L. P. Lustres, *private Mitteilung*.
- [115] A. Haigney, A. Lukacs, R.-K. Zhao, A. L. Stelling, R. Brust, R.-R. Kim, M. Kondo, I. Clark, M. Towrie, G. M. Greetham, B. Illarionov, A. Bacher, W. Römisch-Margl, M. Fischer, S. R. Meech und P. J. Tonge, *Biochemistry*, 2011, **50**(8), 1321–1328.
- [116] B. Klaumünzer, D. Kröner und P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**(33), 10826–10834.
- [117] R. A. Copeland und T. G. Spiro, *J. Phys. Chem. A*, 1986, **90**, 6648–6654.
- [118] W. D. Bowman und T. G. Spiro, *Biochemistry*, 1981, **20**(11), 3313–3318.
- [119] I. Hazekawa, Y. Nishina, K. Sato, M. Shichiri, R. Miura und K. Shiga, *J. Biochem.*, 1997, **121**(6), 1147–1154.
- [120] T. Kitagawa, Y. Nishina, Y. Kyogoku, T. Yamano, N. Ohishi, A. Takai-Suzuki und K. Yagi, *Biochemistry*, 1979, **18**(9), 1804–1808.
- [121] T. Kitagawa, Y. Nishina, K. Shiga, H. Watari, Y. Matsumura und T. Yamano, *JACS*, 1979, **101**(12), 3376–3378.
- [122] J. Schmidt, P. Coudron, A. W. Thompson, K. L. Watters und J. T. McFarland, *Biochemistry*, 1983, **22**(1), 76–84.
- [123] P. Drössler, W. Holzer, A. Penzkofer und P. Hegemann, *Chem. Phys.*, 2002, **282**(3), 429–439.
- [124] S. Banerjee, D. Kröner und P. Saalfrank, *eingereicht*, 2012.
- [125] M. Spexard, D. Immeln, C. Thöing und T. Kottke, *Vibrational Spectroscopy*, 2011, **57**(2), 282–287.
- [126] B. Klaumünzer, R. Scholz und P. Saalfrank, *in Vorbereitung*, 2012.
- [127] S. Salzmann, V. Martinez-Junza, B. Zorn, S. Braslavsky, M. Mansurova, C. Marian und W. Gärtner, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 9365–9375.
- [128] P. Zirak, A. Penzkofer, T. Mathes und P. Hegemann, *Chem. Phys.*, 2009, **358**(1–2), 111–122.
- [129] T. Mathes *Photochemie und Signaltransduktion von Blaulichtrezeptorproteinen aus photosynthetisierenden Mikroorganismen*, Disstertation, Humboldt Universität zu Berlin, 2008.
- [130] B. Dick, *private communication*, 2009.
- [131] M. Sun, T. A. Moore und P.-S. Song, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**(5), 1730–1740.

- [132] M. Etinski, J. Tatchen und C. M. Marian, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**(15), 154105.
- [133] G. Orlandi und W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **15**(4), 465–468.
- [134] R. Improta, V. Barone und F. Santoro, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**(51), 14080–14082.
- [135] S. D. M. Islam, A. Penzkofer und P. Hegemann, *Chem. Phys.*, 2003, **291**(1), 97–114.
- [136] M. Barbatti, G. Granucci, M. Ruckebauer, F. Plasser, J. Pittner, M. Persico und H. Lischka, Newton-X: a package for newtonian dynamics close to the crossing seam, www.newtonx.org, 2011.
- [137] F. Plasser, Dynamics simulation of excited state intramolecular proton transfer, Masterarbeit, Universität Wien, 2009.
- [138] L. Kurtz, A. Hofmann und R. de Vivie-Riedle, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**(14), 6151–6159.
- [139] S. Hayward und B. L. de Groot, in *Molecular Modelling of Proteins*, Springer, 2008; Kapitel 5. Normal Modes and Essential Dynamics.
- [140] F. Cordova, L. J. Doriol, A. Ipatov, M. E. Casida, C. Filippi und A. Vela, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**(16), 164111.
- [141] M. Huix-Rotllant, B. Natarajan, A. Ipatov, C. Muhavini Wawire, T. Deutsch und M. E. Casida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 12811–12825.
- [142] S. Schreiner, U. Steiner und H. E. A. Kramer, *Photochem. Photobiol.*, 1975, **21**, 81–84.
- [143] P.-S. Song, *Photochem. Photobiol.*, 1968, **7**, 311–313.
- [144] T. Domratheva, B. L. Grigorenko, I. Schlichting und A. V. Nemukhin, *Biophys. J.*, 2008, **94**(10), 3872–3879.
- [145] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell und P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**(19), 5179–5197.
- [146] S. Anderson, V. Dragnea, S. Masuda, J. Ybe, K. Moffat und C. Bauer, *Biochemistry*, 2005, **44**(22), 7998–8005.
- [147] A. L. Stelling, K. L. Ronayne, J. Nappa, P. J. Tonge und S. R. Meech, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(50), 15556–15564.
- [148] M. Unno, S. Kikuchi und S. Masuda, *Biophys. J.*, 2010, **98**(9), 1949 – 1956.
- [149] S. Masuda, K. Hasegawa, A. Ishii und T. Ono, *Biochemistry*, 2004, **43**(18), 5304–5313.

