

Optimierung und Analyse von molekularen Schaltern in komplexen Umgebungen: thermische Stabilität, Auslesbarkeit und Schaltbarkeit

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
›doctor rerum naturalium‹ (Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Theoretische Chemie

vorgelegt von

Clemens Rietze

an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam



Potsdam, März 2020

Diese Arbeit ist zwischen August 2015 und Oktober 2019 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Saalfrank am Institut für Chemie der Universität Potsdam entstanden.
Potsdam, März 2020

Erstgutachter: Prof. Dr. Peter Saalfrank
Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Dreuw
Drittgutachter: Prof. Dr. Petra Tegeder

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
<https://doi.org/10.25932/publishup-45959>
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-459594>

“Experience is simply the name we give our mistakes.”

Oscar Wilde

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Methodik	15
2.1	Elektronische Schrödingergleichung und deren Näherungslösungen	15
2.1.1	Grundlagen	15
2.1.2	Wellenfunktionstheorie	16
2.1.2.1	Hartree-Fock	16
2.1.2.2	Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung	18
2.1.3	Zeitunabhängige Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie	20
2.1.3.1	Grundlagen	20
2.1.3.2	Hybrid-Funktional B3LYP	22
2.1.3.3	Dispersionskorrekturen	22
2.1.4	Zeitabhängige Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie	23
2.1.4.1	<i>Linear response</i> TDDFT	23
2.1.4.2	Absorptionsspektren	24
2.2	Thermodynamik und Kinetik	25
2.2.1	Grundlagen	25
2.2.2	Kinetik und Thermodynamik von Isomerisierungsreaktionen	26
2.2.3	Normalmodenanalyse und thermodynamische Größen	28
2.3	Moleküle in äußeren Feldern	30
2.3.1	Lineare und nichtlineare Antwort: Grundlagen	30
2.3.1.1	Zeitabhängige Felder: Dynamische (Hyper-)Polarisierbarkeiten	31
2.3.2	Praktische Bestimmung der statischen und dynamischen Hyperpol- arisierbarkeiten	32
2.3.3	Skalierungsmethode von Champagne <i>et al.</i>	34
2.3.4	Vereinfachte, aus Hyperpolarisierbarkeiten abgeleitete Kenngrößen . . .	34
2.4	Nicht-adiabatische Dynamik	35
2.4.1	Grundlagen	35

2.4.2	Die AM1-Methode	39
2.4.2.1	Die FOMO-CI-Methode	40
2.5	Verwendete Programme	41
3	Über die thermische Isomerisierung in MOFs	43
3.1	Experimente	43
3.2	Molekulare Modelle	45
3.2.1	Uneingeschränktes AzoBiPyB Modell	46
3.2.2	Eingeschränkte AzoBiPyB Modelle und weitere Tests	51
3.3	Kapitelzusammenfassung	53
4	Schalten von nichtlinearen optischen Eigenschaften durch Isomerisierung von Fulgimiden	55
4.1	Motivation und Experiment	55
4.2	Untersuchte Modelle und verwendete Methoden	56
4.3	Ausrichtung der Fulgimide und experimenteller NLO-Kontrast	58
4.4	Berechnete NLO-Eigenschaften	60
4.4.1	Hyperpolarisierbarkeiten und daraus abgeleitete Größen	60
4.4.2	Vorsortieren der Fulgimide mittels TDDFT	65
4.4.3	Abschließende Fehlerbetrachtung	66
4.5	Kapitelzusammenfassung	66
5	Dynamik der lichtinduzierten E → Z Isomerisierung von Azobenzol	69
5.1	Motivation und Methodik	69
5.2	Untersuchte Systeme	71
5.3	Langevinsche Molekulardynamik	74
5.3.1	Methodik	74
5.3.2	Strukturinformation der thermischen Ensembles	75
5.3.3	Vertikale Anregungsspektren	76
5.3.4	Selektieren angeregter Zustände aus den thermischen Struktur-Ensembles	81
5.4	Nicht-adiabatische Dynamik	83
5.4.1	Nicht-adiabatische Trajektorien	83
5.4.2	Populationsanalyse der $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Zustände: Berechnung von Lebensdauern	85
5.4.3	Quantenausbeuten, Lebensdauern und Energielücken der $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Zustände	88
5.4.4	Rückisomerisierungen	96

5.5 Kapitelzusammenfassung	97
Zusammenfassung	101
Anhang	105
A Thermodynamische Eigenschaften der Fulgimide	105
B Hyperpolarisierbarkeitstabellen	106
B.1 3-IF-Al	106
B.2 2-IF-Al	108
B.3 2-IF-Sp-Al	110
B.4 3-IF-Al-A	112
B.5 3-IF-Al-B	114
C TDDFT-Spektren der Fulgimide	116
Publikationen in dieser Arbeit	119
Weitere Publikation	119
Abkürzungsverzeichnis	121
Literaturverzeichnis	123

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Molekulare Schalter sind Moleküle, die zwischen zwei oder mehr Zuständen reversibel und selektiv umgewandelt werden können. Typische Beispiele sind Azobenzole, Fulgimide, Diarylethene, Spiropyran, Stilbene oder auch deren Derivate, wie Hemistilbene [1]. Die beiden erstgenannten werden im Rahmen dieser Arbeit eingehender untersucht. Die Schalter finden Anwendung als Energie- und Datenspeicher, zur Bildspeicherung [2], in reaktionsfähigen Oberflächen [3], in der DNA [4], ermöglichen den Sehvorgang im Auge durch *cis* → *trans* Isomerisierung des Retinals [5–7] und spielen in reversiblen Konformationsänderungen von Makromolekülen eine Rolle [8, 9]. Es zeigte sich ebenfalls, dass Azobenzol-enthaltende Systeme zur Adsorption an Glasoberflächen eingesetzt werden können, wobei durch lichtinduzierte Krümmung die Adsorption wieder gelöst werden kann [10]. Darüber hinaus stellen die molekularen Schalter die Grundlage für molekulare Maschinen dar. 2016 wurde der Nobelpreis für Synthese und Design von molekularen Maschinen an Ben Feringa [11], Jean-Pierre Sauvage [12] und Fraser Stoddart [13] verliehen [14].

Für die erfolgreiche Anwendung der molekularen Schalter ist ein fundiertes Verständnis über deren Eigenschaften, Mechanismen und Einflussfaktoren, wie Effekte in komplexen Umgebungen, essentiell. Diese werden im Folgenden am Beispiel des Azobenzols gezeigt. Azobenzol (AB) ist der am weitesten verbreitete molekulare Schalter. Dieser kann als thermodynamisch stabiles *trans*- bzw. E-Azobenzol oder als metastabiles *cis*- bzw. Z-Azobenzol auftreten. Der Übergang von *trans*- zu *cis*-AB erfolgt dabei lichtinduziert, während die Rückisomerisierung auch thermisch erfolgen kann. Die beiden Isomere unterscheiden sich z.B. durch die Symmetriegruppe, der molekularen Länge und des Dipolmoments. In Abb. 1.1 sind das *trans*- und *cis*-Azobenzol und deren Eigenschaften aufgezeigt, welche mit B3LYP/6-31G* berechnet wurden. Das *trans*-Azobenzol ist ein planares Molekül mit der Punktgruppe C_{2h} , während das nichtplanare *cis*-Molekül die niedrigere C_2 Symmetrie besitzt [15]. Weitere Unterscheidungsmerkmale sind, dass *trans*-Azobenzol eine molekulare Länge (zwischen Kern – Kern gemessen) von 11.2 Å aufweist, aber kein permanentes Dipolmoment besitzt, während *cis*-AB ein gestauchtes Molekül mit einer Länge von 8.0 Å ist, mit einem permanenten Dipolmoment von 3.2 D. Das *trans*-AB kann im substituierten Fall jedoch ebenfalls ein permanentes Dipolmoment aufweisen [16]. Die Änderung des Dipolmoments und der Geometrie trägt entscheidend

1 Einleitung

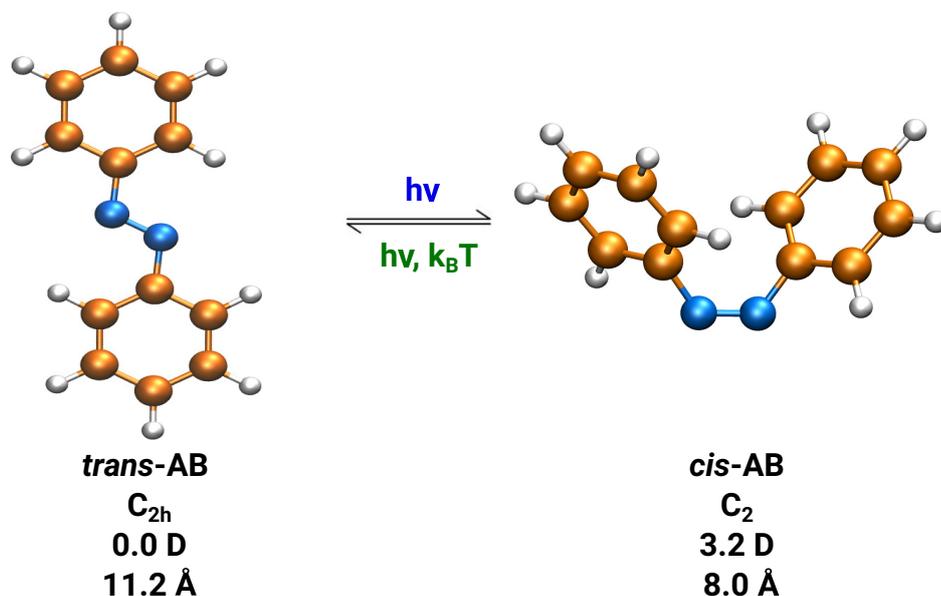


Abbildung 1.1: Struktur von *trans*- (bzw. E) und *cis*- (bzw. Z) AB und deren Eigenschaften (Symmetriegruppe, Dipolmoment in Debye und molekulare Länge (zwischen Kern - Kern gemessen) in Å) berechnet mit B3LYP/6-31G*. Die Stickstoffatome sind in blau, der Kohlenstoff in orange und der Wasserstoff in weiß eingezeichnet.

zur intermolekularen Wechselwirkung bei [17], wie z.B. bei der Selbstorganisation (Kapitel 4 und 5).

Der Mechanismus der thermischen *cis* → *trans* Isomerisierung von Azobenzol über einen Übergangszustand (TS) ist sowohl experimentell als auch theoretisch ein viel untersuchtes Forschungsobjekt [18–23] und trägt wesentlich zum tieferen Verständnis der molekularen Schalter bei. Ursprünglich wurden zwei Hauptpfade der *cis* → *trans* Isomerisierung diskutiert. Zum einen kann die Isomerisierung durch Inversion in der Ebene durch Variation eines oder beider CNN-Winkel stattfinden [24]. Bei diesem Mechanismus ist der CNN-Winkel im Übergangszustand $\approx 180^\circ$, wodurch der CNNC-Winkel “barrierefrei” wird (also frei rotieren kann). Diese Isomerisierung wird in Kapitel 3 näher untersucht, wobei die Struktur der Übergangszustände in Abb. 3.2 zu sehen ist. Zum anderen kann die Isomerisierung durch Rotation außerhalb der Ebene um die zentrale NN-Bindung erfolgen. Weiterführende Isomerisierungsmöglichkeiten bestehen in der inversionsgestützten Rotation [25] oder pedalartige Bewegung der Azogruppe [26, 27]. Die E → Z Isomerisierung erfolgt bei der Moleküldynamik-Simulation (siehe Kapitel 5) durch die Erhöhung des NNC-Winkels in den angeregten Zuständen mit anschließender Umlagerung der CNNC-Atome in die Z-Form. Wie der Isomerisierungsmechanismus in der Realität genau aussieht, ist weiterhin unklar [28]. Neben diesen Untersuchungen im Grund-

zusand sind auch mechanistische Studien im angeregten Zustand von Interesse, wie z.B. für Spiropyran [29] oder Hemistilben [1].

Die Einflüsse in komplexen Umgebungen, wie z.B. in selbstorganisierten Einzelschichten (*self-assembled monolayers* = SAMs), spielen ebenfalls eine wichtige Rolle für den molekularen Schaltprozess. Diese werden in Kapitel 4 und 5 näher untersucht. SAMs bestehend aus molekularen Schaltern bieten die Möglichkeit adaptive Oberflächen mit schaltbaren Eigenschaften zu konstruieren [30]. So können diese z.B. als Informationsspeicher [31, 32] genutzt werden. Diese können gebildet werden, indem aus einer Lösung Moleküle an die Oberfläche gebunden werden. Die Moleküle können sich dabei durch kooperative Effekte parallel ausrichten und anlagern, sodass eine wohldefinierte Oberfläche entsteht [33]. Für schaltbare SAMs ist es wichtig, dass diese von der Oberfläche entkoppelt sind, da andernfalls der Schaltvorgang verändert [34, 35] oder komplett verhindert [36] wird. Ebenfalls unerwünscht ist ein Quenchen der Anregungsenergie [37–39] durch sterische Hinderungen [36, 40] oder exzitonische Kopplungen. Die sterischen Hinderungen zwischen den Molekülen können verhindert werden, indem alternierend schalterhaltige und schalterfreie Anker auf der Oberfläche angebracht werden [41, 42]. Die exzitonischen Kopplungen zur Oberfläche können hingegen durch Einführen von langkettigen Ankergruppen eliminiert werden [43–45]. Jedoch wurde auch gezeigt, dass einige physisorbierte Moleküle (Spiropyran, Spirooxazin und Diarylethen) schalten können, wobei nur mit Spirooxazin ein reversibles und ebenfalls effizientes Schalten möglich ist [46–48]. Auch kovalent gebundene Schalter, wie das in Ref. [49] behandelte starre Stilben, sind in der Lage effektiv zu schalten.

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Optimierung und Analyse von molekularen Schaltern in komplexen Umgebungen mittels quantenchemischer Methoden, um deren thermische Stabilität, Auslesbarkeit und Schaltbarkeit zu verbessern. Es wurden dabei Azobenzol, der Derivate und Fulgimide in komplexen Umgebungen betrachtet und der Einfluss und die folgenden Parameter untersucht:

- a) Dispersionskorrektur
- b) Temperatur
- c) geometrische und dynamische Einschränkungen (*constraints*)
- d) unterschiedliche Übergangszustände
- e) starke Felder (nur für die Fulgimide)
- f) Umgebungseinfluss durch SAM

Zur Analyse dieser Einflussgrößen wurden thermodynamische und kinetische Daten, Spektren im ultravioletten (UV) Bereich, Hyperpolarisierbarkeiten, Quantenausbeuten und Lebensdauern hinzugezogen.

1 Einleitung

Im ersten Projekt (Kapitel 3) wurde die Thermodynamik und Kinetik der Isomerisierung von einer modifizierten Azobenzol-Spezies, die experimentell durch ein MOF (*metal organic frameworks*) eingeschränkt ist, untersucht. Dabei wurden Modelle mit und ohne *constraints* eingeführt. Des Weiteren wurden zwei mögliche Reaktionswege, Dispersions- und Temperatureffekte unter Zuhilfenahme experimenteller Daten analysiert.

Im zweiten Projekt (Kapitel 4) wurden nichtlineare optische (NLO) Eigenschaften von verschiedenen Fulgimiden untersucht, um deren Auslesbarkeit zu analysieren. Zu diesem Zweck wurde Störungstheorie angewandt, um zuverlässige statische und dynamische Hyperpolarisierbarkeiten und darauf beruhende Kenngrößen zu erhalten. Diese Hyperpolarisierbarkeiten wurden verwendet, um die zugrundeliegenden Experimente (Frequenzverdopplung (*second harmonic generation* = SHG)) nachvollziehen zu können. Die theoretischen und experimentellen Daten wurden dabei eingehend diskutiert. Darüber hinaus wurden zwei hypothetische Fulgimid-Spezies untersucht, um ein tiefergehendes molekulares Verständnis für die Fulgimide entwickeln zu können und diese auch als maßgeschneiderte Materialien nutzen zu können. Zu diesen Spezies liegen derzeit jedoch keine experimentellen Daten vor. Abschließend wurden Spektren mit TDDFT (*time-dependent* Dichtefunktionaltheorie) berechnet, welche eine interessante Möglichkeit darstellen, um Kontraste (Hyperpolarisierbarkeitsdifferenzen zwischen den verschiedenen Isomeren) von Fulgimiden abzuschätzen.

Im dritten Projekt (Kapitel 5) wurde nicht-adiabatische Moleküldynamik mit *trajectory surface hopping* von *trans*-Azobenzolen in SAMs durch lichtinduzierte Isomerisierung untersucht, um Informationen über deren Schaltbarkeit zu erhalten. Die Anordnung in einem SAM wurde dabei nachgeahmt, indem die beiden inneren Azobenzole quantenmechanisch (QM) behandelt wurden und diese in einer klassischen (molekularmechanischen = MM) Umgebung mit Azobenzolen eingebettet wurden. Dadurch können sowohl elektronische als auch sterische Effekte während der Isomerisierung verfolgt werden. Zu diesem QM/MM Modell liegen bereits theoretische Daten vor, jedoch nur mit einem recht kleinen Abstand zwischen den Azobenzol-Molekülen [50]. Hier wurde der Einfluss des Abstands zwischen den Azobenzol-Molekülen analysiert, um ein tiefergehendes Verständnis von den intermolekularen Wechselwirkungen in Form von sterischen Hinderungen bzw. exzitonischen Kopplungen zu bekommen. Weiterführend wurden zwei Fluorazobenzol-Monomere untersucht, um den Einfluss von Substituenten auf die Photoisomerisierung zu untersuchen. Die genannten Faktoren können wichtige Eigenschaften wie Anregungsspektren, Quantenausbeuten und Lebensdauer angeregter Zustände von lichtinduzierten Schaltvorgängen verändern und damit deren Eignung als molekulare Schalter in Frage stellen. Daher ist es wichtig diese Einflüsse auf die Dynamik des Schaltvorgangs richtig zu verstehen.

2 Methodik

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen und verwendeten Methoden dargestellt. Der Teil über Hartree-Fock (HF) und Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde überwiegend aus den Referenzen [51–53] entnommen. Das Kapitel 2.3 orientiert sich an Kapitel 2.3 aus der Dissertation von Manuel Martin Utecht [54], während sich die Theorie zur nicht-adiabatischen *trajectory surface hopping* (TSH) Dynamik (Kapitel 2.4) stark an dem Kapitel 2.6 aus der Dissertation von Evgenii Titov [55] orientiert.

2.1 Elektronische Schrödingergleichung und deren Näherungslösungen

2.1.1 Grundlagen

Für die theoretische Beschreibung von Molekülen ist die Kenntnis der Elektronenstruktur erstrebenswert. Bei der Berechnung der Elektronenstruktur werden in der Regel die Elektronen- und Kernfreiheitsgrade separat betrachtet. Diese als Born-Oppenheimer(BO)-Näherung [56] bezeichnete Annahme beruht auf der Tatsache, dass die Kerne eine viel größere Masse aufweisen als die Elektronen. Damit wird das $(N_e + N_A)$ -Teilchenproblem auf N_e Teilchen reduziert, wobei N_e die Anzahl der Elektronen und N_A die Anzahl der Kerne ist. Im Rahmen der BO-Näherung ergibt sich die elektronische Schrödingergleichung im zeitunabhängigen Fall unter Vernachlässigung des Spins als

$$\hat{H}_e \Psi_e(\underline{r}; \underline{R}) = E_e(\underline{R}) \Psi_e(\underline{r}; \underline{R}) \quad (2.1)$$

mit dem elektronischen Hamiltonian \hat{H}_e , der elektronischen Wellenfunktion $\Psi_e(\{\underline{r}_i\}; \{\underline{R}_A\})$ und der elektronischen Energie E_e . Die elektronische Wellenfunktion $\Psi_e(\{\underline{r}_i\}; \{\underline{R}_A\})$ hängt sowohl von den Ortsvektoren der Elektronen $\underline{r} = \{\underline{r}_i\}, i = 1, 2, \dots, N_e$, als auch parametrisch von den Ortsvektoren der Kerne $\underline{R} = \{\underline{R}_A\}, A = 1, 2, \dots, N_A$ ab. Für den elektronischen Hamiltonope-

2 Methodik

rator \hat{H}_e in atomaren Einheiten erhält man:

$$\hat{H}_e = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_A^{N_A} \sum_i^{N_e} \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{ek}} + \underbrace{\sum_{i < j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} \quad (2.2)$$

mit dem Nabla-Operator der Elektronen ∇_i ¹ und Z_A als Ordnungszahl für Kern A. Der erste Term in Gleichung 2.2 beschreibt die kinetische Energie der Elektronen \hat{T}_e , der zweite Term die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen \hat{V}_{ek} und der dritte Term die Coulomb-Abstoßung der Elektronen \hat{V}_{ee} .

Weitere Näherungen werden eingeführt, um die zeitunabhängige elektronische Schrödingergleichung ebenfalls für größere Systeme numerisch lösen zu können. Dabei können z.B. die Wellenfunktionstheorien, die in Abschnitt 2.1.2 betrachtet werden oder die Dichtefunktions-
theorie (DFT) im Abschnitt 2.1.3 verwendet werden.

2.1.2 Wellenfunktionstheorie

2.1.2.1 Hartree-Fock

Bei Hartree-Fock werden die Elektronen nur durch ein gemittelttes Feld aller umgebenden Elektronen beeinflusst (Modell der unabhängigen Teilchen). Die räumliche Verteilung der Elektronen wird durch Raumorbitale $\psi_i(\underline{r})$ beschrieben. Durch die Spinorbitale $\chi(\underline{x}) = \psi(\underline{r})\gamma(\omega)$ mit $\gamma = \alpha, \beta$ (α für Spin \uparrow , β für Spin \downarrow) und $\underline{x} = (\underline{r}, \omega)$, wobei ω eine Spinvariable darstellt, erhält man Informationen über den Spin und die räumliche Verteilung der Elektronen. Im Rahmen der Hartree-Fock Theorie benutzt man zur Darstellung der N_e -Elektronen Wellenfunktion die Slaterdeterminante für die Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 :

$$\Psi_0^{HF}(\underline{x}_1, \dots, \underline{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\underline{x}_1) & \chi_2(\underline{x}_1) & \dots & \chi_N(\underline{x}_1) \\ \chi_1(\underline{x}_2) & \chi_2(\underline{x}_2) & \dots & \chi_N(\underline{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\underline{x}_N) & \chi_2(\underline{x}_N) & \dots & \chi_N(\underline{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.3)$$

Durch das Variationsprinzip kann für die Energie des Systems ein minimaler Wert erhalten werden:

$$E_0 \leq E_0^{HF} = \frac{\langle \Psi_0^{HF} | \hat{H}_e | \Psi_0^{HF} \rangle}{\langle \Psi_0^{HF} | \Psi_0^{HF} \rangle}, \quad (2.4)$$

¹ $\nabla_i = \left(\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{\partial}{\partial z_i} \right)$

2.1 Elektronische Schrödingergleichung und deren Näherungslösungen

wobei E_0 die "exakte" Energie darstellt.

Die Minimierung der Energie in Bezug auf die Wahl der Spinorbitale unter der Nebenbedingung $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ führt zu den HF-Gleichungen. Für geschlossenschalige Systeme erhält man ohne Berücksichtigung des Spins:

$$\hat{f}(\underline{r}_1)\psi_i(\underline{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\underline{r}_1) \quad (2.5)$$

mit den Orbitalenergien ε_i , der Raumkoordinate \underline{r}_1 und dem Fockoperator $\hat{f}(\underline{r}_1)$.

Für die Hartree-Fock-Gleichung 2.5 gibt es unendlich viele Lösungen. In der Praxis führt man eine begrenzte Anzahl von K Basisfunktionen für K Raumorbitale (bzw. $2K$ Spinorbitale) ein. Im Allgemeinen liefert ein größerer Satz von Basisfunktionen niedrigere Energien, welche durch das Variationsprinzip erhalten werden. Führt man eine atomorbitalartige Basis ϕ_μ ein, erhält man für die räumlichen Molekülorbitale:

$$\psi_i(\underline{r}) = \sum_{\mu}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(\underline{r}) \quad (2.6)$$

mit den Koeffizienten $C_{\mu i}$.

Mithilfe der Gleichung 2.6 kann man die Hartree-Fock-Gleichungen 2.5 folgendermaßen umschreiben:

$$\hat{f}(\underline{r}_1) \sum_{\mu}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(\underline{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\mu}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(\underline{r}_1) \quad (2.7)$$

Aus dieser Gleichung lässt sich die Roothaan-Hall-Gleichung herleiten, indem man diese mit spezifischen Basisfunktionen multipliziert, integriert und in Matrixnotation wiedergibt:

$$\underline{F} \underline{C}_i = \varepsilon_i \underline{S} \underline{C}_i \quad \text{bzw.} \quad \sum_{\mu} F_{\mu\nu} C_{\mu i} = \varepsilon_i \sum_{\mu} S_{\mu\nu} C_{\mu i} \quad (2.8)$$

Die Gleichung 2.8 enthält die Fockmatrixelemente $F_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{f}(\underline{r}_1) | \phi_{\nu} \rangle$, die Überlappmatrixelemente $S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$ und die Koeffizientenvektoren $\underline{C}_i = (C_{1i}, C_{2i}, \dots, C_{Ki})$. Die Roothaan-Hall-Gleichung kann iterativ durch die *self consistent field* (SCF) Methode gelöst werden. Dabei wird ein *guess* für die Koeffizienten vorgenommen, die Gleichung gelöst und der *guess* für die nächste Iteration verändert, solange bis die Konvergenz der Energie- bzw. Wellenfunktion erreicht wird.

2 Methodik

Die Fockmatrixelemente \underline{F} sind über die Rumpfmatrixelemente $H_{\mu\nu}$ und Zweielektronenmatrixelemente $G_{\mu\nu}$ zugänglich, da $F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}$ gilt. $H_{\mu\nu}$ und $G_{\mu\nu}$ sind definiert als:

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_A^{N_A} \sum_i^{N_e} \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{ek}} | \phi_\nu \rangle \quad , \quad (2.9)$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_\sigma^K \sum_\lambda^K P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle \right] \quad (2.10)$$

mit den Zweielektronenintegralen $\langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle = \int \int \phi_\mu^*(r_1) \phi_\sigma^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\nu(r_1) \phi_\lambda(r_2) dr_1 dr_2$, wobei $H_{\mu\nu}$ alle Eielektronenbeiträge enthält. $G_{\mu\nu}$ beinhaltet die Beiträge der Coulomb-Abstoßung zwischen zwei Elektronen, sowie Austauschsterme. Zur Berechnung von $G_{\mu\nu}$ ist die Kenntnis der Ladungsdichtebindungsordnungsmatrix $P_{\lambda\sigma}$ erforderlich:

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_i N_i C_{\lambda i} C_{\sigma i}^* \quad (2.11)$$

mit den Besetzungszahlen N_i . Die Berechnung von N_i für fließende Molekülorbitalbesetzungszahlen wird im Abschnitt 2.4.2 gezeigt.

Zur Ermittlung von genaueren Ergebnissen, als dies mit HF möglich ist, müssen Post-HF-Methoden angewendet werden. Diese Methoden schließen sogenannte ‘‘Korrelationseffekte’’ in Form von Korrelationsenergie (= Energie, die in HF nicht enthalten ist) mit ein. Eine in dieser Arbeit verwendete Post-HF-Methode ist die im nächsten Abschnitt vorgestellte Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2)-Methode.

2.1.2.2 Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung

Im Rahmen der Hartree-Fock Theorie ist keine Elektronenkorrelation enthalten. Um Korrelationen für Wellenfunktionsmethoden zu ermitteln, ist die Anwendung von sogenannten Post-HF-Methoden notwendig. Die Elektronenkorrelation wird durch Post-HF-Methoden im ausreichenden Maße beschrieben, als dies mit DFT Methoden, bei denen durch die Anwendung von Funktionalen bereits Korrelationen enthalten sind, möglich wäre. Hier wurde die Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) verwendet [57]. Ausgehend von HF wird die Korrelation störungstheoretisch behandelt. Man definiert:

$$\hat{H}_e = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (2.12)$$

2.1 Elektronische Schrödingergleichung und deren Näherungslösungen

mit dem ungestörten Hamiltonoperator $\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{f}(i)$, dem Störoperator $\hat{V} = \hat{H}_e - \hat{H}_0$ und einem Parameter λ . Für die gestörte Schrödingergleichung im Grundzustand erhält man folgenden Ausdruck:

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad . \quad (2.13)$$

Im Grenzfall $\lambda = 0$ bekommt man den ungestörten Zustand, während bei $\lambda = 1$ der volle elektronische Hamiltonoperator des Grundzustandes Ψ_0 erhalten wird. Die gestörte Wellenfunktion bzw. die zugehörige Energie kann mittels Taylor-Entwicklung um $\lambda = 0$ geschrieben werden als:

$$\Psi_0 = \Psi_0^{(0)} + \lambda\Psi_0^{(1)} + \lambda^2\Psi_0^{(2)} + \dots \quad , \quad (2.14)$$

$$E_0 = E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \dots \quad (2.15)$$

mit der n -ten Störungsordnung $\Psi^{(n)}$ und $E^{(n)}$. Für MP2 werden dabei nur die Elemente bis zur 2. Ordnung berücksichtigt.