-
- [150] K. Hasegawa, S. Masuda und T. Ono, *Plant and Cell Physiology*, 2005, **46**(1), 136–146.
- [151] B. Rieff, S. Bauer, G. Mathias und P. Tavan, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**(38), 11239–11253.
- [152] P. Macheroux, S. Ghisla, C. Sanner, H. Rüterjans und F. Müller, *BMC Biochemistry*, 2005, **6**(1), 26.
- [153] A. Boselli, L. Piubelli, G. Molla, S. Sacchi, M. S. Pilone, S. Ghisla und L. Pollegioni, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins & Proteomics*, 2004, **1702**(1), 19 – 32.
- [154] P. Z. Yousefabadi *Photodynamics of BLUF domain proteins: a new class the biological blue–light photoreceptors*, Disstertation, Universität Regensburg, 2007.
- [155] K. Sadeghian, M. Bocola und M. Schütz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(37), 12501–12513.
- [156] J. P. Götze, C. Greco, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký und P. Saalfrank, *J. Comp. Chem.*, 2012.
- [157] M. Ruckenbauer, M. Barbatti, T. Müller und H. Lischka, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**(25), 6757–6765.
- [158] P. Ren und J. W. Ponder, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(24), 5933–5947.
- [159] W. Laan, M. A. van der Horst, I. H. Van Stokkum und K. J. Hellingwerf, *Photochem. Photobiol.*, 2003, **78**(3), 290–297.

Anhang A

Dynamikgleichungen

A.1 Herleitung der Gleichung (2.12)

Zur Ableitung von Gl. (2.12) gehen wir von Gl. (2.1) aus, verwenden Gl. (2.2) für den Hamiltonoperator des Moleküls und Gl. (2.4) als Ansatz für die Wellenfunktion. So ergibt sich

$$i \frac{d}{dt} \sum_j \kappa_j \psi_j = \sum_j ((\hat{H}_e + V_{KK}) \kappa_j \psi_j + \hat{T}_K \kappa_j \psi_j)$$

mit dem kinetischen Energieoperator der Kerne, siehe Gl. (2.3). Somit:

$$i \frac{d}{dt} \sum_j \kappa_j \psi_j = \sum_j (\hat{H}_e + V_{KK}) \kappa_j \psi_j - \sum_j \frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A \nabla_A \kappa_j \psi_j,$$

und so:

$$i \frac{d}{dt} \sum_j \kappa_j \psi_j = \sum_j (\hat{H}_e + V_{KK}) \kappa_j \psi_j - \sum_j \frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} (\kappa_j \nabla_A^2 \psi_j + \psi_j \nabla_A^2 \kappa_j + 2 \nabla_A \kappa_j \nabla_A \psi_j)$$

Anschließend wird von links mit ψ_k^* multipliziert und über die Elektronenkoordinate \underline{r} integriert. Aus der Orthogonalität der elektronischen Wellenfunktionen folgt:

$$i \frac{d}{dt} \kappa_k = \sum_j \kappa_j \langle \psi_k | (\hat{H}_e + V_{KK}) | \psi_j \rangle_{\underline{r}} - \sum_j \frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} (\kappa_j \langle \psi_k | \nabla_A^2 \psi_j \rangle_{\underline{r}} + \delta_{jk} \nabla_A^2 \kappa_j + 2 \langle \psi_k | \nabla_A \psi_j \rangle_{\underline{r}} \nabla_A \kappa_j)$$