Nimmt man Gleichung 2.14 und 2.15, setzt diese in Gleichung 2.13 ein, fügt die Terme mit dem gleichen Exponenten zusammen und setzt die Definition von \hat{V} ein, so erhält man die Schrödingergleichung für die 0-te Ordnung:

$$\hat{H}^{(0)}\Psi^{(0)} = \left(\sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i \right) \Psi^{(0)} \quad . \quad (2.16)$$

Für die ungestörte Energie $E_0^{(0)}$ und die Energiekorrektur in der 1. Ordnung $E_0^{(1)}$ gilt:

$$E_0^{(0)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi_0^{(0)} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i \quad , \quad (2.17)$$

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle = E_0^{HF} - \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i \quad . \quad (2.18)$$

Die Gesamtenergie in der 1. Ordnung E_{MP1} mit $\lambda = 1$ ist nach Gleichung 2.15:

$$E_{MP1} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_0^{HF} \quad . \quad (2.19)$$

Diese Energie entspricht demnach der HF-Energie.

2 Methodik

Für die Energiekorrektur in der 2. Ordnung $E^{(2)}$ werden zusätzlich noch die besetzten Orbitale i, j (occ.) und die unbesetzten Orbitale k, l (unocc.) und deren Energien benötigt ²:

$$E_0^{(2)} = \sum_i^{\text{occ.}} \sum_{j>i}^{\text{occ.}} \sum_k^{\text{unocc.}} \sum_{l>k}^{\text{unocc.}} \frac{|\langle ij|kl\rangle - \langle ij|lk\rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_k - \varepsilon_l} . \quad (2.20)$$

Die auf MP2 beruhende Gesamtenergie ist zugänglich durch die HF-Energie E_0^{HF} und die Störungsenergie der 2. Ordnung $E_0^{(2)}$:

$$E_{MP2} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} = E_0^{HF} + E_0^{(2)} , \quad (2.21)$$

wobei $E_0^{(2)}$ im MP2-Formalismus die Korrelationsenergie ist. Für die MP2-Rechnung ist es wichtig, dass sich die Wellenfunktion der 0-ten Ordnung bereits in guter Näherung zur exakten Wellenfunktion befindet.

2.1.3 Zeitunabhängige Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie

2.1.3.1 Grundlagen

Eine Alternative zu den wellenfunktionsbasierten Theorien ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT). Die Grundlage dieser Theorie bilden die beiden Hohenberg-Kohn Theoreme [58]. Das erste Hohenberg-Kohn Theorem besagt, dass die Grundzustandsenergie E_0 eindeutig durch ein (Hohenberg-Kohn)Funktional E_0^{HK} der Grundzustandsdichte $n(\underline{r}_1)$ beschrieben werden kann:

$$E_0 = E_0^{HK}[n(\underline{r}_1)] . \quad (2.22)$$

Mithilfe dieses ersten Theorems kann die Gesamtenergie $E[n]$ geschrieben werden als:

$$E[n] = T[n] + \underbrace{V_{ext}[n]}_{\int n(\underline{r}_1)v_{ext}(\underline{r}_1)d\underline{r}_1} + \underbrace{V_{ee}[n]}_{E_H[n]+E_{xc}[n]} \quad (2.23)$$

mit der kinetischen Energie $T[n]$, der "externen" Potentialenergie $V_{ext}[n]$, der Elektron-Elektron Wechselwirkung $V_{ee}[n]$ und der Austauschkorrelationsenergie $E_{xc}[n]$ als nichtklassische Austauschkorrelationswechselwirkung. Weiterhin ist die Hartree-Energie gegeben durch $E_H[n] = \int \frac{n(\underline{r}_1)n(\underline{r}_2)}{r_{12}} d\underline{r}_1 d\underline{r}_2$ und das externe Potential durch $v_{ext}(\underline{r}_1) = -\sum_{A=1}^{N_A} \frac{Z_A}{r_{1A}}$.

² $\langle ij|kl\rangle = \int \int \chi_i^*(\underline{x}_1)\chi_j^*(\underline{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_k(\underline{x}_1)\chi_l(\underline{x}_2)d\underline{x}_1d\underline{x}_2$

2.1 Elektronische Schrödingergleichung und deren Näherungslösungen

Durch das zweite Hohenberg-Kohn Theorem, welches auch als “Variationsprinzip der DFT” bezeichnet wird, kann die minimale Energie des Systems gefunden werden:

$$E_0 \leq E_0^{HK}[n'(\underline{r}_1)] \quad , \quad (2.24)$$

wobei E_0 wieder die “exakte” Grundzustandsenergie ist. Dabei liefert eine Test-Dichte $n'(\underline{r}_1)$ im Vergleich zur exakten Energie eine höhere oder gleiche Energie.

Der Hauptvorteil von DFT liegt darin, dass die Optimierung (ohne Berücksichtigung des Spins) nur für die drei Raumkoordinaten erfolgen muss, während es ein $3N_e$ -dimensionales Problem ($\Psi_e(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_e})$) für Wellenfunktionsmethoden ist. Ein Nachteil der reinen (orbitalfreien) DFT ist, dass die Austauschkorrelationsenergie $E_{xc}[n]$ meist gut genähert wird, dies jedoch nicht für die kinetische Energie $T[n]$ zutrifft.

Kohn und Sham zeigten eine praktikable Möglichkeit auf, um die kinetische Energie $T[n]$ berechnen zu können, indem sie Orbitale einführten [59]. Im geschlossenschaligen Fall kann $T[n]$ für ein Referenzsystem berechnet werden als:

$$T[n] = \sum_{i=1}^{N_e/2} 2\langle \psi_i^{KS} | -\frac{1}{2}\nabla_1^2 | \psi_i^{KS} \rangle \quad (2.25)$$

und die Dichte $n(\underline{r}_1)$ erhält man durch:

$$n(\underline{r}_1) = \sum_{i=1}^{N_e/2} 2|\psi_i^{KS}(\underline{r}_1)|^2 \quad (2.26)$$

mit den Kohn-Sham Orbitalen ψ_i^{KS} . Durch Variationsrechnung erhält man die Kohn-Sham-Gleichungen als Bestimmungsgleichungen für die ψ_i^{KS} . Die Kohn-Sham-Gleichungen (Einteilchen-Gleichungen) lauten mit v_{KS} als Kohn-Sham-Potential und $\psi_i^{KS}(\underline{r}_1)$ als Kohn-Sham-Orbitale:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \underbrace{v_{ext}(\underline{r}_1) + v_H(\underline{r}_1) + v_{xc}(\underline{r}_1)}_{v_{KS}(\underline{r}_1)} \right) \psi_i^{KS}(\underline{r}_1) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(\underline{r}_1) \quad (2.27)$$

mit dem Hartree-Potential $v_H(\underline{r}_1) = \int \frac{n(\underline{r}_2)}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} d\underline{r}_2$ und dem Austauschkorrelationspotential $v_{xc}(\underline{r}_1) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}$ als Funktionalableitung. Das Austauschkorrelationsfunktional³ $E_{xc}[n]$ bleibt somit das einzige unbekanntes Funktional. Die *local density approximation* (LDA) stellt den ein-

³ Bei einer Funktion $f(x)$ wird eine Zahl durch eine Menge von Variablen dargestellt, während sich bei einem Funktional $F[f]$ eine Zahl aus einer Funktion ergibt, die von Variablen abhängt.

2 Methodik

fachsten Ansatz für die Bestimmung von $E_{xc}[n]$ dar. Die Elektronendichte wird dabei durch die Austausch-Korrelations-Energie pro Elektron ε_{xc}^{LDA} aus dem homogenen Elektronengasmodell angenähert:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\underline{r}_1) \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\underline{r}_1)] d\underline{r}_1 \quad . \quad (2.28)$$

Für reale Systeme ist die Elektronendichteverteilung jedoch inhomogen. Zur Berücksichtigung dieser Inhomogenität wird die generalisierte Gradientennäherung (GGA) verwendet. Dort wird LDA durch einen einfachen Term korrigiert, der den Gradienten der Dichte enthält [60]:

$$\varepsilon_{x/c}^{GGA}[n(\underline{r}_1)] = \varepsilon_{x/c}^{LDA}(\underline{r}_1) + \Delta\varepsilon_{x/c} \left[\frac{|\nabla n(\underline{r}_1)|}{n^{4/3}(\underline{r}_1)} \right] \quad , \quad (2.29)$$

wobei der Index x/c anzeigt, dass die gleiche funktionale Form entweder für den Austausch oder die Korrelation gilt. Eine weitere Möglichkeit das Austauschkorrelationspotential zu beschreiben, besteht in der Verwendung von sogenannten Hybridfunktionalen. Diese werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

2.1.3.2 Hybrid-Funktional B3LYP

Bei den Hybridfunktionalen wird ein gewisser Anteil an exaktem Austausch (HF-artiger Austausch) in das Funktional gemischt. Das hier verwendete B3LYP Funktional [60,61] ist folgendermaßen definiert:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LDA} + aE_x^{HF} + b(E_x^{B88} - E_x^{LDA}) + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LDA} \quad (2.30)$$

mit den LDA-Funktionalen E_x^{LDA} , E_c^{LDA} [62] und den GGA-Funktionalen E_x^{B88} von Becke und E_c^{LYP} von Lee, Yang und Parr [60,63,64]. Für B3LYP sind die empirischen Parameter $a = 0.2$ (20 % exakter HF-artiger Austausch), $b = 0.72$, $c = 0.81$. B3LYP ist für molekulare Systeme ein weit verbreitetes Funktional [65], da es gute Ergebnisse liefert.

2.1.3.3 Dispersionskorrekturen

Der attraktive Anteil an den Van-der-Waals-Wechselwirkungen ist wichtig, z.B. bei der richtigen Beschreibung der Geometrie des Z-Isomers und des TS von Azobenzol und dessen Derivaten [66]. Dieser Anteil ist aber in gängigen Dichtefunktionalen nicht korrekt enthalten. Um dies zu korrigieren, wird hier die von Grimme *et al.* [67,68] eingeführte und implementierte Dispersionskorrektur benutzt. Dabei werden Korrekturen für die attraktiven Dispersionswechselwirkungen, welche durch die London-Wechselwirkungen $E_{disp} \sim -\frac{1}{R_{AB}^6}$ [69] beschrieben werden, vorgenommen. Die Dispersionskorrektur wird zu der auf DFT beruhenden Energie

2.1 Elektronische Schrödingergleichung und deren Näherungslösungen

addiert:

$$E_{DFT+D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad . \quad (2.31)$$

Die Korrektur kann näherungsweise durch die Paar-Wechselwirkungen von Atom A mit Atom B (Dispersionskorrektur 2. Generation) beschrieben werden:

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_A^{N_A} \sum_{B>A}^{N_A} s_6 \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6} f_{damp}(R_{AB}) \quad . \quad (2.32)$$

Dabei stellt N_A die Anzahl der Atome, s_6 ein Skalierungsfaktor (abhängig vom Funktional), $C_6^{AB} = \sqrt{C_6^{AA}C_6^{BB}}$ den geometrischen Mittelwert der "diagonalen" Dispersionskoeffizienten C_6^{AA} bzw. C_6^{BB} , R_{AB} den Abstand zwischen A und B und $f_{damp}(R_{AB})$ eine Dämpfungsfunktion dar. In dieser Arbeit wurde die D3-Dispersionskorrektur verwendet, welche einen modifizierten Ausdruck für Gleichung 2.32 $E_{disp}'^{(2)}$ und einen Dreikörperbeitrag $E_{disp}^{(3)}$ beinhaltet:

$$E_{disp} = E_{disp}'^{(2)} + E_{disp}^{(3)} \quad . \quad (2.33)$$

$E_{disp}'^{(2)}$ verwendet im Vergleich zu $E_{disp}^{(2)}$ einen zusätzlichen Term $-\sum_A^{N_A} \sum_{B>A}^{N_A} s_8 \frac{C_8^{AB}}{R_{AB}^8} f_{damp}(R_{AB})$ (Skalierungsfaktor s_8 , durchschnittliche Dispersionskoeffizient C_8^{AB}) und eine etwas andere Parametrisierung des C_6 -Terms und der Dämpfungsfunktion. Durch den zusätzlichen Term soll eine Korrektur beim Übergang zu kurzreichweitigen Elektronenkorrelationen bei kleinen intermolekularen Abständen eingeführt werden. Der Term $E_{disp}^{(3)}$ lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$E_{disp}^{(3)} = - \sum_A^{N_A} \sum_{B>A}^{N_A} \sum_{C>B}^{N_A} f_{damp}(\bar{R}_{ABC}) \frac{C_9^{ABC} (3 \cos \gamma_a \cos \gamma_b \cos \gamma_c + 1)}{(R_{AB}R_{BC}R_{AC})^3} \quad . \quad (2.34)$$

γ_i stellt die Winkel dar, die von den Atomen A, B, C gebildet werden und $C_9^{ABC} = \sqrt{C_6^{AB}C_6^{BC}C_6^{AC}}$ bzw. $\bar{R}_{ABC} = \sqrt[3]{R_{AB}R_{BC}R_{AC}}$ ist der durchschnittliche Dispersionskoeffizient bzw. Abstand der drei Atome.

2.1.4 Zeitabhängige Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie

2.1.4.1 Linear response TDDFT

Mithilfe der *linear response* TDDFT (*time-dependent* Dichtefunktionaltheorie) konnten die für die Anregungsspektren benötigten Anregungsenergien und Oszillatorstärken erhalten werden. Zur Berechnung dieser beiden Größen wurde die Casida-Gleichung [70, 71], welche ein verall-

gemeinertes Eigenwertproblem darstellt, gelöst:

$$\begin{pmatrix} \underline{\underline{A}} & \underline{\underline{B}} \\ \underline{\underline{A}}^* & \underline{\underline{B}}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{\underline{X}} \\ \underline{\underline{Y}} \end{pmatrix}_n = \omega_n \begin{pmatrix} \underline{\underline{1}} & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & -\underline{\underline{1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{\underline{X}} \\ \underline{\underline{Y}} \end{pmatrix}_n . \quad (2.35)$$

Die Matrizen $\underline{\underline{A}}$ und $\underline{\underline{B}}$ in adiabatischer Näherung können unter Verwendung von Hybridfunktionalen mit einem exakten Austausch von $(1 - a)E_x^{HF}$ (wie für B3LYP in Gleichung 2.30 gezeigt) und i, j als besetzte und k, l als unbesetzte Orbitale folgendermaßen beschrieben werden:

$$A_{ik,jl} = (\epsilon_k - \epsilon_i)\delta_{ij}\delta_{kl} + (ik|jl) - a(ij|kl) + (1 - a)(ik|f_{xc}|jl) , \quad (2.36)$$

$$B_{ik,jl} = (ik|lj) - a(il|kj) + (1 - a)(ik|f_{xc}|lj) , \quad (2.37)$$

wobei für die Ausdrücke $(rs|tu)$ und $(rs|f_{xc}|tu)$ allgemein gilt:

$$(rs|tu) = \int \int \psi_r^*(\mathbf{r}_1)\psi_s(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_t^*(\mathbf{r}_2)\psi_u(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 , \quad (2.38)$$

$$(rs|f_{xc}|tu) = \int \int \psi_r^*(\mathbf{r}_1)\psi_s(\mathbf{r}_1) f_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) \psi_t^*(\mathbf{r}_2)\psi_u(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 . \quad (2.39)$$

Bei der gewählten Darstellung wurde der Spin nicht mitberücksichtigt. Die adiabatische Näherung beinhaltet hierbei, dass das zeitabhängige Austausch-Korrelationspotential aus dem Grundzustand der DFT-Rechnung genommen wird. Dadurch ist der Austausch-Korrelationskernel frequenzunabhängig und kann geschrieben werden als:

$$f_{xc} = \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r}_1)\delta\rho(\mathbf{r}_2)} . \quad (2.40)$$

Die Anregungsenergien können aus ω_n berechnet werden, während die entsprechenden Oszillatorstärken aus den Eigenvektoren $\begin{pmatrix} \underline{\underline{X}} \\ \underline{\underline{Y}} \end{pmatrix}_n$ erhalten werden können [71].

2.1.4.2 Absorptionsspektren

In dieser Arbeit wurden UV/Vis-Absorptionsspektren nach Anregung aus einem Singulett-Grundzustand in angeregte Singulett-Zustände berechnet. Die für die Absorptionsspektren benötigten Oszillatorstärken f_i für den Übergang vom Grundzustand in einen angeregten Zustand i ergeben sich in SI-Einheiten aus folgender Gleichung [72]:

$$f_i = \frac{2m_e \Delta E_i \mu_i^2}{3\hbar^2 e^2} \quad (2.41)$$

mit der Anregungsenergie des i -ten Übergangs ΔE_i , dem Absolutwert des korrespondierenden Übergangsdipolmoments μ_i , dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum \hbar , der Masse m_e und der Ladung e eines Elektrons. Die dimensionslosen Intensitäten wurden bestimmt durch:

$$I(\lambda) = \sum_{i=1}^n f_i \exp \left(-\frac{1}{2\sigma^2} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_i} \right)^2 \right) \quad (2.42)$$

mit dem Signal $I(\lambda)$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ für den Grundzustand, der Anzahl der betrachteten angeregten Singulettzustände n , der vertikalen Anregungswellenlänge λ_i in dem Zustand i und dem Gauß-Verbreiterungsfaktor σ . Für die Spektren im Kapitel 4 sind die verwendeten angeregten Zustände n und der Gauß-Verbreiterungsfaktor σ im Anhang C angegeben, während diese Werte für die Spektren im Kapitel 5 in Abschnitt 5.3.3 zu finden sind. Für die letztgenannten Spektren wurde jedoch nicht die Casida-Gleichung, sondern FOMO-CI (Abschnitt 2.4.2.1) angewandt, um die Oszillatorstärke f_i und die Übergangsdipolmomente μ_i zu ermitteln.

2.2 Thermodynamik und Kinetik

2.2.1 Grundlagen

Neben den Response-Eigenschaften von molekularen Schaltern (Kapitel 4) sind auch deren thermodynamische und kinetische Eigenschaften von Interesse, z.B. in Kapitel 3 im Zusammenhang mit dem thermischen Schalten. Hier werden die thermodynamischen und kinetischen Grundlagen eingeführt. In BO-Näherung kann der energetisch günstigste Reaktionsweg entlang einer Reaktionskoordinate gefunden werden, der als *constrained* (eingeschränkter) Optimierungsweg bezeichnet wird. Die Minima entlang dieses Optimierungsweges bilden die Struktur des Edukts bzw. Produkts, während der Sattelpunkt den Übergangszustand (TS) darstellt. Für den Übergangszustand ist charakteristisch, dass dieser eine imaginäre Frequenz besitzt, während das Edukt und Produkt keine imaginäre Frequenz besitzen.

In Abb. 2.1 ist ein *constrained* Optimierungsweg für die thermische *cis* \rightarrow *trans* Isomerisierung von Azobenzol gezeigt. Die Reaktionskoordinate wird hier hauptsächlich charakterisiert durch den CNNC-Diederwinkel ω von Azobenzol. Diese Koordinate verläuft krummlinig, wie in dieser Abbildung zu sehen ist, da diese Koordinate von anderen Koordinaten beeinflusst wird. Zur Berechnung von thermischen Reaktionen, z.B. der Isomerisation von *cis* \rightarrow *trans* ist der *constrained* Optimierungsweg nicht erforderlich, sondern man benötigt nur die Struktur des Edukts/Produkts und des Übergangszustandes. Die Struktur des Edukts und Produkts sind durch Geometrieoptimierung zugänglich. Zur Ermittlung der Geometrie des

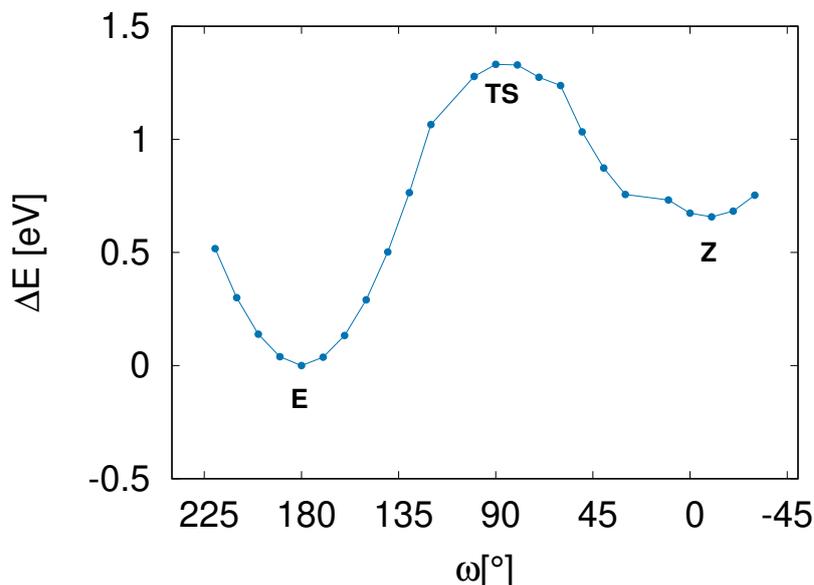


Abbildung 2.1: *Constrained* Optimierungsweg entlang des CNNC-Diederwinkels ω für E-, Z- und TS-Azobenzol. Der Energieverlauf wurde erhalten, indem ausgehend von der Z-Form der ω -Winkel in 10° Schritten verändert wurde und von der so erhaltenen Struktur eine Geometrieoptimierung mit B3LYP/6-31G* bei $T = 298.15$ K durchgeführt wurde. Die Energien wurden auf E-Azobenzol (niedrigste Energie) referenziert. Die Struktur von E und TS stellen, aufgrund der Einschränkung des Optimierungsweges, nicht zwangsläufig die optimale Struktur da.

Übergangszustandes existieren verschiedene Verfahren. Hier wurde ausschließlich der Bery-Algorithmus verwendet [73]. Dieser Optimierungsalgorithmus gehört zur Familie der Quasi-Newton-Gradientenmethoden [74]. Die Optimierung geht demnach von einer genäherten Hesse-Matrix (Hesse-Matrix siehe Abschnitt 2.2.3) aus, die durch Anwendung eines einfachen Valenzkraftfeldes erhalten wird. Diese Hesse-Matrix wird basierend auf Gradienten entlang der Optimierung aktualisiert. Für eine Übergangzustandssuche erfordert dieser Ansatz, dass die Suche im quadratischen Bereich um den Übergangszustand (TS) herum startet. Zudem muss die ursprüngliche Hesse-Matrix den richtigen Charakter mit einem einzigen negativen Eigenwert haben, um die bergauf gehende Suchrichtung zu definieren. Weiterhin nutzt diese Methode einen *rational function optimization* (RFO)-Schritt, der es ermöglicht, in bergauf Richtung TS und bergab entlang aller anderen Koordinaten zu gehen.

2.2.2 Kinetik und Thermodynamik von Isomerisierungsreaktionen

Nachdem diese Strukturen gefunden wurden, können mithilfe der Normalmodenanalyse die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften in harmonischer Näherung ausgerechnet

werden (siehe Abschnitt 2.2.3). Durch die Normalmodenanalyse wird unter anderem die Energiebarriere zugänglich, die für den Übergang von Edukt zu Produkt (bzw. umgekehrt) über den Übergangszustand überwunden werden muss. Die Energiebarriere der thermischen *cis* → *trans* Isomerisierung für Azobenzol im Grundzustand liegt etwa bei 1 eV/Molekül [75]. Die Geschwindigkeitskonstante für die thermische Reaktion $k(T)$ kann mithilfe der Eyring *transition state theory* (TST) [76, 77] berechnet werden:

$$k_{TST}(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right) \quad (2.43)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , dem Planckschen Wirkungsquantum h .

Die zu überwindende Energiebarriere ist die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger :

$$\Delta G^\ddagger = G^\ddagger - G(Z) \quad (2.44)$$

mit $G^\ddagger = H^\ddagger - TS^\ddagger$.

G^\ddagger ist die freie Enthalpie, H^\ddagger die Enthalpie und S^\ddagger die Entropie des Übergangszustandes bei der Temperatur T . $G(Z)$ ist die entsprechende Größe für das Z-Isomer. Im Rahmen der Eyring-Theorie werden nachfolgende Annahmen getroffen:

- 1) Es handelt sich um einen eindimensionalen Reaktionspfad. Die Reaktionskoordinate ist separierbar und steht senkrecht zu den anderen Koordinaten.
- 2) Alle Edukte reagieren ausnahmslos zum Produkt über den TS (*point of no return*). Das Tunneln durch die Potentialbarriere wird entlang der Reaktionskoordinate nicht berücksichtigt.
- 3) Das System wird im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen den beiden Edukten und TS angenommen.
- 4) Die Bewegungen senkrecht zur Reaktionskoordinate werden quantenmechanisch behandelt und typischerweise in harmonischer Näherung beschrieben.

Zur Berechnung von Reaktionsraten kann, noch einfacher, die Arrhenius-Theorie [78] angewandt werden. Diese Theorie ist rein klassisch, wobei ein eindimensionaler Reaktionspfad ohne dazu senkrechte Moden verfolgt wird. Für die Geschwindigkeitskonstante k gilt dort:

$$k_{Arrh}(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.45)$$

mit der universellen Gaskonstante R .

Im Experiment kann mittels eines Arrheniusgraphs ($\ln k(T)$ gegen $\frac{1}{T}$) aus dem Anstieg der Funktion die Aktivierungsenergie E_a und aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate der Vorfaktor A erhalten werden. Im Rahmen der theoretischen Untersuchungen wurde E_a und A durch

die thermodynamische Interpretation dieser Größen nach der Eyring-Theorie berechnet:

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad , \quad (2.46)$$

$$A = \frac{k_B T}{h} \exp \left(1 + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \quad . \quad (2.47)$$

Darüber hinaus kann die freie Reaktionsenthalpie ΔG , d.h. die Enthalpiedifferenz zwischen Edukt und Produkt, berechnet werden durch:

$$\Delta G = G(E) - G(Z) \quad (2.48)$$

mit der freien Aktivierungsenthalpie des E-Isomers $G(E)$.

2.2.3 Normalmodenanalyse und thermodynamische Größen

Die Normalmodenanalyse ist erforderlich, um Schwingungsfrequenzen für eine Struktur zu erhalten. Aus den Schwingungsfrequenzen können thermodynamische Eigenschaften der Moleküle ermittelt werden. Für stationäre Punkte, wie Minima und Sattelpunkte, sind die ersten Ableitungen in Bezug auf alle Kernkoordinaten gleich Null. Für diese Punkte werden die Eigenwerte und -vektoren der Hesse-Matrix $\underline{\underline{H}}$ benötigt, durch welche die Frequenzen zugänglich sind. Die Elemente der Matrix stellen die Ableitung des Potentials V in Bezug auf die Koordinaten i und j ($i, j = 1, \dots, 3N_A$) dar:

$$H_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right) \Big|_{Q_i=Q_j=0} = \left(\frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right) \Big|_{R_i=R_j=0} \quad . \quad (2.49)$$

Q_i sind massengewichtete Koordinaten mit $Q_i = \sqrt{m_i} R_i$, wobei m_i die Masse und R_i die Verschiebungen der einzelnen Koordinaten aus der Gleichgewichtsposition sind. Das folgende Eigenwertproblem muss gelöst werden:

$$\underline{\underline{H}} \underline{\underline{A}}_i = \lambda_i \underline{\underline{A}}_i \quad (2.50)$$

mit den Eigenvektoren $\underline{\underline{A}}_i$ und den Eigenwerten λ_i . Durch die Eigenwerte sind die Schwingungsfrequenzen ν_i zugänglich:

$$\lambda_i = (2\pi\nu_i)^2 \quad . \quad (2.51)$$

Im Minimum befinden sich z.B. die untersuchten Edukte und Produkte einer Reaktion. Für diese sind alle Eigenwerte positiv ($\lambda_i \geq 0, \forall i$), wodurch alle Frequenzen ν_i reell sind. Ist nur ein Eigenwert negativ so handelt es sich um einen Sattelpunkt erster Ordnung (Übergangszustand)

und man erhält nach Gleichung 2.51 eine imaginäre Frequenz. Diese imaginäre Frequenz wird für die Berechnung der Nullpunktsenergie E_{ZPE} nicht hinzugezogen. Für neutrale Azobenzole und deren Derivate liegt diese imaginäre Frequenz bei ca. $i400 \text{ cm}^{-1}$. Im Folgenden werden die Schwingungsfrequenzen ν_i benötigt um thermodynamische Größen berechnen zu können. Die freie Aktivierungsenthalpie G ist über die Enthalpie und Entropie zugänglich:

$$G = H - TS \quad . \quad (2.52)$$

Die benötigte Enthalpie H erhält man durch:

$$\begin{aligned} H &= \underbrace{U_{el} + U_{vib} + U_{rot} + U_{trans}}_{=U} + pV \\ &= E_{el} + E_{ZPE} + \Delta E_{vib}(T) + 4RT \end{aligned} \quad (2.53)$$

mit $U_{el} = E_{el}$, $U_{vib} = E_{ZPE} + \Delta E_{vib}(T)$, $U_{rot} = \frac{3}{2}RT$, $U_{trans} = \frac{3}{2}RT$ und unter der Annahme eines idealen Gases: $pV = nRT$. Die elektronische Energie E_{el} wird für HF oder DFT über den SCF-Zyklus erhalten. Für die Berechnung von H benötigt man weiterhin die Nullpunktsenergie E_{ZPE} des Systems und die vibratorische Energie $\Delta E_{vib}(T)$. Diese sind in harmonischer Näherung gegeben durch:

$$E_{ZPE} = L \sum_i \frac{1}{2} h\nu_i \quad , \quad (2.54)$$

$$\Delta E_{vib}(T) = L \sum_i \frac{h\nu_i}{\exp(h\nu_i/k_B T) - 1} \quad (2.55)$$

mit der Avogadro-Zahl L . Es sei angemerkt, dass bei der Berechnung von ΔH^\ddagger und ΔH rotatorische und translatorische Beiträge zu der Enthalpie entfallen.

Auch die für Gleichung 2.52 benötigte Entropie setzt sich aus Translations-, Rotations- und Vibrationsbeiträgen zusammen: $S = S_{trans} + S_{vib} + S_{rot}$. Bei der Berechnung der Entropiedifferenz ΔS heben sich im Gegensatz zu der Enthalpie nur die translatorischen Beiträge S_{trans} auf, sofern das Molekül rotieren kann. Der vibratorische Anteil der Entropie in harmonischer Näherung ist:

$$S_{vib} = R \sum_i \left[\frac{h\nu_i/k_B T}{\exp(h\nu_i/k_B T) - 1} - \ln(1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)) \right] \quad , \quad (2.56)$$

wobei die Summe über alle $3N_A - 6$ Normalmoden für das Edukt bzw. Produkt und über alle $3N_A - 7$ (reell) Normalmoden für den Übergangszustand verläuft. In ausgewählten Fällen setzt man den rotatorischen Anteil der Entropie auf null, um einen Schalter nachzunehmen, der

sich nicht drehen kann, z.B. wenn er in einem MOF eingebunden ist (siehe Kapitel 3). In der Annahme, dass sich die rotatorischen Beiträge zur Entropie durch das Modell eines starren Rotators beschreiben lassen, erhält man für den rotatorischen Anteil der Entropie:

$$S_{rot} = R \left[\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{v_a v_b v_c}} \right) \right] , \quad (2.57)$$

wobei σ die rotatorische Symmetriezahl ist und die dimensionslosen Größen $v_k = \hbar^2 / (2I_k k_B T)$ durch die Trägheitsmomente I_k ($k \in \{a, b, c\}$) des Moleküls definiert sind.

2.3 Moleküle in äußeren Feldern

2.3.1 Lineare und nichtlineare Antwort: Grundlagen

Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen für das Kapitel 4 gelegt, welches sich mit Molekülen in elektrischen Feldern beschäftigt. Unter Einwirkung eines elektrischen Feldes \underline{E} ändert sich das Dipolmoment $\underline{\mu}$ des Moleküls. Dabei führt das externe Feld ebenfalls zur Änderung der Gesamtenergie \mathcal{E} des Moleküls. Durch Taylorentwicklung um $\underline{E} = \underline{0}$ erhält man für die Gesamtenergie:

$$\mathcal{E}(\underline{E}) = \mathcal{E}(\underline{0}) + \sum_i \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial E_i} E_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial E_i \partial E_j} E_i E_j + \dots \quad (2.58)$$

Der Zusammenhang zwischen \mathcal{E} und \underline{E} ist für kleine Felder näherungsweise linear (erste Ableitung der Gleichung 2.58). Für das permanente Dipolmoment erhält man:

$$\underline{\mu}_0 = \begin{pmatrix} \partial \mathcal{E} / \partial E_i \\ \partial \mathcal{E} / \partial E_j \\ \partial \mathcal{E} / \partial E_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_{0i} \\ \mu_{0j} \\ \mu_{0k} \end{pmatrix} , \quad (2.59)$$

welches das Dipolmoment eines Moleküls ohne Einfluss eines angelegten Feldes darstellt. Die Abweichung von $\underline{\mu}$ zum permanenten Dipolmoment $\underline{\mu}_0$ wird durch das induzierte Dipolmoment beschrieben ($\underline{\mu}_{ind} = \underline{\mu} - \underline{\mu}_0$) und ist nachfolgend in Richtung i angegeben:

$$\mu_{ind,i} = \sum_j \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \beta_{ijk} E_j E_k + \dots , \quad (2.60)$$

wobei i, j, k die Laufindizes über alle möglichen Raumkoordinaten x, y, z repräsentieren. Außerdem sind $\alpha_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial E_j}$ und $\beta_{ijk} = \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k}$ Elemente des Polarisierbarkeitstensors $\underline{\underline{\alpha}}$ bzw. des 1. Hyperpolarisierbarkeitstensors $\underline{\underline{\beta}}$. Aufgrund der nichtlinearen Abhängigkeit von $\mu_{ind,i}$ und E spricht man hier von nichtlinearer Optik (NLO).

Ein Molekül, welches mit einem Laser bestrahlt wird, kann nach erfolgter Polarisation die aufgenommene Energie in Form von Licht wieder aussenden. Ist die Laserquelle besonders intensiv, so wird die Intensität des frequenzverdoppelten Lichtes (*second harmonic generation* = SHG) messbar [79]. Das vom Molekül emittierte Licht weist in Abhängigkeit von der Orientierung des Moleküls (d.h. der Polarisierbarkeiten α_{ij} bzw. der Hyperpolarisierbarkeiten β_{ijk}) und des polarisierten Lichts unterschiedliche Intensitäten auf. Neben dem SHG-Signal können noch weitere Effekte auftreten, welche in Zusammenhang mit Gleichung 2.64 erläutert werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle ist ausschließlich das SHG-Signal von Interesse.

Die makroskopische Polarisation $\underline{P}(\underline{E})$ beschreibt die Reaktion eines Systems auf ein elektrisches Feld \underline{E} . $\underline{P}(\underline{E})$ ist über die elektrischen Suszeptibilitäten n -ter Ordnung $\chi^{(n)}$, das makroskopische Pendant zu den mikroskopischen Polarisierbarkeiten ($\underline{\alpha}$, $\underline{\beta}$, $\underline{\gamma}$ usw.), zugänglich:

$$P_i(E) = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \dots \quad , \quad (2.61)$$

wobei P hier in Richtung i dargestellt ist.

Es sei angemerkt, dass die Polarisation hier und im Folgenden ohne den Faktor ϵ_0 angegeben wurde. Die SHG-Spektroskopie liefert nur für Systeme ohne Zentrosymmetrie Signale. Die Ursache hierfür ist, dass im Falle der Zentrosymmetrie $\underline{P}(\underline{E}) = -\underline{P}(-\underline{E})$ gilt, d.h. die Polarisation hat unabhängig vom Vorzeichen des Feldes den gleichen Betrag. Dies gilt, wenn alle geraden Terme aus Gleichung 2.61 null sind. Aufgrund der Zentrosymmetrie der tieferliegenden Teile des Festkörpers fallen $\underline{\chi}^2$ und weitere quadratische Terme weg. Dadurch ist der Bulk SHG-inaktiv, wodurch Systeme oberflächensensitiv untersucht werden können. Die Effekte von $\underline{\chi}^{(4)}$ und höherer Ordnungen wurden als vernachlässigbar klein angenommen, wodurch die Polarisation der Moleküle hauptsächlich durch $\underline{\chi}^{(2)}$ bzw. $\underline{\beta}$ verursacht wird. Die SHG Signalintensität wird demnach hauptsächlich von der nichtlinearen Polarisation 2. Ordnung $\underline{P}^{(2)}$ hervorgerufen.

2.3.1.1 Zeitabhängige Felder: Dynamische (Hyper-)Polarisierbarkeiten

Nach Gleichung 2.61 ist die Polarisation zweiter Ordnung $\underline{P}^{(2)}$ quadratisch von der Feldstärke \underline{E} abhängig. Die Feldstärke kann dabei statisch ($\omega = 0$) oder dynamisch ($\omega \neq 0$) sein. Für ein zeitabhängiges Feld $\underline{E}(t)$ ergibt sich unter der Annahme, dass das Feld $\underline{E}(t)$ zwei Frequenzkomponenten ω_1 und ω_2 besitzt, folgender Ausdruck:

$$\underline{E}(t) = \underline{E}_1 \cos(\omega_1 t) + \underline{E}_2 \cos(\omega_2 t) \quad , \quad (2.62)$$

2 Methodik

also:

$$\underline{E}(t) = \underline{E}_1 \frac{e^{i\omega_1 t} + e^{-i\omega_1 t}}{2} + \underline{E}_2 \frac{e^{i\omega_2 t} + e^{-i\omega_2 t}}{2} . \quad (2.63)$$

Durch Quadrieren dieser Gleichung bekommt man letztendlich:

$$\begin{aligned} E(t)^{(2)} = \frac{1}{4} \left[\underbrace{|E_1|^2 e^{-i2\omega_1 t} + |E_2|^2 e^{-i2\omega_2 t}}_{SHG} + \underbrace{2(|E_1|^2 + |E_2|^2)}_{\text{Gleichrichtung}} \right. \\ \left. + \underbrace{2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}}_{SFG} + \underbrace{2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t}}_{DFG} + \dots \right] . \end{aligned} \quad (2.64)$$

In Gleichung 2.64 sind alle wichtigen Effekte, die durch ein zeitabhängiges Feld $\underline{E}(t)$ auf die makroskopische Polarisierung 2. Ordnung $\underline{P}^{(2)}(t)$ einwirken, aufgezeigt. Diese Effekte sind die Frequenzverdopplung (SHG), die Summenfrequenzerzeugung (SFG), die Differenzfrequenzerzeugung (DFG) und die optische Gleichrichtung, wobei die folgenden Frequenzabhängigkeiten vorliegen: $2\omega_1$ ($2\omega_2$), 0 , $\omega_1 + \omega_2$ und $\omega_1 - \omega_2$ [79–81].

2.3.2 Praktische Bestimmung der statischen und dynamischen Hyperpolarisierbarkeiten

Die Hyperpolarisierbarkeiten im statischen Feld können numerisch unter Verwendung des induzierten Dipolmoments μ_{ind} berechnet werden:

$$\beta_{ijk} = \frac{\partial^2 \mu_{ind,k}}{\partial E_i \partial E_j} . \quad (2.65)$$

Diese als *finite field* bezeichnete Methode wurde für die statischen Hyperpolarisierbarkeiten auf MP2-Niveau genutzt.

Zur Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeiten auf HF-Niveau wurde die *coupled perturbed* Hartree-Fock (CPHF) [82,83] verwendet. Diese Methode stellt analytische Lösungen der Ableitungen aus Gleichung 2.65 zur Verfügung, wodurch mögliche numerische Fehler umgangen werden. CPHF ist eine störungstheoretische Methode, bei der die Antwort eines Referenzsystems auf externe Störungen beschrieben wird. In unseren Fall ist das Referenzsystem ein Hartree-Fock-Zustand und die externe Störung ein elektrisches Feld. Durch die CPHF-Methode erhält man Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten, die zum induzierten Dipolmoment beitragen.

Für die frequenzabhängige (dynamische) Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeiten wird ein zeitabhängiger Hamiltonoperator $\hat{H}(t)$ mit der zeitabhängigen Störung $\hat{V}(t)$ eingeführt:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \underbrace{\hat{\underline{\mu}} \underline{E}(t)}_{\hat{V}(t)} \quad (2.66)$$

mit dem zeitabhängigen Feld $\underline{E}(t)$ aus Gleichung 2.62 und dem Dipoloperator des Moleküls $\hat{\underline{\mu}}$:

$$\hat{\underline{\mu}} = - \sum_{i=1}^{N_e} \underline{r}_i + \sum_{A=1}^{N_A} Z_A \underline{R}_A \quad . \quad (2.67)$$

Für das in Gleichung 2.60 eingeführte, induzierte Dipolmoment $\mu_{ind,i}$ erhält man im frequenzabhängigen Fall mit Licht der Frequenz ω folgender Ausdruck mit $\omega_1 = 0$ und $\omega_2 = \omega$, sowie $\underline{E}_1 = \underline{E}_0$ und $\underline{E}_2 = \underline{E}_\omega$ [84]:

$$\begin{aligned} \mu_{ind,i} = & \sum_j \left(\alpha_{ij}(0;0) E_{0j} + \alpha_{ij}(-\omega;\omega) E_{\omega j} \cos(\omega t) \right. \\ & + \sum_k \left(\frac{1}{2} \beta_{ijk}(0;0,0) E_{0j} E_{0k} + \beta_{ijk}(-\omega;0,\omega) E_{0j} E_{\omega k} \cos(\omega t) \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{4} \beta_{ijk}(0;\omega,-\omega) E_{\omega j} E_{\omega k} + \frac{1}{4} \beta_{ijk}(-2\omega;\omega,\omega) E_{\omega j} E_{\omega k} \cos(2\omega t) + \dots \right) \right) \end{aligned} \quad (2.68)$$

mit $i, j, k \in \{x, y, z\}$.

Aus dem Gesamtfeld $\underline{E} = \underline{E}_0 + \underline{E}_\omega \cos(\omega t)$ sind der zeitunabhängige Anteil des elektrischen Feldes E_{0i} (in Richtung i) und der zeitabhängige Anteil des elektrischen Feldes $E_{\omega i}$ (in Richtung i und bei Licht der Frequenz ω) zugänglich. In Gleichung 2.68 sind die statische und dynamische Polarisierbarkeit $\alpha_{ij}(0;0)$ bzw. $\alpha_{ij}(-\omega;\omega)$ enthalten. Des Weiteren sind $\beta_{ijk}(0;0,0)$ die statische Hyperpolarisierbarkeit, $\beta_{ijk}(-\omega;0,\omega)$ der elektrooptische Effekt, $\beta_{ijk}(0;\omega,-\omega)$ die optische Gleichrichtung und $\beta_{ijk}(-2\omega;\omega,\omega)$ die für die Frequenzverdoppelung verantwortliche dynamische Hyperpolarisierbarkeit. Im Fall von $\beta_{ijk}(-2\omega;\omega,\omega)$ ist -2ω die Frequenz des reflektierten Lichts in Richtung i und ω die Frequenz der beiden einfallenden Lichtstrahlen in Richtung j und k . Die statische Hyperpolarisierbarkeit $\beta_{ijk}(0;0,0)$ und dynamische Hyperpolarisierbarkeit $\beta_{ijk}(-2\omega;\omega,\omega)$ sind für die theoretische Untersuchung in dieser Arbeit von entscheidender Bedeutung.

2.3.3 Skalierungsmethode von Champagne *et al.*

Die frequenzabhängige Berechnung der Hyperpolarisierbarkeit hängt bei Molekülen mit *push-pull* π -Systemen, wie bei den hier untersuchten Fulgimiden, stark von der Elektronenkorrelation ab [85]. Die Ergebnisse mit CPHF sind daher zu ungenau. Da die Elektronenkorrelation bei Wellenfunktions-Methoden (MP2) für ein System der Größe der Fulgimide sehr rechenintensiv ist, wurden verbesserte dynamische Hyperpolarisierbarkeiten durch die Methode von *Champagne* berechnet [86]:

$$\beta_{MP2}(-2\omega; \omega, \omega) \approx \frac{\beta_{CPHF}(-2\omega; \omega, \omega)}{\beta_{CPHF}(0; 0, 0)} \beta_{MP2}(0; 0, 0) \quad . \quad (2.69)$$

Die statischen Hyperpolarisierbarkeiten auf MP2-Niveau $\beta_{MP2}(0; 0, 0)$ werden dabei ins Verhältnis mit den frequenzunabhängigen und -abhängigen Hyperpolarisierbarkeiten gesetzt, basierend auf CPHF $\beta_{CPHF}(0; 0, 0)$ bzw. $\beta_{CPHF}(-2\omega; \omega, \omega)$. Dadurch können die dynamischen Hyperpolarisierbarkeiten näherungsweise auf MP2-Niveau erhalten werden. Diese Methode wurde bereits für mehrere Systeme erfolgreich angewendet [86–90]. Dieses Skalierungsverfahren geht davon aus, dass der Frequenzdispersionsfaktor F_{zzz} von β_{zzz} für den korrelierten (MP2) und unkorrelierten Fall (HF) ähnlich sind. Diese Annahme hat sich für verschiedene Systeme, unter anderem für *push-pull* Systeme, als gültig erwiesen [91, 92].

2.3.4 Vereinfachte, aus Hyperpolarisierbarkeiten abgeleitete Kenngrößen

Für die molekulare Untersuchung von SHG-Signalen ist die genaue Kenntnis über die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche erforderlich. Die Orientierung ist für die hier untersuchte Molekülklasse der Fulgimide (Kapitel 4) jedoch unbekannt. Eine Möglichkeit dieses Problem zu beseitigen, wäre für alle möglichen molekularen Konformationen die NLO-Antwort zu berechnen [93].

Hier wurde die NLO-Antwort aus einfacheren, charakteristischen Kenngrößen abgeschätzt, wobei alle hier definierten Größen von der Wahl des Koordinatensystems abhängen. Eine nützliche Abschätzung für das SHG-Signal ist die gemittelte Hyperpolarisierbarkeit $\tilde{\beta}_0$ [94]:

$$\tilde{\beta}_0 = \left(\tilde{\beta}_x^2 + \tilde{\beta}_y^2 + \tilde{\beta}_z^2 \right)^{1/2} \quad (2.70)$$

mit den Komponenten $\tilde{\beta}_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{j \neq i} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji})$.

Die Elemente $\tilde{\beta}_i$ ($i \in \{x, y, z\}$ in Bezug zur Oberfläche) definieren einen sogenannten ‘‘Hyperpolarisierbarkeitsvektor’’ $\underline{\tilde{\beta}} = (\tilde{\beta}_x, \tilde{\beta}_y, \tilde{\beta}_z)$. Aufgrund des p-polarisierten Charakters der SHG-Experimente, die in Kapitel 4 diskutiert wurden und der beobachteten Dominanz des β_{zzz} -

Tensorelements (siehe Abb. 4.2), insbesondere $\tilde{\beta}_z$ und β_{zzz} selbst, dienen diese als weitere Kenngrößen zur Abschätzung der experimentellen NLO-Antworten. Ferner kann ein Asymmetriewert, der das Verhältnis der senkrechten Komponente $\tilde{\beta}_z$ zu der parallelen Komponente $\beta'_{x,y}$ beschreibt, ebenfalls als Kenngröße dienlich sein:

$$a = \left| \frac{\tilde{\beta}_z}{\beta'_{x,y}} \right| \quad (2.71)$$

mit $\tilde{\beta}_{x,y} = \sqrt{(\tilde{\beta}_x^2 + \tilde{\beta}_y^2)/2}$.

Eine andere nützliche Kenngröße ist der Frequenzdispersionsfaktor $F_{zzz}(\omega)$ [88] des β_{zzz} -Tensorelements. Dieser Faktor ist definiert durch das Verhältnis zwischen statischer ($\omega = 0$) und dynamischer ($\omega \neq 0$) Hyperpolarisierbarkeit β_{zzz} :

$$F_{zzz}(\omega) = \frac{\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)}{\beta_{zzz}(0; 0, 0)} \quad . \quad (2.72)$$

Zwei weitere gemittelte Kenngrößen sind die sogenannte *electric field induced second harmonic generation* (EFISHG) Hyperpolarisierbarkeit

$$\beta_{\text{EFISHG}}(-2\omega; \omega; \omega) = \frac{3}{5} \sum_i \frac{\mu_i \tilde{\beta}_i}{|\underline{\mu}|} \quad (2.73)$$

und die Hyper Rayleigh Streuung (HRS) Hyperpolarisierbarkeit

$$\beta_{\text{HRS}}(-2\omega; \omega; \omega) = \sqrt{\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle} \quad , \quad (2.74)$$

die in Ref. [89] eingeführt werden und für die jeweils die frequenzabhängigen Hyperpolarisierbarkeiten verwendet werden. In Gleichung 2.73 wurde das Dipolmoment $\underline{\mu}$ und seine Komponenten μ_i auf MP2/6-311++G**-Niveau, unter Zuhilfenahme der mit B3LYP/6-31G* berechneten Geometrien, verwendet. Die Summen $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ und $\langle \beta_{XZZ}^2 \rangle$ in Gleichung 2.74 sind gewichtet über Nebenprodukte aller 27 Tensorelemente von $\underline{\underline{\beta}}$ und in Ref. [89] ausführlich beschrieben.

2.4 Nicht-adiabatische Dynamik

2.4.1 Grundlagen

Die *trans* \rightarrow *cis* Isomerisierung erfolgt meistens photochemisch. Diese Isomerisierung wird hier mittels Moleküldynamik unter Berücksichtigung elektronischer Übergänge untersucht. Bei der

2 Methodik

nicht-adiabatischen Dynamik werden mehrere elektronische Zustände verwendet, während bei der adiabatischen Dynamik nur ein Zustand berücksichtigt wird [95]. Die nicht-adiabatische Dynamik kann wiederum entweder durch die adiabatische oder diabatische Darstellung modelliert werden. So wird z.B. Quantendynamik häufig in diabatischer Darstellung durchgeführt, während die hier verwendete *surface hopping* Methode in adiabatischer Darstellung stattfindet. Adiabatische Zustände sind dabei Eigenzustände des elektronischen Hamiltonians, die durch nicht-adiabatische Kopplungen verknüpft sind. Im eindimensionalen Fall können sich die Zustände im Gegensatz zu den diabatischen Zuständen sehr nahe kommen, jedoch nicht kreuzen, sofern diese gleiche Raum- und Spinsymmetrie haben. Im Rahmen der nicht-adiabatischen Dynamik mit adiabatischen Zuständen wurde ein quantenklassischer Ansatz verwendet, wobei die Kernbewegung durch klassische Trajektorien $\underline{R}(t)$ [96, 97] beschrieben wird, während die Elektronen quantenmechanisch behandelt werden. Die Kernbewegung kann, wie im weiteren Verlauf gezeigt ist, durch Lösen der Newton-Gleichung bzw. einer Langevin-Gleichung erhalten werden.

Die Wellenfunktion der Elektronen kann aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung gewonnen werden, wobei hier und im Folgenden $\hbar = 1$ verwendet wurde:

$$i \frac{d\Psi(\underline{r}; \underline{R}, t)}{dt} = \hat{H}_{cn} \Psi(\underline{r}; \underline{R}, t) \quad . \quad (2.75)$$

Die Gleichung enthält den elektronischen *clamped nuclei* Hamiltonoperator $\hat{H}_{cn} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ek} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{kk}$ mit \hat{V}_{kk} als Coulomb-Abstoßung zwischen den Kernen und V_{ek} als Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron. Die elektronische zeitabhängige Wellenfunktion $\Psi(\underline{r}; \underline{R}, t)$ kann durch Linearkombination von elektronischen orthonormalen Wellenfunktionen $\Psi_j(\underline{r}; \underline{R})$ dargestellt werden, die parametrisch von \underline{R} abhängen:

$$\Psi(\underline{r}; \underline{R}, t) = \sum_j c_j(t) \Psi_j(\underline{r}; \underline{R}) \quad , \quad (2.76)$$

wobei $c_j(t)$ zeitabhängige Koeffizienten sind.

Nach Einsetzen von Gleichung 2.76 in Gleichung 2.75, multiplizieren von links mit $\Psi_k^*(\underline{r}; \underline{R})$ und integrieren über alle elektronischen Koordinaten erhält man:

$$\frac{dc_k}{dt} = - \sum_j c_j \left[i \mathcal{E}_{kj} + \left(\underline{d}_{kj} \cdot \frac{d\underline{R}}{dt} \right) \right] \quad . \quad (2.77)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die nicht-adiabatischen Kopplungen und Geschwindigkeiten der Kerne für die Koeffizienten der elektronischen Wellenfunktion eingehen. $\left(\underline{d}_{kj} \cdot \frac{d\underline{R}}{dt} \right)$ stellt dabei ein Skalarprodukt dar. Die benötigten Matrixelemente \mathcal{E}_{kj} des *clamped nuclei* Hamiltonian

werden berechnet durch:

$$\mathcal{E}_{kj} = \int \Psi_k^*(\underline{r}; \underline{R}) \hat{H}_{cn} \Psi_j(\underline{r}; \underline{R}) d\underline{r} \quad (2.78)$$

mit den nicht-adiabatischen Kopplungsvektoren \underline{d}_{kj} :

$$\underline{d}_{kj}(\underline{R}) = \int \Psi_k^*(\underline{r}; \underline{R}) \nabla_{\underline{R}} \Psi_j(\underline{r}; \underline{R}) d\underline{r} \quad . \quad (2.79)$$

Falls $\Psi_j(\underline{r}; \underline{R})$ Eigenzustände des Hamiltonian \hat{H}_{cn} sind, so handelt es sich um adiabatische Zustände und es gilt $\mathcal{E}_{kj} = \mathcal{E}_k \delta_{kj}$, wobei $\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_k(\underline{R})$ die Potentialenergieflächen (*potential energy surfaces* = PESs) sind.

Für die Modellierung der klassischen Kerndynamik, d.h. zu Berechnung von $\underline{R}(t)$, stehen zwei gebräuchliche Modelle zur Verfügung. Das erste Modell ist die *Ehrenfest* bzw. *mean-field* Dynamik. Das gemittelte Potential für die Kernbewegung sieht dabei folgendermaßen aus:

$$V(\underline{R}) = \int \Psi^*(\underline{r}; \underline{R}, t) \hat{H}_{cn} \Psi(\underline{r}; \underline{R}, t) d\underline{r} = \sum_k \sum_l c_k^* c_l \mathcal{E}_{kl} \quad . \quad (2.80)$$

Das zweite Modell ist die *surface hopping* Dynamik. Bei diesem Modell wird zu jedem Zeitpunkt die Kernbewegung auf der Potentialfläche zum aktuellen Zustand k bestimmt. Für das zugehörige Potential der Kernbewegung gilt:

$$V(\underline{R}) = \mathcal{E}_{kk}(\underline{R}) \quad . \quad (2.81)$$

Das System kann je nach Wahrscheinlichkeit der Zustände $P_k(t) = |c_k(t)|^2$ in andere Zustände springen (*hop*). Zu welchem Zeitpunkt ein Wechsel in einen anderen Zustand erfolgen soll und in welchen neuen Zustand das Molekül springt, wird durch einen stochastischen Algorithmus bestimmt. Eine verbreitete Methode dafür ist Tullys *fewest switches* Algorithmus [96]. Dieser Algorithmus sorgt für die Verteilung der Zustandspopulationen, d.h. die Verteilung der Trajektorien auf elektronische Zustände erfolgt entsprechend der Wahrscheinlichkeit der Zustände bei minimaler Anzahl an Sprüngen. Mithilfe von Gleichung 2.77 kann die Wahrscheinlichkeit der Zustände $P_k(t)$ nach der Zeit abgeleitet werden:

$$\frac{dP_k}{dt} = \sum_j \left[2 \operatorname{Re} \left(c_k^* c_j \left(\underline{d}_{kj} \cdot \frac{d\underline{R}}{dt} \right) \right) - 2 \operatorname{Im} (c_k^* c_j \mathcal{E}_{kj}) \right] \quad . \quad (2.82)$$

2 Methodik

Die Wahrscheinlichkeit g_{kj} vom aktuellen Zustand k in einen anderen Zustand j zu springen wird mit dem Ausdruck berechnet:

$$g_{kj} = \frac{\Delta t}{P_k} \left[2 \operatorname{Re} \left(c_k^* c_j \left(\underline{d}_{kj} \cdot \frac{d\underline{R}}{dt} \right) \right) - 2 \operatorname{Im} (c_k^* c_j \mathcal{E}_{kj}) \right] . \quad (2.83)$$

Im Fall von $g_{kj} < 0$ wird die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung als Null angenommen. Ist die Wahrscheinlichkeit $g_{kj} > 0$ wird eine Zufallszahl ξ unter der Bedingung $0 < \xi < 1$ gezogen. Für das hier verwendete allgemeine n-Zustandsmodell treten folgende zwei Fälle auf:

- 1) wenn $\sum_{i=1}^{j-1} g_{ki} < \xi < \sum_{i=1}^j g_{ki}$, dann erfolgt ein Sprung $k \rightarrow j$.
- 2) wenn $\sum_{i=1}^n g_{ki} < \xi$ wird kein Sprung durchgeführt.