Einfaches Umformen führt zu:

$$i \frac{d}{dt} \kappa_k = - \frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \kappa_k + \sum_j \left(\langle \psi_k | \hat{H}_e + V_{KK} | \psi_j \rangle_{\underline{r}} - \frac{1}{2} \langle \psi_k | \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \psi_j \rangle_{\underline{r}} - \sum_A \langle \psi_k | \nabla_A \psi_j \rangle_{\underline{r}} \frac{\nabla_A}{M_A} \right) \kappa_j.$$

Mit den Definitionen in $\underline{\nabla}_M^2 \equiv \sum_A^{N_A} \frac{\underline{\nabla}_A^2}{M_A}$, $H_{kj}(\underline{R}) \equiv \langle \psi_k | \hat{H}_e + V_{KK} | \psi_j \rangle_{\underline{r}}$ und $G_{kj}(\underline{R}) \equiv \langle \psi_k | \underline{\nabla}_M^2 | \psi_j \rangle_{\underline{r}}$ (Gl. (2.7) – Gl. (2.9)) ergibt sich:

$$i \frac{d}{dt} \kappa_k = - \frac{1}{2} \underline{\nabla}_M^2 \kappa_k + \sum_j^{N_s} \left(H_{kj}(\underline{R}) - \frac{1}{2} G_{kj} - \sum_A^{N_K} \langle \psi_k | \underline{\nabla}_A \psi_j \rangle_{\underline{r}} \frac{\underline{\nabla}_A}{M_A} \right) \kappa_j$$

Mit den Definitionen in Gl. (2.10) und Gl. (2.11) ergibt sich unmittelbar Gl. (2.12).

A.2 Herleitung der Gleichung (2.79)

Im klassischen Ansatz ist die Geschwindigkeit die Ableitung der Kernkoordinaten nach der Zeit:

$$\underline{v} = \frac{d\underline{R}}{dt}$$

Somit können wir $\underline{E}_{kj}\underline{v}$ auch schreiben als:

$$\begin{aligned} \underline{E}_{kj}\hat{v} &= \langle \psi_k | \frac{d}{d\underline{R}} \psi_j \rangle_{\underline{r}} \frac{d\underline{R}}{dt} \\ &= \langle \psi_k | \frac{d}{d\underline{R}} \frac{d\underline{R}}{dt} \psi_j \rangle_{\underline{r}} \end{aligned}$$

womit nach der Kettenregel

$$\underline{E}_{kj}\hat{v} = \langle \psi_k | \frac{\partial}{\partial t} \psi_j \rangle_{\underline{r}} \equiv \sigma_{kj}$$

folgt.

Anhang B

Autokorrelationsfunktion im IMDHOFAD-Modell

Für die Zeitentwicklung der Grundzustandsmoden, gegeben als $\underline{a}_0(t)$ und $\underline{b}_0(t)$ und diejenigen im angeregten Zustand, gegeben als $\underline{a}_n(t)$ und $\underline{b}_n(t)$, ergeben sich diagonale $((3N_K - 6) \times (3N_K - 6))$ Matrizen. Deren Elemente werden durch folgende Beziehungen gegeben^{70,72,74}:

$$\begin{aligned} a_{0,ii}(t, \beta) &= \frac{\omega_{0,i}}{\sin(\omega_{0,i}(t + i\beta))} \\ b_{0,ii}(t, \beta) &= \frac{\omega_{0,i}}{\tan(\omega_{0,i}(t + i\beta))} \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

$$\begin{aligned} a_{n,ii}(t) &= \frac{\omega_{n,i}}{\sin(\omega_{n,i}(t))} \\ b_{n,ii}(t) &= \frac{\omega_{n,i}}{\tan(\omega_{n,i}(t))} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Daraus werden nun weitere $(3N_K - 6) \times (3N_K - 6)$ Matrizen gebildet:

$$\underline{\underline{A}}(t, \beta) = \underline{\underline{a}}_0(t, \beta) + \underline{\underline{D}}^T \underline{\underline{a}}_n(t) \underline{\underline{D}}, \quad (\text{B.3})$$