Für die Langevin-Molekularbewegung, die durch adiabatische (nur ein Zustand wird betrachtet) Dynamik im Grundzustand beschrieben wird, wird die Kernbewegung der klassischen Trajektorie durch Lösen der Langevin-Gleichung (Erweiterung der Newton-Gleichung) beschrieben. Dadurch können Temperatur- und Lösungsmittelleffekte (letztere spielen hier jedoch keine Rolle) nachgeahmt werden. Die Langevin-Gleichung ist nachfolgend aufgeführt:

$$\underbrace{M_A \frac{d^2 \underline{R}_A}{dt^2}}_{\text{Newton-Gleichung}} = -\nabla_{\underline{R}_A} V(\underline{R}_A) - \Gamma \frac{d\underline{R}_A}{dt} + \underline{f}_A(t) \quad (2.84)$$

mit dem Reibungskoeffizienten Γ , einer zufälligen Kraft $\underline{f}(t)$ und der Kernmasse M_A des Atoms A. Für die Langevin-Molekularbewegung von Azobenzol wurde $\Gamma = 1/0.23426 \text{ ps}^{-1}$ gewählt (siehe Abschnitt 5.3) und $\underline{f}(t)$ nach dem Fluktuations-Dissipations-Theorem [98] so bestimmt, dass die resultierende kinetische Energie der Kerne einer Temperatur von 300 K entspricht. Die Temperatur wird also konstant gehalten, während die Energie nicht erhalten wird. Für die nicht-adiabatische Dynamik, die nach der Langevin-Molekularbewegung folgt, wird die Trajektorie nach der elektronischen Anregung nicht mehr von Reibung oder zufälligen Kräften beeinflusst, d.h. es wird die Newton-Gleichung gelöst. Die elektronische Anregung erfolgt hier indem man von einem angeregten Zustand startet. Dieser Zustand wird aus dem in Abb. 5.8 beschriebenen Verfahren in einen bestimmten Energiebereich ausgewählt.

Durch die klassische Beschreibung der Kerne müssen die Potentialflächen $V(\underline{R})$ und die elektronische Wellenfunktion $\Psi(\underline{r}; \underline{R}, t)$ zu jedem Zeitpunkt t nur an einem Punkt $\underline{R}(t)$ bekannt sein. Dadurch ist es möglich die PESs *on the fly* zu berechnen, d.h. ohne Kenntnis der globalen PESs.

Es werden zu jedem Propagationszeitpunkt Koordinaten und Energien der generierten Strukturen als auch Gradienten (Kräfte) erhalten. Zudem werden die nicht-adiabatischen Kopplungen

(\approx Sprungwahrscheinlichkeiten) berechnet. Erfolgt ein Sprung in der Potentialfläche wird die Reskalierung der Geschwindigkeit der Kerne (\sim Änderung der kinetischen Energie) erzwungen. Die potentiellen Energien, d.h. Zustandsenergien, ändern sich dabei ebenfalls, sodass die Gesamtenergie konstant bleibt.

Die Energien, Gradienten und nicht-adiabatischen Kopplungen können durch First Principles (*ab initio* und DFT) oder semiempirischen Methoden beschrieben werden [99]. Die letztgenannten Methoden sind für die Dynamik gut geeignet, da diese nicht rechenintensiv sind. Hier wurde die semiempirische AM1/FOMO-CI Methode verwendet, welche im nächsten Abschnitt näher erläutert wird.

2.4.2 Die AM1-Methode

In Abschnitt 2.1.2.1 wurde die Roothaan-Hall-Gleichung (Gleichung 2.8) beschrieben, wobei die Koeffizienten $C_{\mu i}$ iterativ gefunden wurden. Bei der semiempirischen AM1-Methode [100] findet man die Koeffizienten $C_{\mu i}$ ebenfalls iterativ, jedoch werden semiempirische Parameter verwendet. AM1 ist eine vereinfachte, semiempirische *Neglect of Diatomic Differential Overlap* (NDDO)-Methode [101]. Im Rahmen der AM1-Methode werden die folgenden über Hartree-Fock-Methode hinausgehenden Näherungen eingeführt:

- 1) Die Valenzelektronen werden in einer Minimalbasis berücksichtigt, wobei alle anderen Elektronen zusammen mit dem Atomkern den Rumpf des Atoms darstellen.
- 2) Die Roothaan-Hall-Gleichung 2.8 vereinfacht sich zu:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} \delta_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i C_{\mu i} \quad (2.85)$$

mit $\delta_{\mu\nu}$ als Kronecker-Delta, welches 1 ist für $\mu = \nu$ und in allen anderen Fällen 0.

- 3) Die Zweielektronenintegrale $\langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle$ werden vernachlässigt, wenn die Atomorbitale μ und ν oder λ und σ zu unterschiedlichen Atomen gehören. Es wird angenommen, dass die atomartige Basis ϕ_{μ} und ϕ_{ν} stets dem Atom A zugeordnet ist, während ϕ_{λ} und ϕ_{σ} zum dem Atom B gehören.

- 4) Die Nichtdiagonalelemente der Rumpfmatrix werden berechnet durch:

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} \quad , \quad (2.86)$$

wobei β_{AB} ein von den Atomen A und B abhängiger Parameter ist.

- 5) Alle verbliebenen Integrale werden mit Parametern berechnet, welche an experimentelle Daten gefittet wurden. Die AM1-Methode wurde hier nur für auf Azobenzol basierende Sys-

teme durchgeführt. Die für Azobenzol verwendeten Parameter können in den Ref. [102, 103] eingesehen werden.

2.4.2.1 Die FOMO-CI-Methode

Die semiempirische AM1-Methode liefert nur Ergebnisse für den Grundzustand. Um angeregte Zustände für die nicht-adiabatische Dynamik zu erhalten, wurde AM1 mit einem Konfigurationsinteraktions-(CI)-Ansatz mit fließenden Molekülorbitalbesetzungszahlen (FOMO) [104] verwendet.

Die CI-Methode liefert allgemein angeregte Zustände und Korrelationsenergie E_{corr} für jeden Zustand. Bei der CI-Methode wird die Wellenfunktion für den i -ten Zustand Ψ_i folgendermaßen beschrieben:

$$\Psi_i = D_0\Psi_0 + \underbrace{\sum_{a=1}^{N_e} \sum_{r=N+1}^{N_{virt}} D_a^r \Psi_a^r}_{\text{Einfachanregungen}} + \underbrace{\sum_{a<b}^{N_e} \sum_{r<s}^{N_{virt}} D_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs}}_{\text{Doppelanregungen}} + \dots \quad (2.87)$$

mit den CI-Zuständen Ψ_i als Linearkombination der Grundzustandsdeterminante, Einfachanregungen $a \rightarrow r$ Ψ_a^r , Doppelanregungen $a,b \rightarrow r,s$ Ψ_{ab}^{rs} und so weiter. N_{virt} ist die Anzahl der virtuellen Orbitale und D sind die Entwicklungskoeffizienten der jeweiligen Slaterdeterminanten, wobei die CI Koeffizienten aus den Diagonalelementen gewonnen werden. Für AM1 wird Ψ_i erhalten, indem man eine AM1-Referenz einführt: $\Psi_0 = \Psi_0^{AM1}$. Aus den CI-Rechnungen werden für jeden berücksichtigten Übergang die Übergangsdipolmomente $\underline{\mu}_{fi}(\underline{R})$ mit f und i für End- bzw. Ausgangszustand berechnet. Unter Zuhilfenahme der Wellenfunktionen Ψ_f und Ψ_i erhält man für $\underline{\mu}_{fi}(\underline{R})$:

$$\underline{\mu}_{fi}(\underline{R}) = \int \Psi_f^*(\underline{r}; \underline{R}) \hat{\underline{\mu}} \Psi_i(\underline{r}; \underline{R}) d\underline{r} \quad (2.88)$$

mit dem Dipoloperator $\hat{\underline{\mu}}$ (Gleichung 2.67).

Für die nicht-adiabatische Moleküldynamik von Azobenzol (Kapitel 5) wurde CI *singles* (CIS) in einem aktiven Raum (22 Elektronen in 21 Orbitalen) verwendet, welches mit CAS-CI in einem Unterraum (8 Elektronen in 6 Orbitalen) kombiniert wurde. Diese Räume basieren hier auf eine AM1-Referenz. Für den offenen Orbitalraum (*open orbital space*) wurden Einfachanregungen in Betracht gezogen, während im kleinen Bereich, dem vollständigen aktiven Raum (*complete active space*), alle möglichen Ein- und Mehrfachanregungen berücksichtigt wurden. Der hier gewählte Raum (22,21)/(8,6) stellt einen Kompromiss zwischen genauen Anregungsspektren der Moleküle und der Verwendung vieler Trajektorien (d.h. wenig rechenintensive Rechnungen) für verlässliche Statistiken dar [35].

Die Molekülorbitale werden durch SCF Rechnungen mit beliebigen Besetzungszahlen N_i für die aktiven Orbitale erhalten. Die aktiven Orbitale ($0 < N < 2$) sind die im CI verwendeten Orbitale (hier 21). Die inaktiven Orbitale sind die Orbitale, die energetisch gesehen entweder unterhalb dieser 21 aktiven Orbitale liegen, also doppelt besetzt ($N = 2$) sind oder die energetisch höher liegen und damit unbesetzt ($N = 0$) sind. Für die Langevin-Molekülbewegung und die anschließende nicht-adiabatische Dynamik wurden die besetzten inaktiven und die aktiven Orbitale verwendet. Zur Aufstellung der Ladungsdichtebindungsordnungsmatrix \underline{P} (Gleichung 2.11) werden diese Besetzungszahlen N_i benötigt. Ein Orbital mit der Energie E_i hat dabei folgende Besetzungszahl:

$$N_i = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}w} \int_{-\infty}^{E_F} \exp\left(-\frac{(E - E_i)^2}{2w^2}\right) dE \quad (2.89)$$

mit der Fermi-Energie E_F , der Energie des i -ten Orbitals E_i und einem spektralen Verbreiterungsfaktor w (hier $w = 0.1 E_h$), der die Besetzungsverteilung unter und über dem Fermi-Level bestimmt. Die Fermi-Energie wird so gewählt, dass die Summe der Besetzungszahlen $\sum_i N_i$ gleich der Gesamtanzahl der Elektronen entspricht.

Durch Einführung der fließenden Molekülorbitalbesetzungszahlen können die ausgewählten Orbitale “offen” sein, d.h. zwischen 0 und 2 variieren. Dadurch kann die Besetzungszahl selbstkonsistent bezüglich ihrer Energie bestimmt werden, sodass die Beschreibung der angeregten Zustände deutlich verbessert wird [105]. Die fließenden Besetzungszahlen werden nur für die SCF-Rechnung verwendet, um dadurch “maßgeschneiderte” Orbitale zu erhalten. Danach erfolgt die CI-Rechnung, wobei eine ganzzahlige Anzahl von Elektronen vom Orbital a zum Orbital r übertragen werden. Die fließenden Molekülorbitalbesetzungszahlen sind zudem notwendig, um einen homolytischen Bindungsbruch ($N_i = 1$ für HOMO und LOMO) und eine ausgewogene Behandlung degenerierter Orbitale in offenen Dissoziationsfragmenten zu ermöglichen. Des Weiteren verbessern diese Besetzungszahlen die numerische Stabilität des Algorithmus bei sich drehenden Doppelbindungen.

2.5 Verwendete Programme

Die Elektronenstrukturrechnungen, Geometrieoptimierungen und Normalmodenanalysen wurden mithilfe von GAUSSIAN09 Revision D.01 durchgeführt [106]. Die Rechnungen unter Berücksichtigung von Dispersion wurden mit D3-Korrekturen vorgenommen [67]. Die Ergebnisse, beruhend auf der nicht-adiabatischen Dynamik, wurden mit dem Programmpaket MOPAC 2002 [107], welches dankenswerterweise von Prof. Dr. Giovanni Granucci bereitgestellt

2 Methodik

wurde, erhalten.

3 Über die thermische Isomerisierung in MOFs [108]

3.1 Experimente

Die thermische *cis* (*Z*) \rightarrow *trans* (*E*) Isomerisierung von Azobenzol ist eine prototypische Reaktion für molekulare Schalter, die Aussagen über die thermische Stabilität ermöglicht. Azobenzol wird seit Jahrzehnten untersucht, aber dessen Kinetik ist noch nicht vollständig verstanden. Dabei sind besonders Untersuchungen ohne störenden Einfluss des Lösungsmittels von Interesse. Hier wurden quantenchemische Berechnungen zur Modellierung der Thermodynamik und Kinetik eines experimentellen Benchmark-Systems durchgeführt, bei dem ein modifiziertes Azobenzol in ein metallorganisches Gerüst (MOF, *metal organic framework*) eingebettet wurde. Durch das MOF wurden lösungsmittelfreie Bedingungen erzielt, wodurch ein "Benchmark" für die Kinetik der *cis* \rightarrow *trans* Isomerisierung von Azobenzolen geschaffen wurde. Für die thermische *cis* \rightarrow *trans* Rückisomerisierung wurde die Validität der Theorie des Übergangszustandes nach Eyring und der Arrhenius-Gleichung getestet. In diesem Zusammenhang ist der Beitrag von Wöll und Mitarbeitern [75] von besonderer Bedeutung, da deren Daten als experimenteller Maßstab für die Theorie dienlich sind. In Ref. [75] wurden die *cis* \rightarrow *trans* Isomerisierungsraten für ein modifiziertes Azobenzol, das in MOF Umgebungen eingebettet wurde, gemessen. Aus der Auftragung $\ln k(T)$ gegen $\frac{1}{T}$ im Temperaturbereich zwischen 312 und 385 K wurden Aktivierungsenergien E_a und Arrhenius-Vorfaktoren A (siehe Gleichung 2.46 und 2.47) für zwei verschiedene MOFs mit unterschiedlichen Porengrößen bestimmt. Die beiden experimentell untersuchten MOFs sind in Abb. 3.1 dargestellt und werden als MOF A (MOF mit den größeren Hohlräumen) und MOF B (MOF mit kleineren Hohlräumen) bezeichnet. Beide besitzen den zentralen Linker und die Schalteinheit AzoBiPyB *4,4'-(2-Phenyl-diazenyl)-1,4-Phenylene dipyridin* bzw. $\text{H}_5\text{C}_6\text{-NN-C}_6\text{H}_3(\text{C}_5\text{NH}_4)_2$ [75]. Für das MOF A wird angenommen, dass die thermische *cis* \rightarrow *trans* Isomerisierung im Wesentlichen "frei" verläuft. Dies gilt jedoch nicht für die Pyridine, die nichtkovalent an Kupfer gebunden sind und sich dadurch nicht frei drehen oder verschieben können. Für das MOF B können durch Wechselwirkungen mit den Wänden der kleineren Hohlräume sterische Hinderungen auftreten. Das Photoschalten (ohne die thermische Rückreaktion) wurde von Wöll und Mitarbeitern ebenfalls für ähnliche azobenzolhaltige MOFs [109] untersucht. Die in Tab. 3.1 gezeigten Werte E_a und A und $k_{Z \rightarrow E}$ stammen von

3 Über die thermische Isomerisierung in MOFs

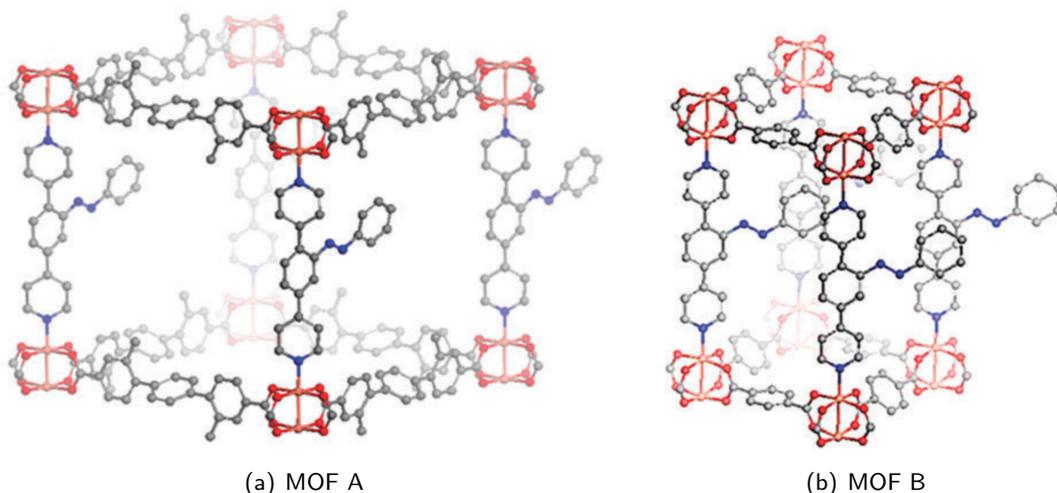


Abbildung 3.1: Experimentell untersuchte MOFs in Ref. [75]. Das MOF mit den größeren Hohlräumen $\text{Cu}_2(\text{DMTPDC})_2(\text{AzoBiPyB})$ (a) wird hier und im Folgenden als MOF A bezeichnet, während das MOF mit kleineren Hohlräumen $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{AzoBiPyB})$ (b) MOF B genannt wird. Die MOFs besitzen beiden den zentralen Linker und die Schalteinheit AzoBiPyB *4,4'-(2-Phenyldiazenyl)-1,4-Phenylen* dipyridin bzw. $\text{H}_5\text{C}_6\text{-NN-C}_6\text{H}_3(\text{C}_5\text{NH}_4)_2$. Das AzoBiPyB ist hier in der *trans*-Form gezeigt. Die Abbildung wurde mit Erlaubnis von Prof. Dr. Christoph Wöll und Vielfältigungsgenehmigung der PCCP aus Ref. [75] entommen.

einem Arrhenius-Fit der kinetischen Daten aus der Ref. [75], während die anderen thermodynamischen Größen aus TST (siehe Abschnitt 2.2) bei $T = 350 \text{ K}$ berechnet wurden. Für MOF A findet man Aktivierungsenergien, Enthalpien und freie Enthalpien in der Größenordnung von 1.1 eV (Tab. 3.1) und eine negative Aktivierungsentropie, die einen “geordneteren” Übergangszustand im Vergleich zu Z nahelegt. Die Entropie wird mithilfe des Vorfaktors A berechnet, der aufgrund der Extrapolation von Daten aus einem engen Temperaturintervall (um 350 K) auf $1/T \rightarrow 0$ große Unsicherheiten aufweisen kann. Die negative Aktivierungsentropie ist mit vielen anderen Messungen für Azobenzol in Lösung konsistent [24, 110–113], obwohl ebenfalls Beispiele mit positiven Aktivierungsentropien existieren [111].

Aus der Tab. 3.1 erkennt man deutliche Unterschiede zwischen beiden MOFs. Für das MOF B sind im Vergleich zu MOF A die Aktivierungsenergie und der Vorfaktor größer. Die Geschwindigkeitskonstanten bei 350 K sind etwa eine Größenordnung höher für das MOF A als für das MOF B. Dies spiegelt die stärkeren geometrischen Einschränkungen im MOF B wider, welche die Isomerisierung behindern.

Es wurden bereits für andere Azobenzole, wenn auch in Lösung [24], gute Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment für die Aktivierungsenergien und freien

Tabelle 3.1: Experimentelle kinetische Parameter für die *cis* → *trans* Isomerisierung von AzoBiPyB in MOF A (große Hohlräume) und MOF B (kleine Hohlräume). Die experimentellen Werte für E_a und A und $k_{Z \rightarrow E}$ stammen von einem Arrhenius-Fit der kinetischen Daten aus der Ref. [75], während die anderen thermodynamischen Größen aus TST (siehe Abschnitt 2.2) bei $T = 350$ K aus den experimentellen Daten berechnet wurden. Die Fehlerbalken für E_a und A resultieren aus dem in Ref. [75] verwendeten Programm, während die anderen Fehlerbalken aus Gleichung 2.46 und 2.47 erhalten wurden.

MOF	E_a (eV)	A (10^{13} s^{-1})	ΔH^\ddagger (eV)	ΔS^\ddagger (J/(K mol))	ΔG^\ddagger (eV)	$k_{Z \rightarrow E}$ (s^{-1})
A	1.09 ± 0.09	0.33 ± 0.06	1.06 ± 0.09	-14.9 (+1.4/-1.7)	1.11 ± 0.09	7×10^{-4}
B	1.18 ± 0.12	1.3 ± 0.2	1.15 ± 0.12	-3.5 (+1.2/-1.4)	1.16 ± 0.12	1×10^{-4}

Aktivierungsenthalpien auf einem vergleichsweise einfachen Niveau (B3LYP/6-31G* mit Dispersionskorrekturen) aufgezeigt. Allerdings sind theoretische Arrhenius-Vorfaktoren und Aktivierungsentropien in qualitativer Hinsicht nach wie vor nicht mit dem Experiment in Einklang zu bringen. Es werden mehrere Faktoren diskutiert, die einen Einfluss auf die Aktivierungsentropien haben können, darunter dynamische und geometrische Einschränkungen, die durch die MOF Umgebung verursacht werden (siehe Abschnitt 3.2.2).

3.2 Molekulare Modelle

Das in Abb. 3.2 gezeigte AzoBiPyB-Molekül stammt aus den MOF-Strukturen von Ref. [75], wobei hier nur der zentrale Linker und die schaltbare Einheit betrachtet wurden.

Das erste molekulare Modell, welches in Abschnitt 3.2.1 beschrieben wird, besteht aus uneingeschränkten Strukturen mit den Spezies E, Z, TS1 und TS2 des Moleküls. Das uneingeschränkte Modell vernachlässigt mögliche dynamische oder geometrische Einschränkungen, die von der MOF-Umgebung herbeigeführt werden. Diese Einschränkungen sind teilweise für das MOF mit größeren Hohlräumen (MOF A), aber noch mehr für MOF mit kleineren Hohlräumen (MOF B) vorhanden. Die entsprechenden E, Z, TS1 und TS2, die mit B3LYP/6-31G* erhalten wurden, sind in Abb. 3.2 unten dargestellt. Es wurden dabei zwei tiefliegende Übergangszustände TS1 und TS2 gefunden.

In weiteren Modellen (siehe Abschnitt 3.2.2) wurde versucht bis zu einem gewissen Grad dynamische und/oder geometrische Einschränkungen zu berücksichtigen, wie diese durch die MOF-Umgebung erzwungen werden können. Die “dynamischen” Einschränkungen können erzwungen werden indem Rotationsbeiträge zur Entropien vernachlässigt werden. Die “statischen”

(geometrischen) Einschränkungen werden auf eine eher ‐MOF-unspezifische Weise‐ berücksichtigt, indem die Backbone-Geometrie von AzoBiPyB fixiert wurde.

3.2.1 Uneingeschränktes AzoBiPyB Modell

Als erstes wurde das uneingeschränkte Modell auf dem Niveau von B3LYP(+D3)/6-31G* untersucht, wobei die Berechnungen mit und ohne Grimmes D3-Dispersionskorrekturen [67, 68] durchgeführt wurden. Die optimierten Strukturen für Edukt und Produkt sowie die Übergangszustände für B3LYP/6-31G* sind in Abb. 3.2 dargestellt. Bei dem uneingeschränkten Modell werden durch die Geometrieoptimierung für E, Z, TS1 und TS2 die Pyridinringe in Bezug auf den zentralen Azobenzolring in die gleiche Richtung gedreht. Die relevanten interatomaren Abstände, Bindungswinkel und Diederwinkel sind in Tab. 3.2 gezeigt. Die zu den Abständen und Winkeln korrespondierende Atomnummerierung ist aus Abb. 3.2 zu entnehmen. Die Diederwinkel ω_1 und ω_2 beschreiben die ‐obere‐ und ‐untere‐ Rotation der Pyridinringe. Diese liegen in einem Bereich zwischen 135° und 145° und weisen somit eine Koplanarität mit dem zentralen Benzolring zwischen 45° und 35° auf. In der Tab. 3.2 ist unter anderem der Abstand

Tabelle 3.2: Ausgewählte interatomare Abstände, Bindungswinkel und Diederwinkel der vier in Abb. 3.2 dargestellten und definierten Strukturen auf dem Niveau von B3LYP/6-31G* und B3LYP+D3/6-31G*. Alle Abstände sind in Å, alle Winkel in ° angegeben.

	R_1	R_2	R_3	α_1	α_2	ω_1	ω_2
<i>E</i>							
B3LYP	11.48	11.13	8.00	114.9	114.8	135.8	144.7
B3LYP+D3	11.47	11.18	7.86	115.2	114.4	135.9	143.8
<i>Z</i>							
B3LYP	11.48	7.25	9.08	124.1	124.2	141.7	144.0
B3LYP+D3	11.47	6.70	9.03	122.9	122.9	140.8	143.6
TS1							
B3LYP	11.48	8.40	10.15	116.9	179.1	136.6	145.0
B3LYP+D3	11.47	8.32	10.16	116.0	177.7	135.6	145.0
TS2							
B3LYP	11.49	10.47	7.83	172.5	117.4	141.6	144.2
B3LYP+D3	11.48	10.75	7.30	176.5	116.6	139.4	142.8

R_1 gelistet, welcher den Abstand zwischen den beiden N-Atomen der Pyridinringe, d.h. die Erweiterung des BiPy-Backbones, darstellt. Dieser Abstand beträgt in allen Fällen ca. 11.48 Å unabhängig von Isomer, Übergangszustand und Berechnungsmethode. Dies zeigt, dass das

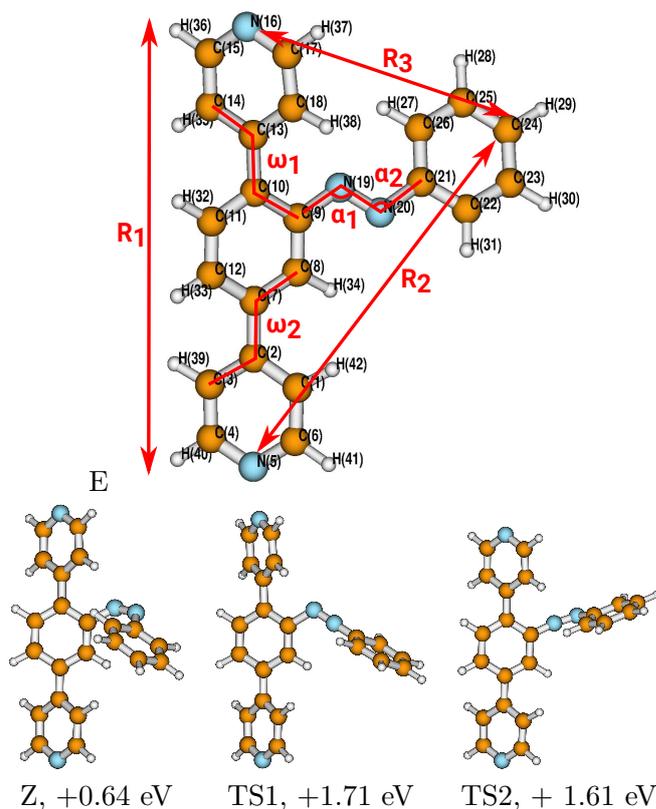


Abbildung 3.2: Uneingeschränktes Modell von AzoBiPyB. Dargestellt sind optimierte Strukturen für E in der oberen Abbildung, für die Z-Form und zwei Übergangszustände TS1 und TS2 in der unteren Abbildung, die alle auf dem Niveau von B3LYP/6-31G* erhalten wurden. In der Abbildung sind die Stickstoffatome in blau, der Kohlenstoff in orange und der Wasserstoff in weiß eingezeichnet. Die Werte unter den Strukturen sind freie Enthalpiedifferenzen bei 298.15 K in Bezug auf die E-Form, welche am stabilsten ist. Die Enthalpien wurden gemäß einer der Temperaturen im Experiment (350 K) berechnet. In der oberen Abbildung sind die Atome markiert und geometrische Größen visualisiert: R_1 = Abstand zwischen N(5)-N(16), R_2 = Abstand zwischen C(24)-N(5), R_3 = Abstand zwischen C(24)-N(16), α_1 = Winkel zwischen C(9)-N(19)-N(20), α_2 = Winkel zwischen N(19)-N(20)-C(21), ω_1 = Diederwinkel zwischen C(14)-C(13)-C(10)-C(9), ω_2 = Diederwinkel zwischen C(8)-C(7)-C(2)-C(3).

Rückgrat ziemlich starr ist, mit nur geringfügiger Änderung der Geometrie während und nach der Isomerisierung. Der Winkel α_1 definiert den “inneren” CNN-Winkel zwischen der Azogruppe und dem nächsten Atom C(9), welches zum BiPy-Backbone gehört, während α_2 den “äußeren” CNN-Winkel zwischen Azogruppe und C-Atom C(21) bildet. Die beiden Winkel liegen bei 120° für E und Z.

3 Über die thermische Isomerisierung in MOFs

Es ist bekannt, dass der energetisch günstigste Übergangszustand für die meisten Azobenzole ein Übergangszustand mit einer praktisch linearen CNN-Einheit [24, 110] ist, welcher bei einer Isomerisierung durch Inversion entsteht. Ein durch Rotationsisomerisierung erhaltener Übergangszustand mit nur nichtlinearen CNN-Einheiten kann aber auch stabiler sein, z.B. für *push-pull*-Azobenzole in polaren Lösungsmitteln [24]. Im Fall von unsymmetrisch substituierten Azobenzolen wie AzoBiPyB existieren zwei nichtäquivalente tiefliegende Übergangszustände mit linearen CNN-Einheiten. Nach Abb. 3.2 gibt es ein Übergangszustand mit der linearen CNN-Einheit auf der einen (“äußeren”) Seite TS1 und ein Übergangszustand mit der linearen CNN-Einheit auf der anderen (“inneren”) Seite TS2 des Moleküls. Für diese Übergangszustände liegt einer der CNN-Winkel wie erwartet in der Nähe von 120° , während der andere etwa 180° groß ist.

In Tab. 3.3 sind die mit B3LYP(+D3)/6-31G* berechneten thermodynamischen und kinetischen Größen für die Isomerisierung von AzoBiPyB bei 298.15 und 350 K aufgelistet. Im hier betrachteten uneingeschränkten Modell auf B3LYP/6-31G* Niveau (Abb. 3.2) ist die E-Form wie üblich stabiler als die Z-Form. Die freie Enthalpie $\Delta G = G(E) - G(Z)$ beträgt -0.640 eV und -0.642 eV bei 298.15 K bzw. 350 K. Die Dispersionskorrekturen, die mit der B3LYP+D3-Methode eingeführt wurden, sind für AzoBiPyB nicht zu vernachlässigen. Die D3-Korrektur führt zu kleineren freien Enthalpiedifferenzen $\Delta G = -0.507$ eV und -0.511 eV für die beiden untersuchten Temperaturen. Die Beiträge zu den freien Enthalpiedifferenzen ΔG sind für B3LYP+D3 bei 350 K: $\Delta E_{el} = -0.490$ eV, $\Delta E_{ZPE} = +0.005$ eV, $\Delta H_{vib}(T) = +0.004$ eV und $-T\Delta S = -0.030$ eV. Durch die Vernachlässigung der Beiträge zur Rotationsentropie ergibt $\Delta G = -0.502$ eV bei 350 K. Die Korrektur der Enthalpiedifferenzen durch Dispersion ist weitgehend auf die stärkere Stabilisierung der Z-Form im Vergleich zum E-Isomer [66] zurückzuführen. Der D3-Korrektoreffekt beträgt -1.002 eV für E und -1.136 eV für Z. Die zusätzliche Stabilisierung von Z von ~ 0.13 eV ist auf die kompaktere Struktur zurückzuführen, die kürzeren interatomaren Abstände und die damit verbundene stärkere Van-der-Waals-Wechselwirkung. Aus Tab. 3.2 ist ersichtlich, dass der äußere Benzolring des Azobenzolmoleküls mit D3-Korrektur mehr auf die BiPy-Einheit ausgerichtet ist als ohne Dispersion. R_2 , der Abstand zwischen dem Atom C(24) des “äußeren” Benzolrings und dem N-Atom des unteren Pyridinrings N(5), sinkt von 7.25 \AA auf 6.70 \AA , wenn die Dispersion einbezogen ist. Im Gegensatz ändert sich der Abstand R_2 für E nur geringfügig. R_3 , der Abstand zwischen C(24) und des “oberen” Pyridin N(16), wird ebenfalls nicht wesentlich beeinflusst.

In der Tab. 3.3 sind für die beiden tiefliegenden Übergangszustände von AzoBiPyB die verschiedenen Aktivierungsenergien $\Delta G^{\ddagger,i} = G^{\ddagger,i} - G(Z)$ ($i = 1$ für TS1, $i = 2$ für TS2) aufgeführt. In der Tabelle und aus der Abb. 3.2 ist zu sehen, dass der Reaktionsweg 1 (durch TS1) auf B3LYP-Niveau um etwa 0.1 eV ungünstiger ist als der Reaktionsweg 2 (durch TS2), $\Delta G^{\ddagger,1} = 1.065$ eV

Tabelle 3.3: Uneingeschränktes Modell der thermischen Isomerisierung von AzoBiPyB: thermodynamische und kinetische Größen für zwei verschiedene Temperaturen (298.15 K und 350 K) und Reaktionswege (1 und 2) erhalten mit B3LYP/6-31G* und B3LYP+D3/6-31G*. In der letzten Spalte wurden die Rotationsbeiträge zu den Entropien vernachlässigt.

	B3LYP 298.15 K	B3LYP+D3 298.15 K	B3LYP 350 K	B3LYP+D3 350 K	B3LYP+D3 350 K, keine Rotation (Gleichung 2.57)
ΔG (eV)	-0.640	-0.507	-0.642	-0.511	-0.502
$\Delta H^{\ddagger,1}$ (eV)	1.105	1.251	1.105	1.251	1.251
$\Delta S^{\ddagger,1}$ (J/(K mol))	+11.3	+19.4	+11.0	+19.1	+16.9
$\Delta G^{\ddagger,1}$ (eV)	1.070	1.191	1.065	1.181	1.189
$k_{Z \rightarrow E}^{(1)}$ (s ⁻¹)	5.0×10^{-6}	4.6×10^{-8}	3.4×10^{-3}	7.1×10^{-5}	5.5×10^{-5}
$E_a^{(1)}$ (eV)	1.131	1.277	1.135	1.281	1.281
$A^{(1)}$ (s ⁻¹)	6.55×10^{13}	1.74×10^{14}	7.48×10^{13}	1.97×10^{14}	1.51×10^{14}
$\Delta H^{\ddagger,2}$ (eV)	0.971	1.064	0.970	1.063	1.063
$\Delta S^{\ddagger,2}$ (J/(K mol))	+0.6	+2.1	+0.2	+1.8	0.0
$\Delta G^{\ddagger,2}$ (eV)	0.969	1.058	0.969	1.057	1.063
$k_{Z \rightarrow E}^{(2)}$ (s ⁻¹)	2.6×10^{-4}	8.2×10^{-6}	8.2×10^{-2}	4.4×10^{-3}	3.6×10^{-3}
$E_a^{(2)}$ (eV)	0.997	1.090	1.000	1.093	1.093
$A^{(2)}$ (s ⁻¹)	1.81×10^{13}	2.17×10^{13}	2.03×10^{13}	2.46×10^{13}	1.98×10^{13}

und $\Delta G^{\ddagger,2} = 0.969$ eV bei 350 K mit B3LYP/6-31G*. Die Dispersionskorrekturen sind ebenfalls für die TS1 und TS2 wichtig. Die Korrektur führt zur freien Aktivierungsenthalpien bei 350 K von $\Delta G^{\ddagger,1} = 1.181$ eV und $\Delta G^{\ddagger,2} = 1.057$ eV auf dem Niveau von B3LYP+D3/6-31G*. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Dispersion die freien Aktivierungsenthalpien für beide Reaktionswege um etwa 0.1 eV bei 350 K erhöht. Die erhöhte Z → E Inversionsbarriere, die unter Einbeziehung der Dispersion entsteht, ist ebenfalls eine Folge der kompakten Z-Form, die nicht nur im Vergleich zur E-Form stabiler ist, sondern auch im Vergleich zu den Übergangszuständen. Infolgedessen erhöht sich die Z → E Barriere, während die E → Z Barriere abnimmt.

Die Unterschiede in den freien Aktivierungsenthalpien durch unterschiedliche Reaktionswege (TS1 bzw. TS2), Temperaturen (298.15 bzw. 350 K) und Methoden (B3LYP bzw. B3LYP+D3) spiegeln sich in verschiedenen Eyring-Reaktionsraten $k_{Z \rightarrow E}$ wider. Betrachtet man die B3LYP+D3-Werte so fällt auf, dass der Reaktionsweg 2 bei 298.15 K ca. 180 mal schneller verläuft als über den Reaktionsweg 1. Bei 350 K ist der Reaktionsweg um den Faktor 60 schneller. Die Gesamtgeschwindigkeit für eine Reaktion über zwei mögliche Reaktionswege

3 Über die thermische Isomerisierung in MOFs

kann beschrieben werden durch:

$$k_{Z \rightarrow E} = k_{Z \rightarrow E}^{(1)} + k_{Z \rightarrow E}^{(2)} \quad . \quad (3.1)$$

Aufgrund der kleinen Geschwindigkeitskonstanten vom Reaktionsweg 1 kann dieser in der Regel vernachlässigt werden insbesondere bei der niedrigeren Temperatur ($T = 298.15$ K). Die Dispersionskorrektur führt dazu, dass die Raten um den Faktor 100 niedriger sind als die Werte ohne Dispersionskorrekturen. Dies ist eine Folge der exponentiellen Abhängigkeit der Eyring-Raten von freien Aktivierungsenthalpien, die mit der Dispersion zunehmen.

Da die Berechnungen mit den D3-Korrekturen für AzoBiPyB realistischer sind und die Werte für den Reaktionsweges 2 dominieren, sollten die Werte in Tab. 3.3 mit Dispersionskorrekturen im Vergleich zum Experiment relevanter sein. Für den Reaktionsweg 2 beträgt die berechnete Eyring-Rate etwa $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bei 350 K. Dieser Wert stimmt verhältnismäßig gut mit dem experimentellen Wert für MOF A von $\sim 7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Ref. [75] und Tab. 3.1) überein, da die Rate aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit von ΔG^\ddagger relativ fehleranfällig ist. Die berechnete freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger,2}$ und die Enthalpie $\Delta H^{\ddagger,2}$ von Tab. 3.3 liegen ebenfalls im experimentellen Bereich, wie in Tab. 3.1 gezeigt. Allerdings ist laut Theorie $\Delta G^{\ddagger,2}$ etwas kleiner als $\Delta H^{\ddagger,2}$, während für das Experiment das Gegenteil zutrifft. Diese ist darauf zurückzuführen, dass der kleine entropische Beitrag $-T\Delta S^\ddagger$ zur freien Enthalpie in Theorie und im Experiment qualitativ unterschiedlich ist. Die Entropie ΔS^\ddagger (bestimmt aus Gleichung 2.47) ist im Experiment $-14.9 \text{ J}/(\text{K mol})$ (Tab. 3.1) groß, während laut Theorie $\Delta S^{\ddagger,2}(\text{B3LYP+D3}) = +1.8 \text{ J}/(\text{K mol})$ (Tab. 3.3) beträgt.

Im Experiment [75] sind E_a , A und $k(T)$ direkt gemessene Größen, während die experimentellen ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger nach Umstellen von Gleichung 2.46 und 2.47 erhalten werden. ΔG^\ddagger wird von $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ abgeleitet. Bei den quantenchemischen Berechnungen sind die Basisgrößen ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger und ΔG^\ddagger , während die Arrhenius-Parameter von Gleichung 2.46 und 2.47 abgeleitet werden. Gemäß der Tab. 3.3 stimmt die theoretische Aktivierungsenergie $E_a^{(2)}$ (B3LYP+D3) von 1.09 eV ausgezeichnet mit dem Experiment für MOF A überein und ist nahezu temperaturunabhängig, wie im Rahmen der Arrhenius-Theorie gefordert. Der Vorfaktor $A^{(2)}$ ist hingegen mit $2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ um einen Faktor 10 größer als der experimentelle Wert $\sim 3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Dies ist ebenfalls eine Folge der qualitativ unterschiedlichen Aktivierungsentropien, die durch Theorie und Experiment vorhergesagt werden.

Die Vernachlässigung von Rotationsbeiträgen zu den Entropien, die bei Schaltern, die starr in ein MOF eingebettet sind, noch realistischer sein sollte, hat Auswirkungen, die jedoch das qualitative Bild nicht verändern. Aus der letzten Spalte von Tab. 3.3 (350 K, B3LYP+D3, "keine Rotation") ist ersichtlich, dass die Aktivierungsentropie für den Reaktionsweg 2 fast

Null ist. Die Isomerisierungsrate $k_{Z \rightarrow E}$ stimmt nun mit $3.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ etwas besser mit dem Experiment überein. Die Arrhenius-Aktivierungsenergie $E_a^{(2)}$, die aus Gleichung 2.46 berechnet wird, bleibt per Definition unverändert, während der Arrhenius-Vorfaktor $A^{(2)}$ nach wie vor zu groß ist. Die zu großen Arrhenius-Vorfaktoren können also durch Einbeziehung dynamischer Einschränkungen nicht erklärt werden.

Es wurden darüber hinaus numerische Einstellungen getestet, um die berechneten freien Enthalpien und Aktivierungsenergien möglichst zu optimieren. Dabei wurde die Genauigkeit der Berechnungen innerhalb einer gegebenen quantenchemischen Methode erhöht, z.B. die Erhöhung der Genauigkeit der numerischen Integrationen (Gaussian09 Schlüsselwort "Int = Ultrafine"). Die B3LYP/6-31G* ΔS^\ddagger Werte (mit Rotationen) bei 298.15 K erhöhten sich von +0.6 J/(K mol) (2. Spalte Tab. 3.3) auf +1.7 J/(K mol) für den Reaktionsweg 2. Für eine genaue Bestimmung kleiner Entropieunterschiede sind somit engere numerische Einstellungen vorteilhaft. Andere Parameter sind weniger empfindlich und die Standardeinstellungen sind normalerweise gut genug.

3.2.2 Eingeschränkte AzoBiPyB Modelle und weitere Tests

Neben dem in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen uneingeschränkten Modell wurden auch geometrisch eingeschränkte Modelle getestet. Bei diesem Modell wurde die optimierte Struktur des uneingeschränkten E-AzoBiPyB aus Abb. 3.2 genommen und die Atomkerne der beiden N-Atome der Pyridin-Einheiten (mit einem Abstand von R_1 in Tab. 3.2) während der Optimierung festgehalten. Dadurch soll simuliert werden, dass die Umgebung, d.h. die beiden Cu-Ionen mit denen die N-Atome der Pyridin-Einheiten koordiniert sind, das AzoBiPyB "in Position" hält. Diese wurde auch für die Z-Form und bei der Bildung des Übergangszustandes angenommen. Für das eingeschränkte Modell wurden bei der anschließenden Normalmodenanalyse weder negative Frequenzen noch viele niederfrequente Werte erhalten. Dies bedeutet, dass durch das eingeschränkte Modell keine großen, unphysikalischen Entropieeffekte hervorgerufen wurden. Gemäß der Tab. 3.3 ist die freie Aktivierungsenthalpie bei 298.15 K für den günstigeren Reaktionsweg 2 $\Delta G^{\ddagger,2} = 0.969 \text{ eV}$ und die entsprechende Rate $k_{Z \rightarrow E}^{(2)} = 2.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau für das uneingeschränkte Modell. Die Rotationen wurden in diesem Fall ebenfalls berücksichtigt. Im geometrisch eingeschränkten Modell sind die entsprechenden Werte 0.968 eV bzw. $2.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Somit scheint die geometrische Einschränkung keinen großen Einfluss auf die Kinetik zu haben. Dies kann bereits anhand der R_1 -Werte in Tab. 3.2 erwartet werden, da die Werte aufgrund des starren BiPy-Backbones nicht wesentlich vom Wert für das E-Isomer abweichen (der Bereich von R_1 liegt zwischen 11.47 und 11.49 Å). Man kann jedoch nicht ausschließen, dass in der Realität eine stärkere Wirkung des einschränkenden Umfeldes

3 Über die thermische Isomerisierung in MOFs

besteht. Tatsächlich existiert ein gewisser Einfluss auf $\Delta S^{\ddagger,2}$ innerhalb des vorliegenden eingeschränkten Modells. $\Delta S^{\ddagger,2}$ beträgt im eingeschränkten Modell $+1.4 \text{ J}/(\text{K mol})$, während gemäß Tab. 3.3 ΔS^{\ddagger} im uneingeschränkten Fall $+0.6 \text{ J}/(\text{Kmol})$ groß ist.

Darüber hinaus wurde hier für Azobenzol in Gasphase ein systematischer Test quantenchemischer Methoden, sowohl mit Dichtefunktionstheorie als auch mit Wellenfunktionstheorie, im Rahmen der Eyring-Theorie durchgeführt [108]. Es zeigte sich, dass mehrere Dichtefunktionale, darunter B3LYP+D3, im Vergleich zu wellenfunktionsbasierten Methoden gut abschnitten. Für vergleichsweise einfache Methoden wie B3LYP+D3/6-31G* sind die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^{\ddagger} und sogar Geschwindigkeitskonstante in fast quantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment. Aber auch hier unterscheiden sich die Aktivierungsentropien qualitativ von den Experimenten. Des Weiteren wurde der Einfluss von Anharmonizitäten auf die Aktivierungsentropien für Azobenzol untersucht. Die anharmonischen Korrekturen für den Schwingungsanteil der Entropien korrigierten den Fehler in die richtige Richtung. Die Entropien lassen sich jedoch weiterhin nicht mit dem Experiment im Einklang bringen.

Es besteht nach wie vor qualitative Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment bei der Aktivierungsentropie und dem Arrhenius-Vorfaktor. Dies ist ebenfalls für andere Azobenzole mit und ohne Lösungsmiteleinfluss bekannt [24, 111]. Sowohl in unseren als auch in den anderen Untersuchungen sind die meisten (aber nicht alle) experimentellen Aktivierungsentropien groß und negativ, während die theoretischen klein und positiv sind und oft zu große Raten verursachen. In Ref. [24, 111] wurde der Schluss gezogen, dass DFT in Verbindung mit der harmonischen Näherung und der Eyring-Theorie absolute Raten nicht richtig bestimmen kann. Die Aktivierungsenergien können jedoch mit dieser Methode gut vorhergesagt werden. Andererseits ist der experimentelle Temperaturbereich, der beispielsweise in Ref. [75] berücksichtigt wurde, sehr klein und die Extrapolation auf $1/T \rightarrow 0$ kann dadurch Unsicherheiten verursachen.

Die Lösung für das Problem der Aktivierungsentropie und dem Arrhenius-Vorfaktor zeigte Muždalo *et al.* [114]. Dort wurde für ein *push-pull* Azobenzolderivat ein alternativer theoretischer Ansatz für die Isomerisierungsraten verwendet, indem Ensembles von Pfaden erzeugt und QM/MM Molekulardynamiksimulationen durchführen wurden. Das Azobenzolderivat wurde dabei QM behandelt, während die Lösungsmittelmoleküle MM betrachtet wurden. Die Isomerisierung wurde sowohl über den Inversionsmechanismus, welcher für *push-pull* Azobenzolderivate im unpolaren Lösungsmittel bevorzugt ist, als auch über den Rotationsmechanismus (bevorzugt im polaren Lösungsmittel) verfolgt. Die hoch gekoppelten Freiheitsgrade, besonders die CNN-Winkel und CNNC-Diederwinkel, die für den *cis* \rightarrow *trans* Isomerisierungsprozess unerlässlich sind, konnten mit dynamischen Simulationen näher beschrieben werden. Somit konnten mit diesem Ansatz die Aktivierungsentropien und der Arrhenius-Vorfaktor richtig beschrieben werden.

3.3 Kapitelzusammenfassung

Es wurde die Kinetik der thermischen Rückreaktion (*cis* \rightarrow *trans* Isomerisierung) und die damit verbundene thermische Stabilität von AzoBiPyB untersucht. Dafür wurden quantenchemische Methoden in Verbindung mit der Eyring *transition state theory* verwendet. Das System dient als Modell für das Schalten unter lösungsmittelfreien Bedingungen in einer komplexen MOF-Umgebung, wie es im Experiment [75] analysiert wurde.

Für AzoBiPyB wurden zwei tiefliegende Übergangszustände des Inversionstyps untersucht. Der Übergangszustand mit der Linearisierung der CNN-Gruppe näher am BiPy-Backbone ist dabei der bevorzugte. Die berechneten Isomerisierungsraten auf B3LYP+D3/6-31G* Niveau sind vernünftig im Vergleich zum Experiment, während die Arrhenius-Aktivierungsenergien E_a (abgeleitet von Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger) in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Experiment sind. Allerdings lässt sich die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger selbst in qualitativer Hinsicht nicht gut mit dem Experiment in Einklang bringen. Dies hat zur Folge, dass auch der Vorfaktor A vom Experiment abweicht. Die Verbesserung des Modells durch Einführung dynamischer und statischer Einschränkungen hat nur geringfügige Effekte. Geht man davon aus, dass das Experiment in dieser Hinsicht korrekt ist, kann man daraus schließen, dass die Eyring TST für diesen Zweck zu einfach sein könnte oder dass die MOF-Umgebung Auswirkungen auf die Entropie hat, die bisher nicht ausreichend berücksichtigt wurden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Genauigkeit experimenteller Entropien nicht unbedingt maßgeblich sein muss. Im Endeffekt basieren ebenfalls die experimentell bestimmten Aktivierungsentropien und Enthalpien auf die Anwendbarkeit der Eyring TST.

Darüber hinaus wurde für Azobenzol in Gasphase ein systematischer Test quantenchemischer Methoden durchgeführt. Für die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger und die Geschwindigkeitskonstante zeigte sich mit B3LYP+D3/6-31G* fast quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment. Die anharmonischen Korrekturen für den Schwingungsanteil der Entropien korrigierten den Fehler in die richtige Richtung. Die Entropien bleiben jedoch nach wie vor in qualitativer Diskrepanz im Vergleich zum Experiment.

Es kann der Schluss gezogen werden, dass die Eyring Theorie des Übergangszustandes in Verbindung mit DFT für das hier untersuchte AzoBiPyB-System eine leistungsfähige Methode darstellt. Mit diesem Ansatz kann die thermische Stabilität, d.h. die freien Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsenergien, mit angemessener Genauigkeit vorhergesagt werden.

Der von Muždalo *et al.* verwendete Ansatz, indem Ensembles von Pfaden erzeugt und QM/MM Molekulardynamiksimulationen durchgeführt wurden, konnte die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment bezüglich der Aktivierungsentropie und den Arrhenius-Vorfaktor lösen [114]. Da diese Berechnungen jedoch sehr kostenintensiv sind und nicht routinemäßig angewendet

3 Über die thermische Isomerisierung in MOFs

werden können, wird Eyring TST ein leistungsfähiges Werkzeug zur Beschreibung der thermischen Stabilität von Azobenzolen und verwandten Verbindungen bleiben.

4 Schalten von nichtlinearen optischen Eigenschaften durch Isomerisierung von Fulgimiden [115]

4.1 Motivation und Experiment

Der Schwerpunkt dieses Projektes lag auf der Optimierung und Analyse von schaltbaren nichtlinearen optischen (NLO) Materialien, um die Auslesbarkeit der Schaltzustände zu verbessern. Molekulare Schalter unterliegen beim Übergang von einer in die andere Form Veränderungen ihrer elektronischen Eigenschaften, so z.B. des Dipolmoments erster und zweiter Ordnung (siehe Abschnitt 2.3). Die Kombination von photoinduzierten Schaltern mit nichtlinearen optischen (NLO) Eigenschaften ermöglicht die Bildung von schaltbaren NLO-Materialien zweiter Ordnung [116–119]. Um die Reversibilität des Schaltvorganges zu gewährleisten wurden im Experiment zweidimensionale, geschichtete Funktionseinheiten von schaltbaren Molekülen (Fulgimiden) verwendet [115]. Diese Funktionseinheiten zeichnen sich durch Immobilisierung und Ausrichtung molekularer Schalter an planaren Festkörperoberflächen aus. Dabei führt die Integration molekularer Schalter in selbstorganisierten Einzelschichten (*self-assembled monolayers* = SAMs), die auf Si immobilisiert sind, zu photoschaltbaren Oberflächen, die NLO-Eigenschaften aufweisen [118, 119].

Im flüssigen Medium weisen die hier untersuchten Fulgimide verschiedene vorteilhafte Eigenschaften auf, wie thermische Stabilität, hohe Umwandlungsraten zwischen offener und geschlossener Form, sowie große Quantenwirkungsgrade [120, 121]. Die Fulgimide eignen sich aufgrund dieser Eigenschaften und durch die Reversibilität des Schaltprozesses gut als molekularer Schalter [122, 123]. Sie besitzen große molekulare Hyperpolarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung, die von der Art des Fulgimid-Isomers abhängen. Insbesondere die molekulare Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung wird durch das delokalisierte π -Elektronensystem, das durch Zyklisierung entsteht, stark beeinflusst [124]. Die Verwendung der SHG (*second harmonic generation*) Spektroskopie ermöglicht es die NLO-Antwort, den Schaltzustand, sowie den NLO-Kontrast zwischen den Zuständen des fulgimid-funktionalisierten SAM/Si(111)-Systems zu untersuchen. Für die NLO-Antwort ist die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung $\underline{\underline{\chi}}^{(2)}$ der Probe verantwortlich. Bei einem zentrosymmetrischen Substrat stammt die NLO-Antwort

zweiter Ordnung ausschließlich von der symmetriebrechenden Schnittstelle [125–128]. Dies liegt daran, dass bei zentrosymmetrischen Festkörpern die Polarisation in alle Raumrichtungen gleich groß ist (siehe Abschnitt 2.3). Durch die SHG-Inaktivität der tiefliegenden Teile des Festkörpers führt dies zu einem sehr hohen NLO-Kontrast zwischen den jeweiligen Schaltzuständen der mit molekularen Schaltern funktionalisierten SAMs.

Hier wurden verschiedene Fulgimide quantenchemisch untersucht und die Auslesbarkeit der Schaltzustände analysiert. Im Fokus dieser Untersuchung stand dabei wie sich die mikroskopische Hyperpolarisierbarkeit auf die makroskopische Suszeptibilität auswirkt und sich dadurch die Ergebnisse von SHG-Experimenten erklären lassen.

4.2 Untersuchte Modelle und verwendete Methoden

Die Fulgimide wurden experimentell auf einer Si(111)-Oberfläche untersucht [115]. Für die Fulgimide existieren drei Zustände, die C-, E-, Z-Form. Im Experiment wurden drei verschiedene Fulgimide untersucht, die im weiteren Verlauf näher beschrieben werden. Ziel ist es dabei maßgeschneiderte Materialien zu entwickeln und durch die theoretischen Untersuchungen die Effekte der unterschiedlichen Fulgimide näher verstehen zu können. In Abb. 4.1 ist die geschlossene (C) Form und die beiden offenen (E, Z) Formen für ein hier untersuchtes Fulgimid, 3-IF-Al, gezeigt. Die Abkürzung IF steht dabei für Indolylfulgimid und Al für Alkinlinker. Die E-, Z- und C-Form können durch Bestrahlung mit Licht ($\lambda_{UV} = 365 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{Vis} = 530 \text{ nm}$) ineinander umgewandelt werden. Es sei angemerkt, dass die E- und Z-Form im Experiment nicht unterscheidbar sind. Weitere untersuchte Systeme sind das in Abb. 4.2 gezeigte 2-IF-Al und 2-IF-Sp-Al. 2-IF-Al stellt ein chemisch modifiziertes System zu 3-IF-Al dar, während bei 2-IF-Sp-Al ein *spacer* (Sp) zwischen Schalteinheit und Linker eingeführt wurde. Des Weiteren wurden in Abschnitt 4.4 noch zwei hypothetische Systeme, 3-IF-Al-A und 3-IF-Al-B (Abb. 4.3), analysiert. Die in Kapitel 1 geschilderten sterischen Hinderungen bzw. exzitonischen Kopplungen sollen unterbunden werden. Zu dem Zweck wurde im Experiment nur jede siebte Stelle mit einer schaltbaren Fulgimideinheit besetzt und ein langer Alkinlinker eingeführt. Dieser Linker wurde verwendet um die direkte Wechselwirkung zwischen der Schaltergruppe und der Oberfläche zu minimieren.