$$\underline{\underline{B}}(t, \beta) = \underline{\underline{b}}_0(t, \beta) + \underline{\underline{D}}^T \underline{\underline{b}}_n(t) \underline{\underline{D}}, \quad (\text{B.4})$$

$$\underline{\underline{G}}(t, \beta) = \underline{\underline{b}}_0(t, \beta) - \underline{\underline{a}}_0(t, \beta), \quad (\text{B.5})$$

$$\underline{\underline{E}}(t) = \underline{\underline{b}}_n(t) - \underline{\underline{a}}_n(t), \quad (\text{B.6})$$

und mit $\beta = 1/(k_B T)$, k_B ist die Boltzmann-Konstante. Nach den Literaturstellen 70,74 und 72 ergibt sich für die Autokorrelationsfunktion im IMDHOFAD-Modell:

$$\tilde{C}(t) = \sqrt{\frac{\det(\underline{\underline{a}}_0)\det(\underline{\underline{a}}_n)}{\det(\underline{\underline{B}})\det(\underline{\underline{B}} - \underline{\underline{A}}\underline{\underline{B}}^{-1}\underline{\underline{A}})}} \times \exp \left\{ i \left[\underline{\underline{d}}^T \underline{\underline{E}} \underline{\underline{S}} (\underline{\underline{B}} - \underline{\underline{A}})^{-1} \underline{\underline{G}} \underline{\underline{S}}^T \underline{\underline{d}} \right] \right\} \quad (\text{B.7})$$

DANHANG B. AUTOKORRELATIONSFUNKTION IM IMDHOFAD-MODELL

Anhang C

Isotopensubstitution

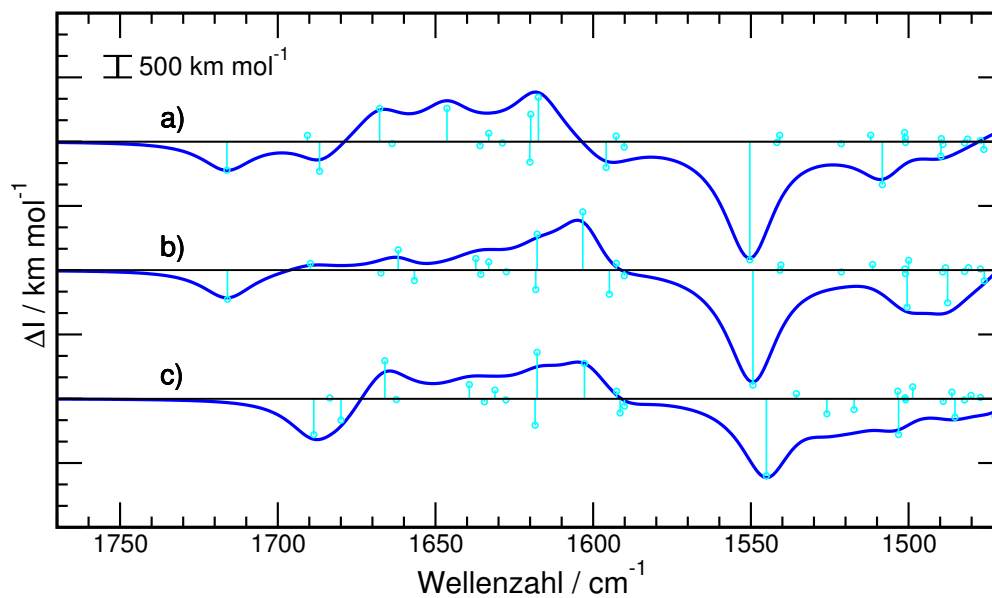


Abbildung C.1: Berechnetes Differenzspektrum zwischen dem angeregten Zustand (S_1) und dem Grundzustand (S_0) für a) das unsubstituierte sowie für b) $2\text{-}^{13}\text{C}$ - und c) $4,10\text{-}^{13}\text{C}$ -substituiertes Riboflavin in Wasser. Die Spektren wurden mit einer Lorentz-Funktion mit $\gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ verbreitert. Die Kreise zeigen die Maxima jeder einzelnen Normalschwingung.