Im ersten Schritt wurde die Geometrie der Fulgimide einschließlich des Alkinlinkers mit DFT auf B3LYP/6-31G* Niveau optimiert. Dabei wurde ein molekulares Modell gewählt bei dem die Ankereinheit (Si-CH=CH-(CH₂)₅-) durch Ethyl (-CH₂-CH₃) ersetzt wurde, um die Rechenzeit zu reduzieren. Wie aus früheren Untersuchungen hervorgeht, hat eine längere Alkankette einen verschwindenden Einfluss auf die elektronische Struktur [118]. Die Si(111) Oberfläche wurde nicht in die Simulation integriert, da die Oberfläche durch den Linker sowohl elektronisch als

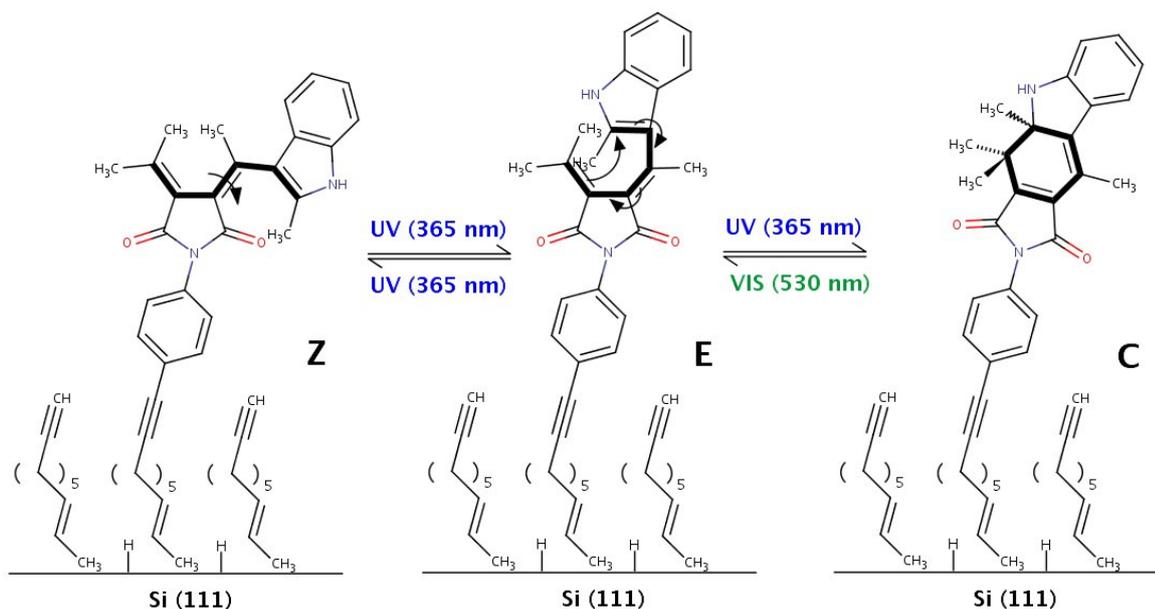


Abbildung 4.1: Die drei Isomere Z, E und C sind hier am Beispiel des 3-IF-AI Fulgimids auf einer Si(111) Oberfläche gezeigt. Z und E können jeweils durch Bestrahlung mit UV-Licht bei 365 nm ineinander umgewandelt werden. E kann bei Bestrahlung mit dieser Wellenlänge entweder zum Z isomerisieren oder sich durch Zyklisierung in die C-Form umwandeln. Durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 530 nm kann die C-Form dezyklisiert werden.

auch sterisch entkoppelt ist. Die Optimierung erfolgte für alle drei Schalter in der geschlossenen C-Form und zwei möglichen offenen Isomeren Z und E (siehe Abb. 4.1). In Abb. 4.2 sind die optimierten Strukturen aller Systeme veranschaulicht. Der wesentlichste Unterschied in der elektronischen Struktur zwischen der offenen und der geschlossenen Form ist der Grad der Delokalisierung des π -Elektronensystems. Während das π -Elektronensystem für das C-Fulgimid über vier konjugierten Ringe delokalisiert ist, wird das π -System in den offenen Formen durch die Torsion zwischen Indol(= 2,3-Benzopyrrol) und Imid(= Pyrrol-2,5-dion) Ebene unterbrochen. Es ist zu beachten, dass diese Strukturen nicht die einzigen Minima sind und andere Konformationen ebenfalls vorliegen können. Die Vernachlässigung der Anordnung der Moleküle in SAMs und ihre Verankerung an der Oberfläche könnten außerdem Auswirkungen auf die berechneten Eigenschaften haben, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt wurden.

Im zweiten Schritt wurden die dynamischen (frequenzabhängigen) Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$ auf dem MP2-Niveau mit dem Triple-Zeta-Basissatz 6-311++G** [129–132], der mit Polarisations- und diffusen Funktionen erweitert ist, berechnet. Durch diesen Basissatz

wird die Änderung der Elektronendichte in ausreichendem Maße beschrieben [89, 133]. Die frequenzabhängigen Berechnungen wurden bei einer Frequenz von $\omega = \frac{c}{2\pi\lambda}$ mit $\lambda = 800$ nm entsprechend der in den SHG-Experimenten verwendeten Laserwellenlänge durchgeführt. Da frequenzabhängige MP2-Rechnungen sehr rechenintensiv sind, wurden diese basierend auf den statischen Werten mit der Skalierungsmethode von Champagne *et al.* (siehe Abschnitt 2.3.3) berechnet [89, 90].

4.3 Ausrichtung der Fulgimide und experimenteller NLO-Kontrast

Ein detailliertes Verständnis der SHG-Signale und entsprechender polarisationsabhängiger Experimente erfordert die Kenntnis der Geometrie und Bedeckung der Fulgimide an der Oberfläche.

Die SHG-Intensität skaliert quadratisch mit der nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung $\underline{\underline{\chi}}^{(2)}$ bzw. dem molekularen Äquivalent, dem ersten Hyperpolarisierbarkeitstensor $\underline{\underline{\beta}}$. Der Hyperpolarisierbarkeitstensor wird durch die Hyperpolarisierbarkeitselemente $\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$ beschrieben. Es ist daher notwendig Einblicke in die Komponenten dieser Tensoren zu gewinnen, indem die Hyperpolarisierbarkeitselemente für alle hier untersuchten Systeme berechnet wurden.

In Abb. 4.2 wurde ein Koordinatensystem gewählt, das durch drei Atome der Fulgimideinheit definiert ist, C1 (an Position (0,0,0)), N2 (an Position (0,0, z_2)) und C3 (an Position ($x_3, 0, z_3$)). Die molekulare z-Achse ist durch die C1-N2 Bindung dargestellt, die nur näherungsweise der Oberflächennormalen entspricht. Im Experiment sind die Moleküle in Bezug auf die Oberflächennormale geneigt, wie in der schematischen Skizze Abb. 4.1 gezeigt. Insbesondere für das Molekül 2 IF-Sp-Al wird nicht erwartet, dass die C1-N2 Bindung parallel zur Oberflächennormale verläuft. Das Koordinatensystem wurde dementsprechend etwas willkürlich gewählt, sodass es demjenigen entspricht, das für 3-IF-Am in Ref. [118] verwendet wurde. Bei 3-IF-Am wurde statt einem Alkinlinker ein Amidlinker verwendet. Da die hier berechneten Größen von der Wahl des Koordinatensystems abhängen, können aus der Analyse keine vollständig quantitativen Schlussfolgerungen gezogen werden.

Als grobes Maß für die SHG-Signale kann der β_{zzz} Wert verwendet werden. Diese Wahl ist gerechtfertigt, wenn man annimmt, dass die molekulare z-Achse und die Oberflächennormale ungefähr parallel verlaufen, wie in Abb. 4.2 skizziert. Dort liegt die Oberfläche in der xy-Ebene. Es tragen auch Hyperpolarisierbarkeitstensoren, die x- und y-Anteile aufweisen, zum SHG-Signal bei. Dies liegt daran, dass das Molekül in Bezug auf die Oberflächennormale gekippt und entlang der "langen" molekularen Achse gedreht werden kann. Zudem sind die beiden

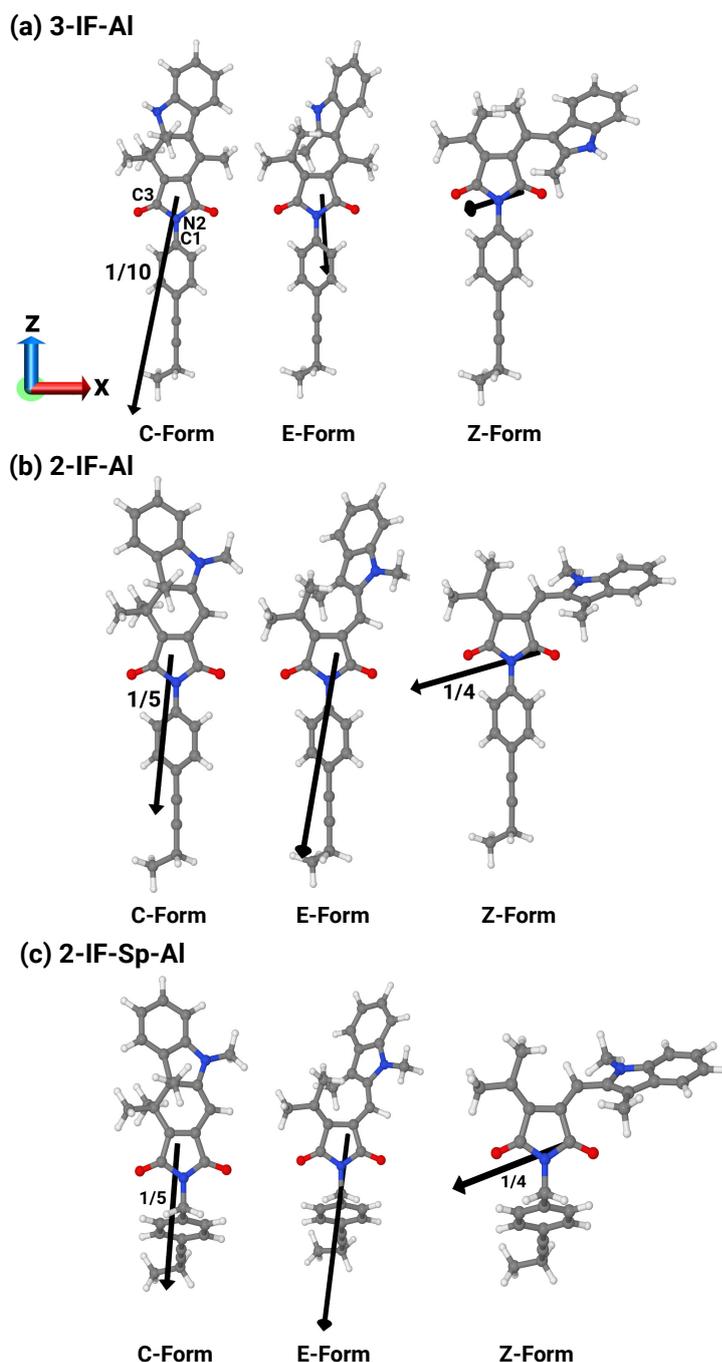


Abbildung 4.2: Strukturen und “Hyperpolarisierbarkeitsvektoren” $\tilde{\beta} = (\tilde{\beta}_x, \tilde{\beta}_y, \tilde{\beta}_z)$ (Pfeile) der Isomeren der untersuchten Systeme (a) bis (c). Geschlossene (C) und offene (E und Z) Fulgimide, die hier untersucht worden sind, wurden auf B3LYP/6-31G* Niveau optimiert. Auf diesem Level ist E die stabilste Form, gefolgt von Z und C. Die berechneten Energien für die hier untersuchten Fulgimide sind im Anhang Tab. A.1 aufgezeigt. Das Koordinatensystem ist so gewählt, dass die Atome C1 und N2 (siehe Abb. (a), links oben) in z-Richtung ausgerichtet sind und die Atome C1, N2 und C3 in der (xz)-Ebene liegen. Die Stickstoffatome sind blau, der Sauerstoff rot, der Kohlenstoff grau und der Wasserstoff weiß. Die “Hyperpolarisierbarkeitsvektoren” ausgehend vom Massenmittelpunkt des jeweiligen Moleküls orientiert. Einige dieser Vektoren sind skaliert, wobei die Skalierungsfaktoren in der Abb. am Vektor eingezeichnet sind.

einfallenden Lichtstrahlen p-polarisiert (siehe weiter unten), während das Detektionslicht in alle möglichen Richtungen erfasst wurde.

Im Experiment [118, 119] beträgt der Eintrittswinkel des Lasers 45° , sodass das Licht bei p-Polarisation in der xy-Ebene polarisiert ist, während es bei s-Polarisation in y-Richtung polarisiert. Für die Untersuchung im Rahmen dieses Projektes ist das "p-in/all-out" Experiment von Interesse. Die Fulgimide liegen im Experiment hauptsächlich senkrecht zur Oberfläche vor, sodass sich die berechneten Hyperpolarisierbarkeiten alle auf die unter p-polarisiertem Licht erhaltenen SHG-Signale beziehen. Durch Ausrichtung der Moleküle, wie in Abb. 4.2 gezeigt, wurde versucht die Lage der Fulgimide im Experiment nachzuempfinden.

Die experimentellen Signaländerungen des photoinduzierten Schaltens zwischen den photostationären Zuständen (Verteilung, die sich nach Bestrahlung einstellt) des offenen (E/Z) und des geschlossenen Zustandes (C) werden nachfolgend für die untersuchten Fulgimide auf der Si(111) Oberfläche aufgezeigt. Für 3-IF-Al/Si(111) ändert sich die Signalamplitude reversibel um $25 \pm 1 \%$ zwischen den beiden photostationären Zuständen. Die 2-IF-Al/Si(111) besitzt einen NLO-Kontrast von $20 \pm 1 \%$, während für 2-IF-Sp-Al/Si(111) ein Wert von $22 \pm 3 \%$ erhalten wird. Die Änderung des Schalters von 3-IF auf 2-IF führt dementsprechend zu einem Kontrastverlust von rund 5% . Die Einführung eines $-\text{CH}_2-$ Abstandshalters erhöht den Kontrast leicht (ca. 2%) [115]. Beim 3-IF-Am/Si(111) aus Ref. [118] wurde ein Kontrast von $18 \pm 1 \%$ beobachtet. So führt die Verwendung eines Alkinlinkers, der das Fulgimid über einen Phenylring mit dem Siliziumsubstrat verbindet, anstelle eines Amidlinkers zu einer Erhöhung des NLO-Kontrasts zwischen dem offenen und dem geschlossenen Zustand.

4.4 Berechnete NLO-Eigenschaften

4.4.1 Hyperpolarisierbarkeiten und daraus abgeleitete Größen

Im folgenden Abschnitt werden die berechneten Hyperpolarisierbarkeiten im Vergleich zum Experiment vorgestellt. Die daraus abgeleiteten Kenngrößen sind im Abschnitt 2.3 beschrieben. In Tab. 4.1 sind die dynamischen hyperpolarisierten Tensor-Matrixelemente $\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$ für C-, E-, Z-Isomer der molekularen Modelle 3-IF-Al, 2-IF-Al und 2-IF-Sp-Al gezeigt. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass β_{zzz} für die Verbindung C aller untersuchten Fulgimide mit Abstand das höchste Tensorelement ist. Für die beiden offenen E- und Z-Isomere sind die β_{zzz} wesentlich niedriger und oft nicht mehr das größte Tensorelement. Insbesondere die Z-Form von 2-IF-Sp-Al hat ein großes β_{xxx} Tensorelement. Beim Wechsel von der geschlossenen (C) zur offenen (E bzw. Z) Form wird β_{zzz} erheblich reduziert. Weiterhin findet man, dass $\beta_{zzz}(C)/\beta_{zzz}(E)$ im Verhältnis $\sim 36:9:4$ in der Reihenfolge 3-IF-Al:2-IF-Al:2-IF-Sp-Al

Tabelle 4.1: Dynamische hyperpolarisierte Tensor-Matrixelemente $\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$ ($\lambda = 800$ nm, $\omega = \frac{c}{2\pi\lambda}$) für C-, E-, Z-Isomer der molekularen Modelle 3-IF-Al, 2-IF-Al und 2-IF-Sp-Al. Die zugrundeliegenden Rechnungen wurden mit MP2/6-311++** nach einem Verfahren von Champagne *et al.* skaliert (siehe Abschnitt 2.3.3) und die Strukturen mit B3LYP/6-31G* optimiert. Alle Werte sind in atomaren Einheiten angegeben, wobei 1 a.u. für $\beta \stackrel{\equiv}{=} 8.641 \cdot 10^{-33}$ esu oder $3.62 \cdot 10^{-42} \text{ m}^4\text{V}^{-1}$ entspricht.

$\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$	3-IF-Al			2-IF-Al			2-IF-Sp-Al		
	C	E	Z	C	E	Z	C	E	Z
β_{xxx}	1385	-912	2262	253	-62	20561	254	-108	16499
β_{yxx}	2590	-368	-708	49	468	161	37	-289	-797
β_{zxx}	-26691	547	149	891	395	3645	716	228	1337
$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	3252	-391	-642	-67	124	-265	-24	44	-1142
$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	701	40	-145	-63	319	-45	120	175	25
β_{zyx}	-2210	-2	-975	1160	2404	555	990	1765	-1805
β_{xyy}	581	10	-148	-99	728	142	2	266	-11
β_{yyy}	49	696	-372	-109	2168	34	-350	1738	471
β_{zyy}	-1854	-560	95	228	-4141	29	221	-2252	94
$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	-28150	422	141	-269	259	-4503	-145	146	436
$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	-1862	2	-1109	1085	263	435	854	166	-2197
β_{zzx}	26820	233	-168	5632	591	813	4430	539	930
$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	-1678	-6	-962	370	6983	2648	598	4138	-6464
$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	-1677	-550	90	156	-4565	20	27	-2590	52
β_{zzy}	6224	127	-1847	234	3710	221	-1028	3361	12
$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	19825	363	-161	4554	1749	1317	3869	1532	1383
$\beta_{yzz} = \beta_{zzy}$	5135	398	-1988	-375	3913	276	-1623	3549	-39
β_{zzz}	-65178	-1787	744	-25303	-2835	4463	-20697	-4675	-62

abnimmt. Dies weist auf einen größeren Kontrast von 3-IF-Al im Vergleich zu den Molekülen 2-IF-Al und 2-IF-Sp-Al hin.

Es wurden die dynamischen Hyperpolarisierbarkeitstensoren β_{ijk} , die gemittelten Hyperpolarisierbarkeiten $\tilde{\beta}_0$, die diagonalen Komponenten der Tensoren $\tilde{\beta}_x$ $\tilde{\beta}_y$ bzw. $\tilde{\beta}_z$, der Asymmetriewert a (Gleichung 2.71) und HRS β_{HRS} sowie die EFISHG β_{EFISHG} Hyperpolarisierbarkeiten unter Verwendung von MP2/6-311++G** berechnet. Weiterhin wurden die Frequenzdispersionsfaktoren $F_{zzz}(\omega)$ durch Gleichung 2.72 berechnet, ebenfalls auf MP2-Niveau. In Tab. 4.2 sind diese experimentell relevanten SHG-Marker (Kenngrößen) dargestellt. Beim Wechsel von der geschlossenen (C) zur offenen (E bzw. Z) Form nehmen diese SHG-Marker, die für die Experimente mit p-polarisierten Laserpuls besonders relevant sind, β_{zzz} , $\tilde{\beta}_0$, $\tilde{\beta}_z$, β_{HRS} und β_{EFISHG} , in der Regel für alle Moleküle erheblich ab. Dies deutet auf ein stärkeres SHG-Signal von C im Vergleich zu E/Z in Übereinstimmung mit dem Experiment hin. Für die

Tabelle 4.2: Dynamische hyperpolarisierte Tensorelemente $\beta_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega)$, Hyper Rayleigh Scattering (HRS) und electric field induced second harmonic generation (EFISHG) Hyperpolarisierbarkeiten β_{HRS} und β_{EFISHG} (siehe Gleichungen 2.70 - 2.74) für C-, E-, Z-Isomer des 3-IF-AI, 2-IF-AI und 2-IF-Sp-AI, 3-IF-AI-A, 3-IF-AI-B Fulgimids auf MP2-Niveau. Die Dipolmomente μ wurden aus den MP2-Rechnungen entnommen. $F_{zzz}(\omega)$ ist der Frequenzdispersionsfaktor.^a

Form	β_{zzz}	β_{yyyy}	β_{xxxx}	$\tilde{\beta}_0$	$\tilde{\beta}_z$	$\tilde{\beta}_x$	$\tilde{\beta}_y$	$\beta'_{x,y}$	a	β_{HRS}	β_{EFISHG}	μ	$F_{zzz}(\omega)$
3-IF-AI													
C	-49353	-75	-58	37224	-35462	-10518	4179	565	6.27	22516	-9941	1.980	14.36
E	-1875	-200	169	1811	-1416	407	-1054	565	2.51	1058	-872	2.409	2.01
Z	22	97	-477	683	411	-176	517	273	1.50	376	89	1.337	1.16
3-IF-AI													
C	-65178	49	1385	98635	-94578	26534	8941	19799	4.78	38829	-149960	1.706	13.03
E	-1787	696	-912	2042	-1877	-605	528	568	3.30	1031	-3673	1.960	3.08
Z	744	-912	2262	3654	980	1950	-2931	2489	0.39	1908	-3372	1.115	2.04
2-IF-AI													
C	-25303	-109	253	25593	-25006	5450	-106	3855	6.49	11095	-45816	2.558	5.07
E	-2835	2168	-62	9407	-6955	1370	6184	4479	1.55	5342	-6651	1.507	2.02
Z	4463	34	20561	21561	269	21559	151	15245	0.02	9285	8588	1.617	10.86
2-IF-Sp-AI													
C	-20697	-350	254	21029	-20464	4577	-1580	3424	5.98	9205	-37456	2.300	6.21
E	-4675	1738	-108	8695	-6979	967	5095	3667	1.90	4234	-7819	1.447	2.35
Z	-62	471	16499	17617	740	17593	-561	12446	0.06	7729	9605	1.647	0.15
3-IF-AI-A													
C	-82279	21	261	99544	-97270	21159	209	14962	6.50	39638	-161443	1.791	20.00
E	-2309	568	-962	2739	-2598	-592	636	615	4.23	1261	-4910	2.020	3.62
Z	611	-128	1239	1571	1060	1013	-563	819	1.29	730	114	1.111	1.52
3-IF-AI-B													
C	270154	63	16	272166	270049	-33875	-532	23956	11.27	114578	462195	2.127	30.28
E	964	-69	-806	2618	1928	-1264	-1239	1252	1.54	1031	3266	1.985	27.54
Z	71	208	-135	1845	1185	-497	1324	1000	1.19	1020	3292	1.099	0.20

^aDie Rechnungen wurden mit MP2/6-311++G** nach einem Verfahren von Champagne *et al.* skaliert (siehe Abschnitt 2.3.3) und die Strukturen mit B3LYP/6-31G* optimiert. Alle Werte sind in atomaren Einheiten angegeben, wobei 1 au für β gleich 8.641×10^{-33} esu oder 3.62×10^{-42} m⁴ V⁻¹ ist.

¹untersuchtes Fulgimid aus Ref. [118], wo die Geometrie mit B3LYP/6-311G** optimiert wurde.

C-Form sind β_{zzz} und $\tilde{\beta}_z$ bei weitem die größten Tensor- bzw. Vektorelemente für alle untersuchten Moleküle. Beim Wechsel zu E und Z werden β_{zzz} und $\tilde{\beta}_z$ kleiner und so können insbesondere bei dem Z-Isomer andere Elemente (wie β_{xxx} oder $\tilde{\beta}_z$) dominieren. Dies liegt daran, dass sich bei der Z-Form der Indol- und Imidteil aus der z-Richtung in die xy-Ebene dreht. Darüber hinaus ist die Frequenzdispersion $F(\omega)$, insbesondere ihre zzz-Komponente ein aussagekräftiges Maß, da β_{zzz} den größten Beitrag zur Hyperpolarisierbarkeit liefert. Die Frequenzdispersion ist in der Regel am größten für die C-Form, während die Dispersion für die E- und Z-Fulgimide eher gering ist. Ein Ausnahmefall ist die Z-Spezies von 2-IF-Al für die auch ein großer Dispersionsfaktor von 10.86 gefunden wird. Unter Berücksichtigung der β_{zzz} , $\tilde{\beta}_0$, $\tilde{\beta}_z$, β_{HRS} und β_{EFISHG} Größen sowie des Dispersionsfaktors F_{zzz} können daraus immer grobe "SHG-Signalkontraste" als Verhältnis der Hyperpolarisierbarkeiten $\beta(C)/\beta(E/Z)$ (oder $F(C)/F(E/Z)$) definiert werden. Diese Verhältnisse (nicht dargestellt) deuten darauf hin, dass 3-IF-Al einen größeren Kontrast als 2-IF-Al und 2-IF-Sp-Al aufweist. Die beiden letztgenannten Spezies haben ähnliche $\beta(C)/\beta(E/Z)$ Verhältnisse. Somit scheint die -CH₂- Brücke keinen großen Einfluss auf den Kontrast zu haben. Diese Ergebnisse stimmen auch mit den experimentellen Beobachtungen überein, wonach der Kontrast für 3-IF-Al etwa 25 %, aber nur etwa 20-22 % für 2-IF-Al bzw. 2-IF-Sp-Al beträgt.

Das besondere Verhalten von 2-IF-Sp-Al mithilfe der berechneten Hyperpolarisierbarkeiten zu erklären ist schwierig, da diese Hyperpolarisierbarkeiten sich nicht wesentlich von denen von 2-IF-Al aus Tab. 4.2 unterscheiden. Für das hier untersuchte freie molekulare Modell hat die CH₂-Gruppe keinen großen Einfluss auf die NLO-Eigenschaften. Es ist jedoch zu beachten, dass die in Abb. 4.2 gewählte molekulare z-Achse etwas willkürlich ist (willkürlicher als bei 2-IF-Al und 3-IF-Al). Die zu erwartende Neuausrichtung des Fulgimidkerns in Bezug auf die Oberfläche wird für 2-IF-Sp-Al erfasst, wobei die genaue Orientierung nicht bekannt ist. Die Neuorientierung kann ebenfalls abstoßende intermolekulare Wechselwirkungen verursachen, die hier vernachlässigt wurden und die die Flexibilität des 2-IF-Sp-Al-Schalters in einem SAM mehr als bei 2-IF-Al und 3-IF-Al beeinträchtigen können. Diese Effekte können die NLO-Antwort von 2-IF-Sp-Al in nicht unerheblichen Maße beeinflussen im Vergleich zu den anderen Fulgimid-Schaltern.

Schließlich werden die Werte in Tab. 4.2 mit denen von 3-IF-Am verglichen. Dabei erkennt man, dass alle Kenngrößen von 3-IF-Al gegenüber 3-IF-Am größer sind. Dies ist auf die Einführung der Alkin-Benzyl-Einheit (Al) zurückzuführen. Der Kontrast zwischen C- und E/Z-Form steigt ebenfalls an. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment, wo der Kontrast für 3-IF-Al etwa 25 %, bei 3-IF-Am jedoch nur etwa 17 % beträgt. Der größere Kontrast von 2-IF-Al und 2-IF-Sp-Al im Vergleich zu 3-IF-Am kann jedoch durch unser vereinfachtes Modell mit den meisten Kenngrößen (außer mit β_{EFISHG}) nicht bestätigt werden.