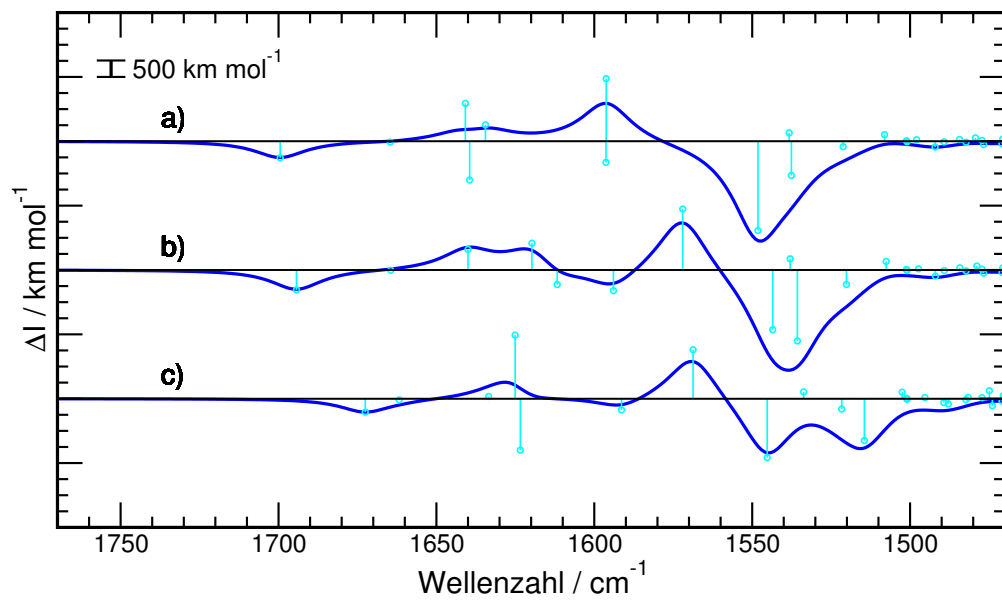


Abbildung C.2: Berechnetes Differenzspektrum zwischen dem angeregten Zustand (S_1) und dem Grundzustand (S_0) für a) das unsubstituierte sowie für b) 2- ^{13}C - und c) 4,10a- ^{13}C -substituiertes Riboflavin in schwerem Wasser. Die Spektren wurden mit einer Lorentz-Funktion mit $\gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ verbreitert. Die Kreise zeigen die Maxima jeder einzelnen Normalschwingung.

C.2 RF in der Gasphase und in DMSO

a) Gasphase	b) DMSO (PCM)	c) Exp. DMSO	d) Zuordnungen
1781(-1;-44)	1735 (-3;-30)	1711 (-1;-40)	C ₄ -O ₄ -Str.
1761 (-42;+1)	1693 (-40; -14)	1676 (-47 ; -5)	C ₂ -O ₂ -Str.
1615(-1;-7)	1597 (-1;-4)	1584 (0;-4)	C _{4a} -N ₅ -Str., C _{4a} -C _{10a} -Str., C _{5a} -C _{9a} -Str. , C ₇ -C ₈ -Str.
1572(0;-7)	1553(-2;-3)	1547 (0;-5)	C _{10a} -N ₁ -Str., N ₁₀ -C _{10a} -Str., C ₇ -C ₈ -Str., C _{5a} -C _{9a} -Str., N ₃ -H (Biege.)
1525	1520	1511(0;-18)	C ₇ -C ₈ -Str., N ₅ -C _{5a} -Str.
1561 (0;-21)	1537(-1;-17)	1511(0;-18)	C ₉ -C _{9a} -Str., N ₅ -C _{5a} -Str., N ₁₀ -C _{10a} -Str., HCH (CH ₃) Biege.

Tabelle C.1: Berechnete und experimentelle Schwingungsfrequenzen des Grundzustands in cm⁻¹ für Gasphasen- [RF(g)] und das DMSO-Modell. In Klammern sind die Verschiebungen durch 2-¹³C- und der 4,10a-¹³C-Substitution gegeben.