4 Schalten von nichtlinearen optischen Eigenschaften durch Isomerisierung von Fulgimiden

Im nächsten Schritt wurden maßgeschneiderte Materialien mit großen NLO-Kontrasten entworfen, wobei ebenfalls die Rolle des Linkers und der peripheren (schaltenden) Gruppen von Fulgimiden untersucht wurde. Dies wurde mithilfe der Quantenchemie für zwei bisher hypothetische Fulgimid-Spezies und ihre NLO-Eigenschaften durchgeführt. Die beiden neuen Spezies stammen von 3-IF-Al, das bisher den größten NLO-Kontrast zwischen C- und E/Z-Form auf Si in 2D-SAMs experimentell ergab. Beide modifizierten Moleküle sind in Abb. 4.3 in ihren optimierten C-, E- und Z-Formen dargestellt, während in Tab. 4.2 die Kenngrößen aufgelistet sind. Bei der ersten Spezies (3-IF-Al-A) wurde der Phenylring am Alkyllinker von 3-IF-Al ent-

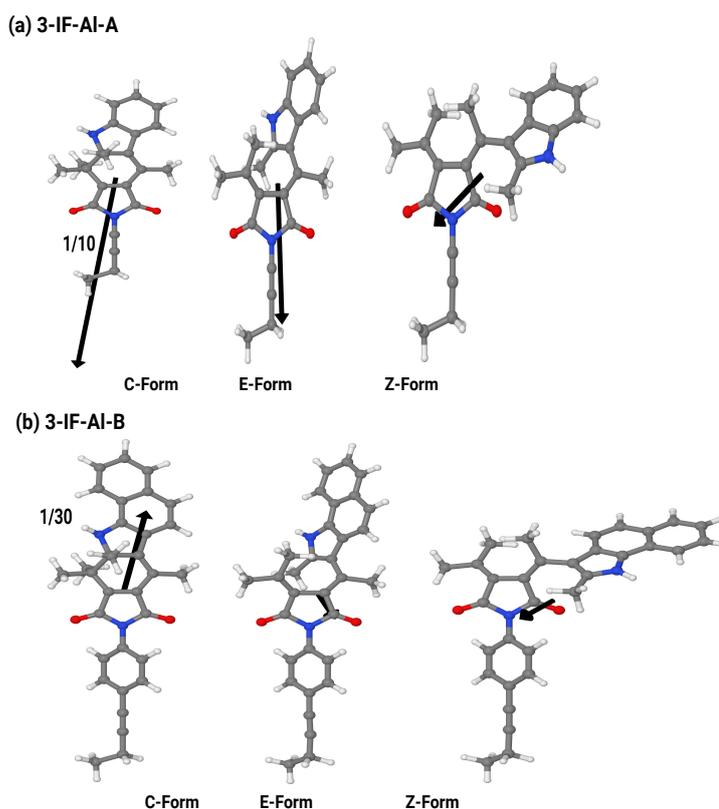


Abbildung 4.3: Strukturen und "Hyperpolarisierbarkeitsvektoren" $\tilde{\beta} = (\tilde{\beta}_x, \tilde{\beta}_y, \tilde{\beta}_z)$ (Pfeile) der drei Isomeren zweier modifizierter Systeme 3-IF-Al-A (a) und 3-IF-Al-B (b) des 3-IF-Al-Fulgimids. Für 3-IF-Al-A wurde der Phenylring aus dem Linker entfernt, während für 3-IF-Al-B das periphere Phenyl durch eine Naphthyleinheit ersetzt wurde. Die Strukturen wurden auf B3LYP/6-31G* Niveau optimiert. Das Koordinatensystem und die Farbe der Atome wurden wie in Abb. 4.2 beschrieben gewählt. Einige dieser Vektoren sind skaliert, wobei die Skalierungsfaktoren in der Abb. am Vektor eingezeichnet sind.

fernt. Bei dem zweiten hypothetischen Molekül (3-IF-Al-B) wurde der terminale Phenylring des Moleküls durch eine Naphthylgruppe ersetzt. Für 3-IF-Al-A sind die NLO-Kenngrößen $\tilde{\beta}_0$, β_{HRS} , β_{EFISHG} nach Tab. 4.2 sehr vergleichbar mit denen von 3-IF-Al. Das Entfernen der

Phenylgruppe der Linkereinheit scheint nur einen geringen Einfluss auf die NLO-Eigenschaften und damit auf den NLO-Kontrast zu haben. Die Gründe dafür sind die Entkopplung des Linkers und des Indolyfulgimid-Teils sowie die Tatsache, dass die Linker-Einheit (mit und ohne Phenyl) die Struktur der geschlossenen und offenen Form nicht wesentlich beeinflusst.

Im Gegensatz dazu erhöhen sich bei 3-IF-Al-B die NLO-Kenngrößen $\tilde{\beta}_0$, β_{HRS} , β_{EFISHG} für die geschlossene C-Form erheblich (um den Faktor zwei bis drei). Für die E/Z-Form ändert sich die Größenordnung dieser Werte nur moderat (siehe Tab. 4.2), sodass der NLO-Kontrast für 3-IF-Al-B im Vergleich zu allen anderen bisher untersuchten Fulgimiden deutlich steigt. Bei 3-IF-Al-B ändert sich der NLO-Kontrast durch das erweiterte periphere π -System, wodurch sich auch die Orientierung während des Schaltvorgangs verändert. Die Frequenzabhängigkeit des hypothetischen C-Fulgimids ist auch hier am höchsten im Vergleich zu den anderen Fulgimiden mit einem Frequenzdispersionsfaktor von 30. Daher könnte die Erweiterung des peripheren π -Systems in Zukunft ein vielversprechender Weg in Richtung kontrastreicher Materialien sein. Jedoch könnte das erweiterte π -System ebenfalls zu sterischen Hinderungen führen, wodurch sich die Schaltwahrscheinlichkeit sogar verringern würde.

4.4.2 Vorsortieren der Fulgimide mittels TDDFT

Eine hohe NLO-Antwort kann von einer großen Rotverschiebung im Anregungsspektrum des Moleküls begleitet werden, die ebenfalls den Kontrast beeinflusst [134, 135]. Die Anregungsspektren sind oft einfacher zu berechnen als NLO-Eigenschaften. Deshalb könnte die Berechnung von Anregungsspektren eine effiziente Methode zur Vorabprüfung von NLO-Eigenschaften und deren Kontrast sein. In Tab. 4.3 sind die Absorptionsmaxima für den niedrigsten optisch erlaubten Übergang für alle hier untersuchten Fulgimide inklusive für 3-IF-Am [118] gezeigt. Im Anhang Abb. C.1 sind die entsprechenden Anregungsspektren

Tabelle 4.3: Absorptionsminima λ_C und Rotverschiebungen $\Delta_{CZ} = \lambda_C - \lambda_Z$ bzw. $\Delta_{CE} = \lambda_C - \lambda_E$ der untersuchten Fulgimide, berechnet mit TDB3LYP/6-31G*.

Spezies	λ_C/nm	Δ_{CZ}/nm	Δ_{CE}/nm
3-IF-Al	577	171	209
2-IF-Al	515	81	110
2-IF-Sp-Al	492	73	97
3-IF-Am	557	162	204
3-IF-Al-A	582	177	216
3-IF-Al-B	600	273	234

(mit Ausnahme von 3-IF-Am) zu finden. Die Spektren wurden mittels TDB3LYP/6-31G*

(*time-dependent* Dichtefunktionaltheorie, siehe Abschnitt 2.1.4) berechnet. Für die Wellenlängen erhält man folgende Trends: 3-IF-Al > 2-IF-Al \approx 2-IF-Sp-Al. Dies spiegelt den Trend der verschiedenen NLO-Kenngrößen wider: $\tilde{\beta}_0(3\text{-IF-Al}) > \tilde{\beta}_0(2\text{-IF-Al}) \approx \tilde{\beta}_0(2\text{-IF-Sp-Al})$. Durch Schalten von E/Z-Form zum C-Isomer werden die energieniedrigsten Absorptionsmaxima zu niedrigeren Energien (größeren Wellenlängen) verschoben. So beträgt die Wellenlängenverschiebung 171 nm für 3-IF-Al, 81 nm für 2-IF-Al und 73 nm für 2-IF-Sp-Al. Diese indirekte Methode ist somit durchaus sinnvoll zur Vorhersage von Kontrasten anhand der Berechnung niedriger Energieabsorption und deren Verschiebung beim Schalten. Für das 3-IF-Am Molekül aus Ref. [118], welches experimentell den niedrigsten Kontrast aufweist, tritt die Vorhersage jedoch nicht zu. Die Verschiebung des energieärmsten Absorptionspeaks für das 3-IF-Am Molekül beträgt 162 nm und ist damit ähnlich zu 3-IF-Al.

4.4.3 Abschließende Fehlerbetrachtung

Ein quantitativer Vergleich zwischen den berechneten molekularen Hyperpolarisierbarkeiten erster Ordnung und der gemessenen makroskopischen nichtlinearen Suszeptibilität der zweiten Ordnung und deren Kontrast gestaltet sich schwierig. Dasselbe scheint für die Analyse auf Grundlage der Spektralverschiebungen zu gelten.

Neben den bereits genannten Einschränkungen (insbesondere dem Einzelmolekülmodell) können auch Einflüsse des Substrats eine Rolle spielen, wie in Ref. [136] veranschaulicht wurde. Aus experimenteller Sicht ist der Einfluss der verbleibenden Si-H- und Si-Linker-Stellen (Stellen ohne Fulgimid-Schaltereinheit) zu den SHG-Signalintensitäten unklar, wodurch der NLO-Kontrast reduziert werden könnte. Jedoch deutet die hohe Schalteffizienz, die experimentell erhalten wurde [115], darauf hin, dass eine effiziente Entkopplung der Schalter sowohl vom Substrat als auch von den benachbarten Molekülen gegeben ist. Dies ist auch an dem großen Abstand zwischen dem Siliziumsubstrat und den Fulgimiden im SAM zu erkennen. Es hat sich gezeigt, dass oberflächeninduzierte Effekte bei steigenden Dimensionen der Linkersysteme zu vernachlässigen sind und dass dann nur molekulare Schalter mit ionischem Charakter einen Effekt zeigen. Da die Fulgimide aber nichtionischen Charakter aufweisen, wurde angenommen, dass kein signifikanter Einfluss des Siliziumsubstrats auf die berechneten Hyperpolarisierbarkeiten vorliegt.

4.5 Kapitelzusammenfassung

Die Auslesbarkeit der Schaltzustände in Form des nichtlinearen optischen (NLO) Kontrastes für verschiedene Fulgimide wurde mittels Dichtefunktionaltheorie (B3LYP) und

Wellenfunktionsmethoden (HF, MP2) nach der Skalierungsmethode von Champagne *et al.* untersucht. Es wurden kontrollierte Veränderungen des Linkersystems und der Fulgimide durchgeführt, um hohe NLO-Kontraste zu erzielen. Die geschlossene Form des Fulgimids weist aufgrund des erweiterten π -Elektronensystems eine höhere Hyperpolarisierbarkeit auf als die beiden offenen Formen.

Im Rahmen der hier durchgeführten quantenchemischen Vorgehensweise konnten viele experimentelle Befunde, wie z.B. der höhere Kontrast von 3-IF-Al gegenüber 2-IF-Al und 2-IF-Sp-Al, bestätigt werden. Der größere Kontrast, der experimentell von 2-IF-Al und 2-IF-Sp-Al gegenüber 3-IF-Am beobachtet wurde, konnte hier jedoch nicht gefunden werden.

Basierend auf weiteren theoretischen Untersuchungen wurde durch gezielte Modifikationen sowohl des Linkersystems als auch des molekularen Schalters der NLO-Kontrast zwischen dem offenen und geschlossenen Fulgimid untersucht. Die theoretische Vorhersage des Modells mit einem schaltbaren, erweiterten peripheren π -System (3-IF-Al-B) legt nahe, dass insbesondere die Erweiterung des π -Elektronensystems ein vielversprechender Ansatz zur Verbesserung von NLO-Kontrasten darstellt. Die Erweiterung des π -Systems des Linkers hatte jedoch durch die Entkopplung des Linkers und der Schalteinheit keinen Einfluss auf die Hyperpolarisierbarkeit. Es wurden verschiedene Kenngrößen für das NLO-Signal und den Kontrast getestet. Die meisten davon basieren auf den Hyperpolarisierbarkeiten, aber auch einfache Absorptionsspektren scheinen als näherungsweise Vorhersage für den NLO-Kontrast nützlich zu sein. Es wurde gezeigt, dass die Fulgimide über nützliche Eigenschaften verfügen, sodass diese in Zukunft als Bauelemente in photonischen und optoelektronischen Bereichen Anwendungen finden könnten.

4 Schalten von nichtlinearen optischen Eigenschaften durch Isomerisierung von Fulgimiden

5 Dynamik der lichtinduzierten E \rightarrow Z Isomerisierung von Azobenzol

5.1 Motivation und Methodik

Im Rahmen dieses Projektes wurde optisch induzierte, nicht-adiabatische Dynamik von Azobenzol-Schaltern mithilfe klassischer Trajektorien und nicht-adiabatischer Übergänge zwischen elektronischen Zuständen (*trajectory surface hopping*) [96, 137] untersucht. Ziel ist es dabei, die molekularen Schalter in selbstorganisierten Einzelschichten (*self-assembled monolayers* = SAMs) zu optimieren und zu analysieren, um deren Schaltbarkeit zu verbessern. Dabei steht insbesondere die Konkurrenz zwischen sterischer Hinderung und Exzitonentransfer in den SAMs im Vordergrund. Zu der kritischen Packungsdichte von auf Azobenzol-basierenden SAMs liegen bereits experimentelle Daten [37, 138] vor. In diesen Experimenten wurde jedoch nicht die Effizienz des Schaltens untersucht, sondern nur ob ein Schalten im SAM möglich ist. Für die nicht-adiabatische Dynamik wurde der semiempirische AM1-Hamiltonian [102, 103] mit CI-Methode verwendet, die durch fließende Besetzungszahlen (FOMO) [104, 139, 140] und veränderten AM1-Parameter für Azobenzol [100, 141] modifiziert wurde. Die AM1/FOMO-CI Methode [102, 104, 141–143] wurde mit einem *open orbital space* von 22 Elektronen in 21 Orbitalen und mit einem *complete active space* (CAS) von 8 Elektronen in 6 Orbitalen durchgeführt. Die in diesem Kapitel verwendete AM1/FOMO-CI(22,21)/(8,6) Methode [35, 50] wurde im Abschnitt 2.4.2 eingehend beschrieben.

Im ersten Schritt wurden für die Dynamik der lichtinduzierten E \rightarrow Z Isomerisierung von Azobenzol in SAMs und zwei Fluorazobenzol-Monomeren Trajektorien durch Lösen der Langevin-Gleichung im Grundzustand S_0 propagiert. Diese Trajektorien wurden mithilfe des in Abschnitt 5.3.4 beschriebenen Schemas gefiltert. Diese so selektierten Trajektorien wurden als Anfangsbedingung für die nicht-adiabatische Schaltdynamik (*trajectory surface hopping on the fly*) verwendet. Die theoretischen Aspekte der hier verwendeten Methode sind in Abschnitt 2.4 aufgezeigt, während die Umsetzung in Abschnitt 5.4 dargelegt wird. Durch die Dynamik kann der E \rightarrow Z Isomerisierungsprozess nachvollzogen werden und es werden die Quantenausbeute $\Phi_{E \rightarrow Z}$ (= prozentuale Anzahl erfolgreicher Schaltprozesse) und die Lebens-

dauern angeregter Zustände ($\tau_{\pi\pi^*}$, $\tau_{n\pi^*}$) zugänglich. Die Lebensdauern werden anhand des Populationsverlaufes vom Grundzustand S_0 und von den $\pi\pi^*$ -, $n\pi^*$ -Zuständen während der Dynamik erhalten. Konkret wurde hier der Einfluss des Molekülabstandes im SAM und den damit verbundenen elektronischen und sterischen Effekten als auch die Auswirkung von Fluor-Substituenten auf die Quantenausbeute und die Lebensdauern untersucht.

Die Dynamik wurde hier überwiegend nach $\pi\pi^*$ -Anregung betrachtet. Nach $n\pi^*$ -Anregung können jedoch unter Umständen höhere Quantenausbeuten erzielt werden als nach $\pi\pi^*$ -Anregung. So ist die Quantenausbeute nach $n\pi^*$ -Anregung mit der hier verwendeten *surface hopping* Methode mit AM1/FOMO-CI für das Azobenzol-Monomer höher als nach $\pi\pi^*$ -Anregung [28,100]. Es zeigte sich auch experimentell, dass Azobenzole mit höheren Quantenausbeuten photoisomerisieren, wenn die Monomere in den S_1 -Zustand ($n\pi^*$ -Übergang) angeregt werden, statt in den S_2 -Zustand ($\pi\pi^*$) [144]. Experimentell werden die $n\pi^*$ - bzw. $\pi\pi^*$ -Anregungen durch unterschiedliche Laserwellenlängen realisiert. Die höhere Quantenausbeute für das Monomer nach $n\pi^*$ -Anregung kann auf eine konische Durchschneidung mit dem Grundzustand zurückzuführen sein, durch welche der Schaltprozess erleichtert wird. Hingegen wird nach $\pi\pi^*$ -Anregung eine andere konische Durchschneidung durchlaufen oder die gleiche konische Durchschneidung, aber in einer anderen Weise, wodurch der Schaltvorgang nicht so begünstigt wird [145]. Da es somit auch von Interesse ist, wie sich die Quantenausbeute nach $n\pi^*$ -Anregung für ein sterisch gehindertes Azobenzol-System (wie im SAM) und auch für ein Fluorazobenzol-Monomer im Vergleich zum Azobenzol-Monomer verhält, wurde für diese beiden Systeme auch Dynamik nach $n\pi^*$ -Anregung untersucht.

Die hier verwendete Methodik zur Schaltdynamik mit *trajectory surface hopping* wurde zuerst von Persico *et al.* für Azobenzol in der Gasphase eingeführt [100, 140, 141]. Es folgten weitere Arbeiten dazu in Lösungsmitteln [146–148], auf Oberflächen [35, 149] und in Proteinumgebung [139]. Neben Azobenzol wurden auch Azobenzol-Derivate in der Gasphase analysiert [26, 27, 100, 140, 146]. Als Alternative zur AM1/FOMO-CI Methode stehen noch weitere Ansätze zur Verfügung, um den Isomerisierungsprozess dynamisch zu betrachten. Marx und Mitarbeiter führten beispielsweise eine Modifikation des Car-Parinello-Ansatzes [150] ein. Mit diesem Ansatz wurden z.B. Azobenzolderivate [151] und verbrückte Azobenzole [152, 153] untersucht. Ootani *et al.* [154] und Léonard *et al.* [155] verwendeten die *complete active space self consistent field* (CAS-SCF) Methode für die nicht-adiabatische *on the fly* Simulation der photoinduzierten Schaltdynamik.

5.2 Untersuchte Systeme

Der Grundbaustein für die hier untersuchten Systeme ist das perfekt symmetrische E-Azobenzol. Dieses wurde mit B3LYP/6-31G* optimiert. Aus diesem Monomer wurde dann ein aus 12 Azobenzolen bestehendes SAM konstruiert, ohne dessen Geometrie zu optimieren. Es wurde vereinfachend angenommen, dass die Moleküle "rechteckig" und senkrecht angeordnet sind mit den Gitterparametern a und b (siehe Abb. 5.1). Durch Variation dieser Parameter lässt sich die Packungsdichte kontrollieren, sodass die Abhängigkeit der Schaltwahrscheinlichkeit von dieser untersucht werden kann. In Abb. 5.1 (a) ist die Startstruktur eines hier untersuchten SAM mit den Parametern $a = 4.0 \text{ \AA}$ und $b = 6.857 \text{ \AA}$ (hier und nachfolgend als SAM 4.0Å bezeichnet) gezeigt. In Ref. [50] wurde bereits ein SAM analysiert, welches mit $a = 3.5 \text{ \AA}$ und

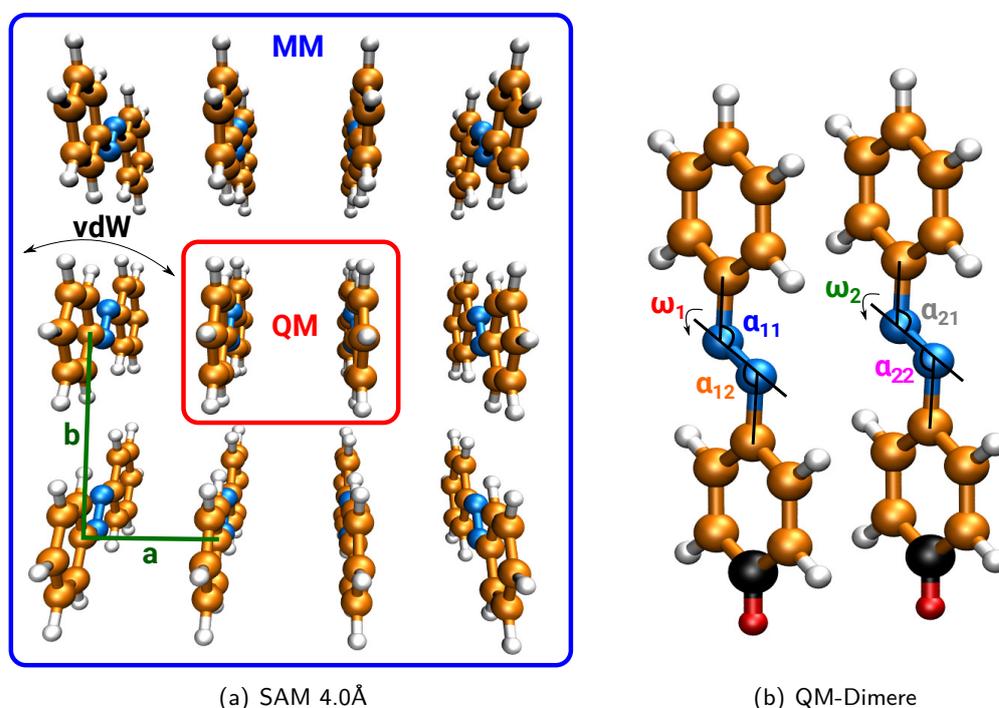


Abbildung 5.1: (a) SAM mit den Gitterparametern $a = 4.0 \text{ \AA}$ und $b = 6.857 \text{ \AA}$ (SAM 4.0Å). Die Stickstoffatome sind in blau, der Kohlenstoff in orange und der Wasserstoff in weiß dargestellt. Die beiden Azobenzole in der Mitte des SAMs (roter Rahmen) werden quantenmechanisch (QM) behandelt, während die umliegenden Azobenzole (blau umrahmt) molekularmechanisch (MM) beschrieben werden. Die QM- und MM-Azobenzole wechselwirken nur durch Van-der-Waals-Interaktionen miteinander. (b) QM-Dimere mit den relevanten CNN-Winkeln (α) und CNNC-Diederwinkeln (ω) für die Isomerisierung. Das Kohlenstoff-Atom (schwarz) und Wasserstoff-Atom H (rot) repräsentieren die Atome, welche während der Dynamik festgehalten wurden. Damit können sich die QM-Azobenzol nicht von der "Oberfläche" lösen.

5 Dynamik der lichtinduzierten $E \rightarrow Z$ Isomerisierung von Azobenzol

$b = 6.0 \text{ \AA}$ (SAM 3.5 \AA) recht geringe Abstände zwischen den Azobenzolen aufweist. Im Rahmen dieses Projektes wurden SAMs mit größeren Abständen analysiert. Die dabei verwendeten Abstände werden im weiteren Verlauf beschrieben. Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, wurden die beiden inneren Azobenzole des SAMs quantenmechanisch (QM) behandelt, während die zehn umgebenden Moleküle molekularmechanisch (MM) beschrieben wurden. Durch diesen QM/MM [142] Ansatz und die Verwendung der semiempirischen AM1-Methode ist es möglich verhältnismäßig viele Trajektorien mit moderatem Aufwand zu berechnen. Die MM-Umgebung wurde mit einem MM3-2000 Kraftfeld beschrieben, wobei die Kraftfeld-Parameter für Azobenzol verwendet wurden [156, 157]. Während der gesamten Simulation wurden die MM-Moleküle festgehalten und stehen, wie in Abb. 5.1 gezeigt, nur durch Van-der-Waals-Wechselwirkung mit den QM-Molekülen in Kontakt. Somit simulieren die MM-Moleküle den sterischen Einfluss auf die beiden QM-Moleküle, während zwischen den QM-Molekülen auch elektronische Wechselwirkungen vorliegen, sodass z.B. Anregungstransfer (Exzitonentransfer) erfolgen kann.

In Abb. 5.1 (b) ist das planare QM behandelte Azobenzoldimer und dessen CNN-Winkel α sowie der CNNC-Diederwinkel ω von SAM 4.0 \AA gezeigt. Ein entscheidender Indikator für die erfolgte $E \rightarrow Z$ Isomerisierung sind die CNNC-Diederwinkel ω_i ($i=1,2$) der beiden QM-Moleküle. Für das E-Azobenzol ist der CNNC-Winkel $\approx 180^\circ$, während dieser für die Z-Form $\approx 10^\circ$ beträgt. Die CNN-Winkel α_{ij} ($j=1,2$) unterscheiden sich bei diesen beiden Formen weniger voneinander. Um die Situation auf einer Oberfläche zu simulieren wurden die Koordinaten von den in Abb. 5.1 (b) gezeigten zwei C-Atomen (schwarz) und den beiden H-Atomen (rot) während der Dynamik festgehalten. Dadurch wird gewährleistet, dass sich die QM-Azobenzole während der Simulation nicht von der "Oberfläche" lösen können.

Als nächstes wurden geeignete SAMs ausgesucht, um die Abstandsabhängigkeit des Schaltprozesses und die damit verbundene Konkurrenz zwischen sterischer Hinderung und Exzitonentransfer in den SAMs zu analysieren. Als Grundlage dafür dient die Besetzungsdichte ρ :

$$\rho = \frac{1}{a \cdot b} \quad (5.1)$$

mit den Gitterparametern a und b . Die hier untersuchten SAMs (Gitterparameter a , b) und deren Besetzungsdichte ρ sind in Tab. 5.1 gezeigt.

Der Abstand a wurde sukzessive erhöht, während der Abstand b des gewünschten SAMs x proportional zu den Abständen von SAM 3.5 \AA berechnet wurde:

$$b = \frac{a(\text{SAM } x) \cdot b(\text{SAM } 3.5 \text{ \AA})}{a(\text{SAM } 3.5 \text{ \AA})} \quad (5.2)$$

Tabelle 5.1: Untersuchte SAMs mit den Gitterparametern a und b und den Besetzungsdichten ρ .

System	$a \cdot b$ (Å)	ρ (Moleküle/ nm^2)
SAM 3.5Å	$3.5 \cdot 6.0$ ¹	4.76 ~ 5
SAM 4.0Å	$4.0 \cdot 6.857$	3.65 ~ 4
SAM 4.5Å	$4.5 \cdot 7.714$	2.88 ~ 3
SAM 5.5Å	$5.5 \cdot 9.429$	1.93 ~ 2
SAM 7.0Å	$7.0 \cdot 12.0$	1.19 ~ 1

¹Titov, E.; Granucci, G.; Götze, J. P.; Persico, M.; Saalfrank, P. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 3591-3596.

Das SAM 3.5Å in Ref. [50] weist mit ≈ 5 Molekülen pro nm^2 eine große Besetzungsdichte auf, wodurch die sterischen Hinderungen entsprechend hoch sind. Da diese Hinderungen die $E \rightarrow Z$ Isomerisierungsrate verringern, ist es wünschenswert 1 Molekül pro nm^2 (nachfolgend als Monomersituation bezeichnet) für die SAMs umzusetzen. Diese Situation entspricht den Molekülabständen beim SAM 7.0Å. Des Weiteren wurden alle Besetzungsdichten, die zwischen diesen beiden Extrema liegen, simuliert. Dies sind im Einzelnen das SAM 4.0Å, SAM 4.5Å und SAM 5.5Å mit den dazugehörigen Besetzungsdichten in Tab. 5.1. Die Untersuchung all dieser SAMs ermöglicht einen umfassenden Überblick über den Abstandseinfluss zwischen den Azobenzoleinheiten auf die Quantenausbeute $\Phi_{E \rightarrow Z}$, sowie die Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$, $\tau_{n\pi^*}$ und die Populationen des Grundzustandes S_0 und der $\pi\pi^*$ -, $n\pi^*$ -Zustände während des Isomerisierungsprozesses.

Weiterführend wurden neben den verschiedenen SAMs noch zwei freie Azobenzolderivate als isolierte Monomere ohne festgehaltene C-, H-Atome untersucht. Dabei wurden Fluorenthaltende Azobenzole als Kandidaten gewählt. Die beiden mit B3LYP/6-31G* optimierten Fluorazobenzole sind in Abb. 5.2 gezeigt. Azo F4 ist ein vierfach ortho-substituiertes Fluorazobenzol, während Azo F5 dieses System durch Fluorierungen an einer para-Stelle erweitert. Durch die zusätzliche Fluorierung an der para-Stelle sollte deren Einfluss dieser auf die Schaldynamik untersucht werden. In Ref. [158] stellte sich Azo F4 als geeigneter Schalter heraus. Azo F4 hatte von allen untersuchten Fluorazobenzolen die langsamste, thermische $Z \rightarrow E$ Rate bzw. die größte Lebensdauer der Z-Form. Diese Fluorierung ist somit besonders günstig für die thermische Stabilität der Z-Isomere, wodurch diese besser als molekulare Schalter (z.B. für die Energiespeicherung) geeignet sind. Zudem weist Azo F4 eine hohe experimentelle Quantenausbeute auf, wobei keine direkte Korrelation zwischen der Stabilität des Z-Zustandes und der Quantenausbeute besteht. Um die Vorzüge der Fluorazobenzol-Schalter auf deren Effizienz des Schaltprozesses hin zu untersuchen, wurde hier die *surface hopping* Dynamik ebenfalls für Fluorazobenzole durchgeführt.