a)	b)	c)	d)	e)
Mikrosolvatation +PCM (H ₂ O/D ₂ O)	BLUF-Modell H ₂ O/D ₂ O	Exp. H ₂ O/D ₂ O	Exp. BLUF dunkel	Zuordnung
1716(0;-36)/1700(-6;-27)	1738/1732(-2;-36)	1706 (-3;-)/1699 (-2;-36)	1695 (-1;-15)	C ₄ -O ₄ -Str.
1686(-30;2)/1639(-28;-16)	1689/1672(-35;-10) 1623(-4;-1)	1663(-38;-)/1648 (-48;-18)	1650(-10/-42;-5)	C ₂ -O ₂ -Str. C ₇ -C ₈ -Str., C ₉ -N _{9a} -Str., (bei C ₂ -Sub: C ₂ -O ₂ -Str.)
1597(-2;-5)/1596(-2;-5)	1584/1569(-1;-7)	1581(0;-)/1575 (0;-5)	1580 (-5;-10)	C _{4a} -N ₅ -Str., C _{4a} -C _{10a} - Str., C _{5a} -C _{9a} -Str., C ₇ -C ₈ -Str.
1550(-1;-5)/1548(-5;-3)	1562/1547(-1;-15)	1547(0;-)/1547(0;-)	1547	C _{10a} -N ₁ -Str., N ₁₀ -C _{10a} - Str., C ₇ -C ₈ -Str., C _{5a} -C _{9a} -Str., N ₃ -H (Biege.)
1542(-1;3)/1537(-1;-23)	1523/1507(0;-12)	1506(-;-)/-	1500	N ₁ -C _{10a} -Str., N ₅ -C _{5a} - Str.
1522(-1;4)/1521(-1;1)	1518/1471(-1;4)	1506(-;-)/-	1500	C ₉ -C _{9a} -Str., N ₅ -C _{5a} - Str., N ₁₀ -C _{10a} -Str., HCH (CH ₃) Biege.

Tabelle C.2: Berechnete und experimentelle Schwingungsfrequenzen des Grundzustands in cm⁻¹ für das Mikrosolvations- (RF-4H₂O) und das BLUF-Modell. In Klammern sind die Verschiebungen der 2-¹³C- und der 4,10a-¹³C-Substitution gegeben.

a) Gasphase	b) DMSO (PCM)	c) Mikrosolvatation +PCM (H ₂ O/D ₂ O)	d) BLUF-Modell H ₂ O/D ₂ O	e) Exp. DMSO D ₂ O	f) Exp. BLUF	g) Zuordnungen*
1738 (0; -42)	1673 (-3; -39)	1691(-1;-7)/1641(-1;-16)	1659/1652 (-5;-27)	1652 (-1 ; -44)	1630 (-5;-5)	C ₄ -O ₄ -Str. , N ₃ -H (wag)
1672 (-37;-1)	1658 (-46; 2)	1668(-6;-2)/1634(-14;-1)	1628/1608(-26;-8)	1642 (-44; -5)	1608 (-25;-8/-28)	C ₂ -O ₂ -Str. , N ₃ -H (wag) C ₄ -O ₄ /C ₂ -O ₂ -Str. in ph C ₄ -O ₄ /C ₂ -O ₂ -Str. in ph (Str.onger) C ₄ -O ₄ /C ₂ -O ₂ -Str. out of ph C ₆ -C ₇ -Str. , C ₈ -C ₉ - Str.
		1646(-9;-7)/-(-;-)				
		1620(-17;-17)/-(-;-)				
1610 (-1; -2)	1621 (10; -7)	1633(0;-2)/-(-;1633)	1591/1560(-7;20/-29)	1571 (-1;-3)	1565 (-0;-20)	
1531 (0; -2)	1533 (0;-3)	1541(-1;-5)/1538(0;-4)	1536/1506 (1;-12)	1546 (-4;-44)		C ₆ -H, C ₉ -H, C _{10a} ^a - C _{4a} ^a -Str. , C _{5a} ^a -N ₅ -Str.

Tabelle C.3: Schwingungsfrequenzen des angeregten Zustandes in cm⁻¹ für alle untersuchten Modelle und des Experiments in DMSO²⁰. In Klammern sind die Verschiebungen für die 2-¹³C- und für die 4,10a¹³C Substitution gegeben. Für die Mikrosolvatationsmodell (RF·H₂O) sind die Zuordnungen komplizierter: alle Normalmoden der Carbonyl/Str.eckschwingungen sind an Wasserbiegeschwingungen gekoppelt in H₂O- and zu C₆-C₇-Str., C₈-C₉-Str. in der D₂O-Umgebung.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die Arbeit bisher an keiner anderen Hochschule eingereicht worden ist sowie selbständig und ausschließlich mit den angegebenen Mitteln angefertigt wurde.

Potsdam im August 2012