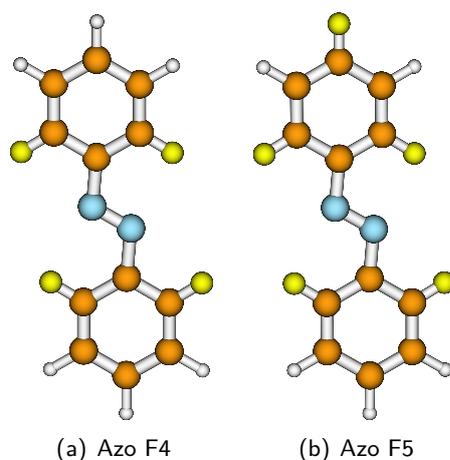


Abbildung 5.2: Strukturen der untersuchten E-Fluorazobenzol-Monomere Azo F4 (a) und Azo F5 (b). Die C-, H-Atome wurden hier im Gegensatz zu den SAMs nicht festgehalten, da hier keine Situation auf der Oberfläche simuliert wurde. Die Fluoratome sind in gelb dargestellt. Die Optimierung erfolgte mit B3LYP/6-31G*.

5.3 Langevinsche Molekulardynamik

5.3.1 Methodik

Für die im Abschnitt 5.2 aufgeführten Systeme wurden thermische Ensembles von Strukturen im elektronischen Grundzustand S_0 mittels langevinscher Molekulardynamik berechnet. Durch die Struktur-Ensembles werden Temperatureffekte modelliert. Die Ensembles dienen dann als Startgeometrie für die elektronische Anregung. Die Molekulardynamik wird durch die Langevin-Gleichung beschrieben, wobei nur zu jedem 15. Zeitschritt eine zufällige Kraft (siehe Gleichung 2.84) auf die Kerne ausgeübt wurde. Dieser Zeitschritt wurde gewählt, da die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Auftragungen der Zufallskraft nicht zu groß sein sollte. In diesem Fall würde die Zufallskraft zu stark werden und das System würde große plötzliche Schwankungen der Koordinaten und Geschwindigkeiten erfahren. Die Beschreibung der Kernbewegung erfolgt klassisch, sodass die Anregungsspektren nicht vibrationsaufgelöst sind. Es wurden 100000 Schritte mit einem Zeitschritt von 0.1 fs durchgeführt, wobei zu jedem 10. Zeitschritt ein Punkt in der Trajektorie, d.h. die Geometrie und Geschwindigkeit, aufgenommen wurde. Man erhält insgesamt 10000 *snapshots* über eine Propagationszeit von 10 ps.

Zu jeder aufgenommenen Struktur wurden vertikale Anregungsspektren für die ersten 14 angeregten Singulett-Zustände mit AMI/FOMO-CI(22,21)(8,6) bei 300 K berechnet. Es wurden nur die ersten 14 Zustände berechnet, da sich dies in Ref. [50] als ausreichend herausgestellt hat. Dafür wurde aus den Übergangsdipolmomenten μ_i (bzw. den Oszillatorstärken f_i), der

Grundzustandsenergie E und der Energie des angeregten Zustandes E_i die Intensität der Übergänge von Grundzustand S_0 zum angeregten Zustand S_i berechnet (siehe Abschnitt 2.1.4). Mithilfe der Energien und der Dipolmomente μ_i sowie der zugehörigen Oszillatorstärken kann ebenfalls ein Absorptionsspektrum berechnet werden. Da ein Ensemble von Geometrien untersucht wurde, erhält man verbreiterte Spektren. Die Spektren von einem Ensemble wurden gemittelt, sodass man für jedes System ein gemittelttes Spektrum bekommt. Für die untersuchten Systeme sind die gemittelten Spektren in Abschnitt 5.3.3 gezeigt. Die thermischen Ensembles wurden durch die in Abschnitt 5.3.4 beschriebene Vorgehensweise selektiert. Diese selektierten Ensembles wurde als Startstrukturen für die nicht-adiabatischen Rechnungen verwendet.

Aus der Langevin-Molekularbewegung wurden schließlich folgende Anfangsbedingungen für die nicht-adiabatische Dynamik gewonnen:

- 1) Geometrie (Koordinaten)
- 2) Geschwindigkeiten
- 3) Anregungsenergien
- 4) Übergangsdipolmomente
- 5) angeregter Anfangszustand (basierend auf μ_i (siehe Abschnitt 5.3.4))

5.3.2 Strukturinformation der thermischen Ensembles

In Tab. 5.2 sind die Diederwinkel NNCC, CNNC und CCNN aller untersuchten Systeme für die mit Langevin-Dynamik erhaltenen Strukturen gezeigt. Diese Winkel stammen von dem QM-behandelten Dimer, welches in Abb. 5.1 (b) gezeigt ist. Die Winkel wurden über die gesamte Propagationszeit von 10 ps gemittelt, sodass man von jedem Winkel einen Mittelwert und die entsprechende Standardabweichung erhält. Vergleicht man die SAM Systeme unterein-

Tabelle 5.2: Über die gesamte Propagationszeit (10 ps) gemittelte Diederwinkel NNCC, CNNC und CCNN (siehe Abb. 5.1) in Grad° der Langevin-Trajektorien für die untersuchten Systeme.

Winkel	SAM 4.0Å	SAM 4.5Å	SAM 5.5Å	SAM 7.0Å	Azo F4	Azo F5
1-CCNN	169±8	166±10	160±15	165±12	164±12	168±10
1-NNCC	168±9	165±10	164±11	164±15	164±13	165±12
1-CNNC	176±4	176±9	175±4	175±4	175±4	175±4
2-CCNN	170±8	167±10	166±11	164±12		
2-NNCC	171±7	167±10	168±10	166±10		
2-CNNC	175±4	176±9	175±4	174±5		

ander, so erkennt man folgenden Trend: SAM 4.0Å > SAM 4.5Å > SAM 5.5Å ≈ SAM 7.0Å,

wobei SAM 4.0Å das planarste System darstellt. Dies wurde erwartet, da die Planarität mit zunehmendem Abstand zwischen den Molekülen immer geringer wird, da sich die Moleküle freier bewegen können (Standardabweichungen werden höher, je größer die Abstände sind). Dadurch werden die $n\pi^*$ -Übergänge, welche für planare Moleküle symmetrieverboten sind, immer wahrscheinlicher, welches sich in einer Intensitätserhöhung im Anregungsspektrum Abb. 5.5 widerspiegelt. Die Winkel für SAM 5.5Å und SAM 7.0Å sind sehr ähnlich, während für die beiden Fluorazobenzole auffällt, dass Azo F5 etwas planarer ist als Azo F4. Diese beiden Befunde sind auch bei den vertikalen Anregungsspektren, die im nächsten Abschnitt gezeigt werden, zu erkennen.

5.3.3 Vertikale Anregungsspektren

Die vertikalen Anregungsspektren wurden vom thermischen Struktur-Ensemble berechnet und anschließend gemittelt, wie in Abschnitt 5.3 gezeigt. Die Spektren für die untersuchten Azobenzol-SAMs und die Fluorazobenzol-Monomere wurden mit AM1/FOMO-CI(22,21)/(8,6) berechnet. In den *supporting information* von Ref. [50] wurden für das Azobenzol-Monomer weitere Methoden zur Berechnung der vertikalen Anregungsspektren getestet.

Die Spektren der untersuchten Azobenzolssysteme weisen zwei markante Banden auf, welche durch $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Übergänge verursacht werden. Die symmetrieverbotenen $n\pi^*$ -Übergänge werden durch die Verzerrungen von Azobenzol während der Dynamik erlaubt [159].

In Abb. 5.3 ist das Davydov-Modell, welches die exzitonische Aufspaltung im Dimer bei lichtinduzierter Anregung aufzeigt, dargestellt [160,161]. Dieses Modell nimmt dabei idealisierend an, dass die Übergangsdipolmomente, wie bei den hier untersuchten Systemen, senkrecht zueinander stehen. Zwischen dem Monomer und dem Dimer liegt eine Energiedifferenz ΔD vor, die durch die Kopplung der beiden Moleküle im Dimer hervorgerufen wird. Der angeregte Zustand des Monomers spaltet sich beim Dimer in einen energetisch höherliegenden und einen energetisch tieferliegenden Zustand auf. Der energetisch tieferliegende Zustand ist ein virtueller (nicht besetzter) Zustand, welcher dipolverboten ist. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen wird als Davydov (Exziton) Aufspaltung ΔE bezeichnet. Diese Aufspaltung erfolgt für viele Zustände im Dimer. So spaltet sich z.B. der $n\pi^*$ -Zustand S_1 des Azobenzol-Monomers beim Dimer 3.5Å und auch beim SAM 3.5Å in zwei $n\pi^*$ -Zustände S_1 und S_2 auf. Der für das Dimer 3.5Å bzw. die SAMs auf AM1/FOMO-CI Niveau erhaltene S_3 -Zustand ist ein doppelt angeregter Zustand. Dieser ist jedoch umstritten, da er z.B. mit *second-order coupled-cluster* (CC2) [162] nicht erhalten wurde. Für die CC2-Methode ist dieser S_3 -Zustand der niedrigste Exziton-Zustand, der vom S_2 des Monomers stammt [50].

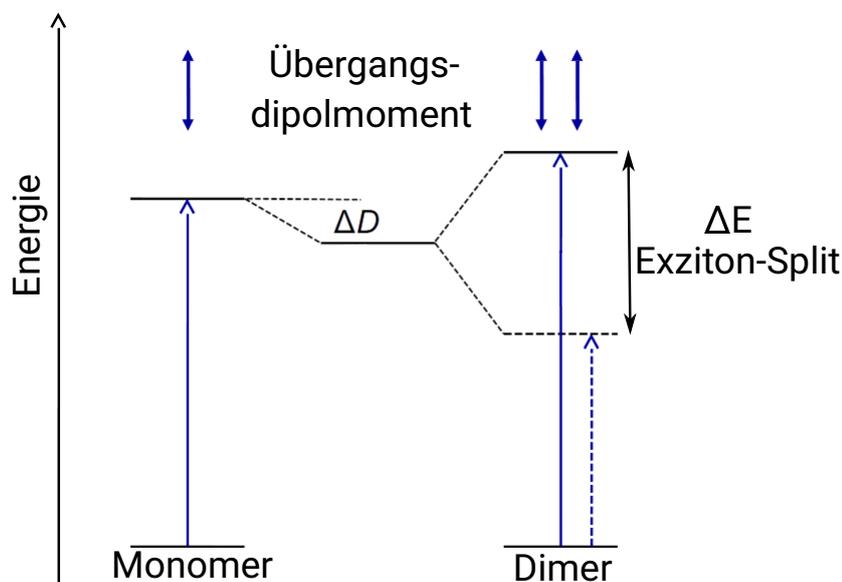
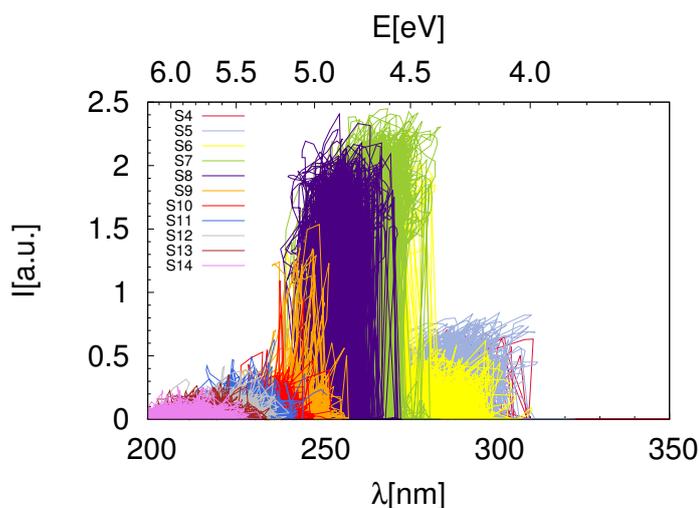


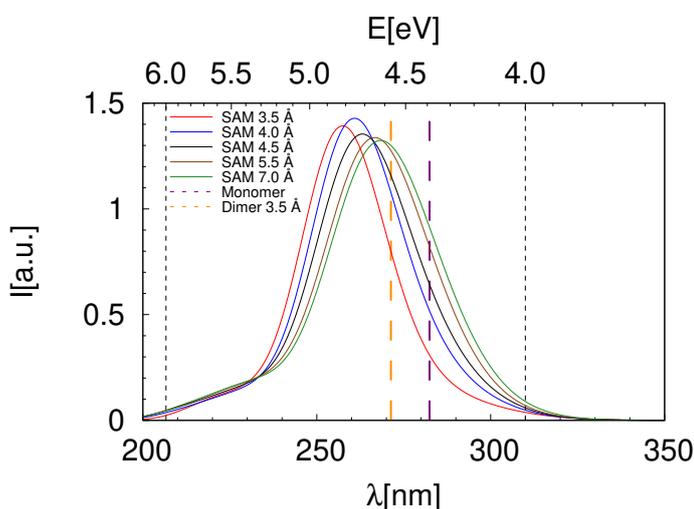
Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Davydov (Exziton) Aufspaltung (*Split*). ΔE ist die Exziton-Aufspaltung und ΔD ist die Energieänderung zwischen Monomer und Dimer, verursacht durch die Wechselwirkung der beiden Moleküle im Dimer.

In Abb. 5.4 werden das nicht-gemittelte Anregungsspektrum von SAM 4.0Å (a) und die gemittelten Anregungsspektren jeweils für die $\pi\pi^*$ -Übergänge von SAM 3.5Å, SAM 4.0Å, SAM 4.5Å, SAM 5.5Å und SAM 7.0Å (b) gezeigt. In Abb. 5.4 (b) sind des Weiteren die Absorptionsmaxima vom Monomer und Dimer 3.5Å dargestellt und der Energiebereich eingezeichnet, welcher in Übereinstimmung mit Ref. [50] zwischen 4 – 6 eV gewählt wurde. Dieses Energiefenster wurde später für das Verfahren zum Selektieren der angeregten Anfangszustände für die Photodynamik verwendet (Abschnitt 5.3.4). Die $\pi\pi^*$ -Zustände sind im Fall des Dimers 3.5Å und der SAMs die Zustände $S_4 - S_{14}$, während es für das Monomer die Zustände $S_2 - S_{14}$ sind. Auf die nicht-gemittelten Spektren (alle Spektren aus der langevinschen Molekulardynamik) von SAM 4.0Å in Abb. 5.4 (a) wird eine Gaussfunktion mit einem Verbreiterungsfaktor (siehe Abschnitt 2.1.4.2) von 0.2 eV (bzw. 1500 cm^{-1}) angewandt. Dadurch wird das in Abb. 5.4 (b) gemittelte Spektrum für SAM 4.0Å erhalten. Dies wurde für alle Systeme durchgeführt.

Der $\pi\pi^*$ -Bereich liegt bei dem experimentellen UV-Spektrum von E-Azobenzol in Acetonitril bei ca. 250 - 350 nm und hat bei ca. 300 nm sein Absorptionsmaximum [112]. Alle berechneten Spektren sind somit blauverschoben im Vergleich zum Experiment. Das Dimer 3.5Å ist gegenüber dem Monomer zu kleineren Wellenlängen verschoben (blauverschoben), da aufgrund des geringen intermolekularen Abstandes beim Dimer mehr Anregungsenergie erforderlich ist als beim Monomer [50]. Das SAM 3.5Å ist gegenüber dem Dimer 3.5Å ebenfalls blauverschoben, aufgrund der sterisch einschränkenden Umgebung. Vergleicht man die SAMs miteinander, so



(a) nicht-gemittelte Spektren von SAM 4.0Å



(b) gemittelte Spektren aller SAMs

Abbildung 5.4: Nicht-gemittelte Anregungsspektren von SAM 4.0Å (a) und gemittelte vertikale Anregungsspektren aus der langevinischen Molekulardynamik für SAM 3.5Å (rot) [50], SAM 4.0Å (blau), SAM 4.5Å (schwarz), SAM 5.5Å (braun), SAM 7.0Å (grün) (b). Die hier gezeigte $\pi\pi^*$ -Bande ($S_4 - S_{14}$) wurde mit AM1/FOMO-CI(22,21)/(8,6) berechnet. Es wurden nur die ersten 14 Zustände berechnet, da sich dies in Ref. [50] als ausreichend herausgestellt hat. Die violett gestrichelte Linie zeigt das Absorptionsmaximum des Monomers, während die orange gestrichelte Linie das Absorptionsmaximum des Dimers 3.5Å darstellt [50]. Die schwarz gestrichelten Linien kennzeichnen das Energiefenster, welches für das Selektieren der angeregten Zustände für die anschließende nicht-adiabatische Dynamik verwendet wurde. Dieses wurde für die $\pi\pi^*$ -Anregung zwischen 4 – 6 eV gewählt. Die Intensitäten I sind in *atomic units* angeben.

beobachtet man erwartungsgemäß eine Rotverschiebung der Spektren mit steigendem intermolekularem Abstand zwischen den Molekülen. Bei einem höheren Abstand erhält man weniger Kopplungen zwischen den Dimeren. Durch diese schwächeren Kopplungen nähert man sich wieder der Situation im Monomer, wodurch die in Abb. 5.3 gezeigte Aufspaltung schwächer wird und der durch die Aufspaltung hervorgerufene höherliegende Zustand energetisch abgesenkt wird. Das bedeutet, es wird weniger Anregungsenergie benötigt und man erhält somit niedrigere Wellenlängen. Weiterhin fällt auf, dass die Rotverschiebung zwischen SAM 5.5Å und SAM 7.0Å relativ klein ausfällt. Der geringe Unterschied spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Winkel (Tab. 5.2) wider und ist vermutlich auf die relativ ähnliche Flexibilität der beiden Systeme zurückzuführen.

In Abb. 5.5 sind die vertikalen Anregungsspektren aller SAMs für die $n\pi^*$ -Übergänge gezeigt. Bei allen untersuchten SAMs sind dies die Zustände $S_1 - S_3$. Die Planarität der E-Azobenzole

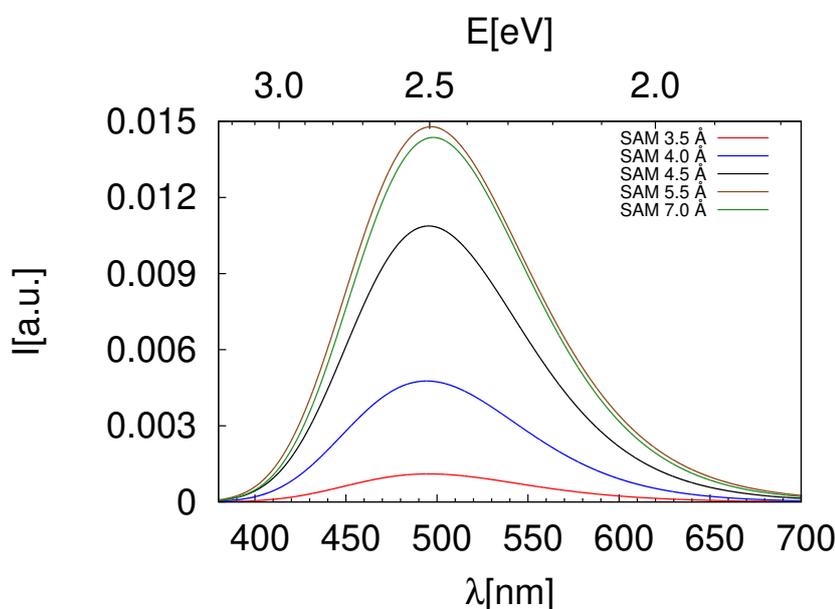


Abbildung 5.5: Gemittelte vertikale Anregungsspektren der $n\pi^*$ ($S_1 - S_3$)-Übergänge für alle untersuchten SAMs. Die Farben wurden wie in Abb. 5.4 verwendet. Für SAM 4.0Å wurde auch nicht-adiabatische Dynamik nach $n\pi^*$ -Anregung durchgeführt, wobei das Energiefenster zwischen 1.5 – 3.5 eV gewählt wurde.

ist aufgrund der größeren Flexibilität bei größeren Abständen zwischen den Molekülen nicht mehr so stark gegeben, wodurch das Symmetrieverbot gelockert wird und $n\pi^*$ -Übergänge wahrscheinlicher werden. Dies lässt sich auch an den Diederwinkeln der zwei QM-behandelten Azobenzolen erkennen (siehe Abschnitt 5.3.2). Die Intensitäten der Absorptionsmaxima von SAM 5.5Å und SAM 7.0Å sind sehr ähnlich, wobei auffällt, dass SAM 5.5Å eine etwas größere

$n\pi^*$ -Intensität aufweist als SAM 7.0Å. Da $n\pi^*$ -Übergänge für SAM 7.0Å aufgrund des größeren Abstandes eher erlaubt sein sollten, hätte man bei diesem die höhere Intensität erwartet. Der Unterschied in der Intensität der Absorptionsmaxima ist jedoch recht klein. Für das SAM 4.0Å wurde ebenfalls nicht-adiabatische Dynamik für $n\pi^*$ -Anregung durchgeführt. Das Energiefenster wurde dort mit 1.5 – 3.5 eV (nicht gezeigt) recht groß gewählt, um alle $n\pi^*$ -Zustände zu berücksichtigen.

Weiterführend wurde ebenfalls analysiert von welchen angeregten Zuständen S_i die beobachtete Rotverschiebung hauptsächlich ausgeht und welche den größten Anteil an der $\pi\pi^*$ -Anregung beisteuern. Dafür wurden von allen Strukturen jeweils die einzelnen S_i -Zustände zusammengetragen und wie bei Abb. 5.4 gemittelt. Dies wurde für $S_4 - S_{14}$ durchgeführt. In Abb. 5.6 sind die beiden Anregungsspektren der Zustände S_7 und S_8 für alle SAMs gezeigt. Diese beiden Zu-

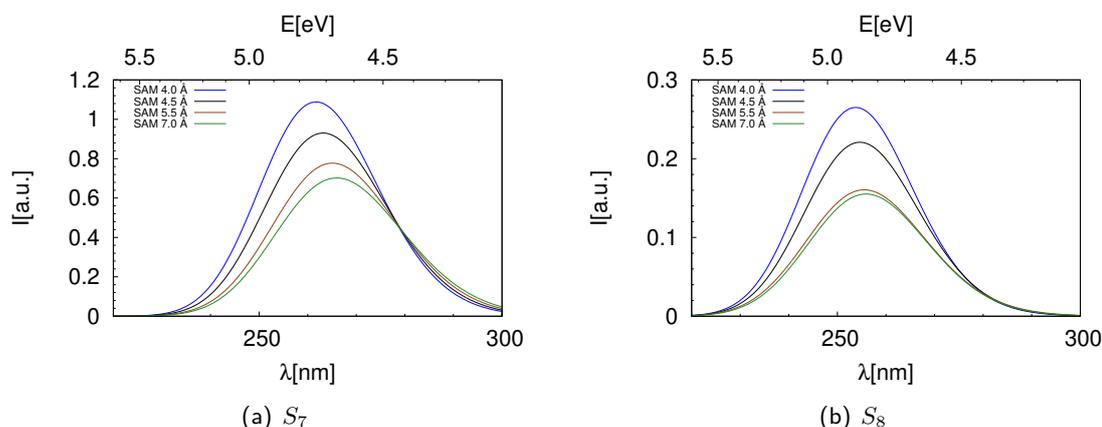


Abbildung 5.6: $\pi\pi^*$ -Anregungsspektren von Zustand S_7 (a) und S_8 (b) von allen untersuchten SAMs berechnet AM1/FOMO-CI(22,21)/(8,6). Die Farben sind wie in Abb. 5.4 und Abb. 5.5 gewählt. Diese beiden Zustände sind hauptsächlich für die Rotverschiebung mit größerem intermolekularem Abstand verantwortlich.

stände liefern den größten Beitrag zu der beobachteten Rotverschiebung mit größer werdendem intermolekularem Abstand. Der Zustand S_7 weist im Rahmen der AM1/FOMO-CI(22,21)/(8,6) Methode die größte Intensität auf und macht damit den Hauptteil der $\pi\pi^*$ -Anregung aus.

Für die untersuchten Azo F4 und Azo F5 Spezies ist der gesamte Anregungsbereich in Abb. 5.7 dargestellt. Das Energiefenster wurde hier für die $\pi\pi^*$ -Anregung auf 3.5 – 8 eV gesetzt und für die untersuchte nicht-adiabatische Dynamik von Azo F4 im $n\pi^*$ -Bereich von 1.75 – 2.75 eV (nicht gezeigt). Im $\pi\pi^*$ -Intervall treten zwischen Azo F4 und Azo F5 keine nennenswerten Unterschiede auf, während die $n\pi^*$ -Übergänge des Azo F5 weniger intensiv sind als bei Azo F4. Durch das zusätzliche Fluoratom ist das Azo F5 planarer als das Azo F4, da die $n\pi^*$ -Übergänge für Azo F5 aufgrund des Symmetrieverbots schwächer werden und dadurch weniger intensiv

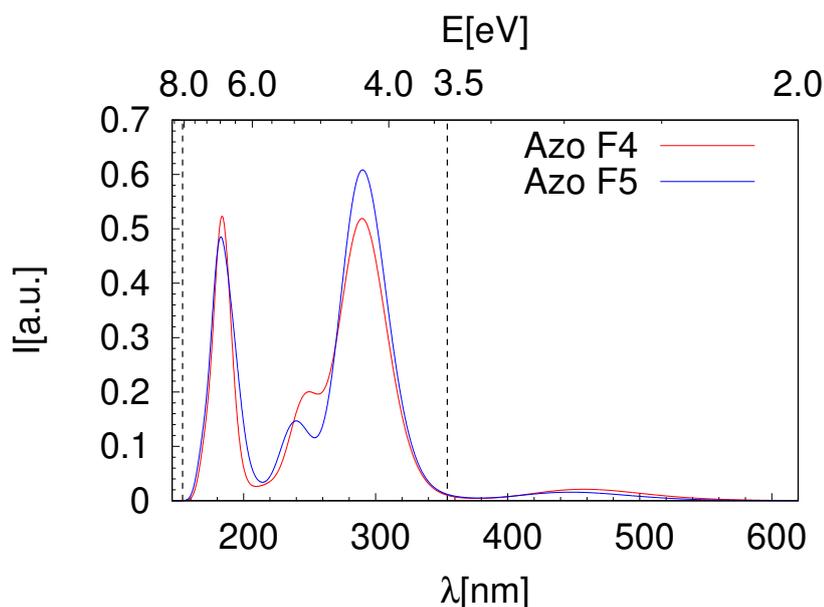


Abbildung 5.7: Gemittelte vertikale Anregungsspektren aus der langevinschen Molekulardynamik für Azo F4 (rot) und Azo F5 (blau). Die beiden $\pi\pi^*$ -Banden ($S_2 - S_{14}$) und die $n\pi^*$ -Bande (S_1) wurden mit AM1/FOMO-CI(22,21)/(8,6) berechnet. Das Energiefenster der $\pi\pi^*$ -Anregung wurde für die anschließende nicht-adiabatische Dynamik zwischen 3.5 – 8 eV (gestrichelte Linie) gewählt. Für Azo F4 wurde Dynamik nach $n\pi^*$ -Anregung im Bereich 1.75 – 2.75 eV (Bereich nicht eingezeichnet) durchgeführt.

im Spektrum erscheinen. Dieser Trend ist ebenfalls an den Winkeln in Tab 5.2 zu erkennen. Im Rahmen der AM1/FOMO-CI(22,21)/(8,6) Methode ist bei den fluorierten Molekülen der $\pi\pi^*$ -Bereich deutlich verbreitert (3.5–8 eV) im Vergleich zum unsubstituierten Azobenzol-Monomer (Energiebereich 4 – 6 eV siehe Ref. [50]). Des Weiteren treten zwei Peaks im $\pi\pi^*$ -Bereich der Fluorazobenzol-Spektren auf, während es beim unsubstituierten Azobenzol ein Peak ist. Wie in Abb. 5.7 zu sehen ist, liegt die erste $\pi\pi^*$ -Bande in den Fluorazobenzol-Spektren zwischen 150 – 200 nm ($S_8 - S_{14}$) und die zweite bei 220 – 350 nm ($S_2 - S_5$). Die $S_0 \rightarrow S_5$ und $S_0 \rightarrow S_6$ Übergänge weisen wenig Intensität auf, sodass die beiden $\pi\pi^*$ -Banden fast separiert erscheinen.

5.3.4 Selektieren angeregter Zustände aus den thermischen Struktur-Ensembles

Als nächstes wurden die durch Langevin-Dynamik erhaltenen Strukturen für die anschließende photoinduzierte Dynamik selektiert und ermittelt in welchem angeregten Zustand S_i die Anregung erfolgen soll. Im Prinzip könnte man den Zustand mit dem höchsten Übergangsdipolmoment μ_i (bzw. der größten Oszillatorstärke f_i) nehmen und die entsprechende Geometrie als Startgeometrie im selektierten Zustand verwenden. Das Problem wäre jedoch, dass Zustände

mit ähnlich hohen Übergangsdipolmomenten nicht ausreichend berücksichtigt werden würden. Durch das Schema in Abb. 5.8 wird dieses Problem beseitigt.

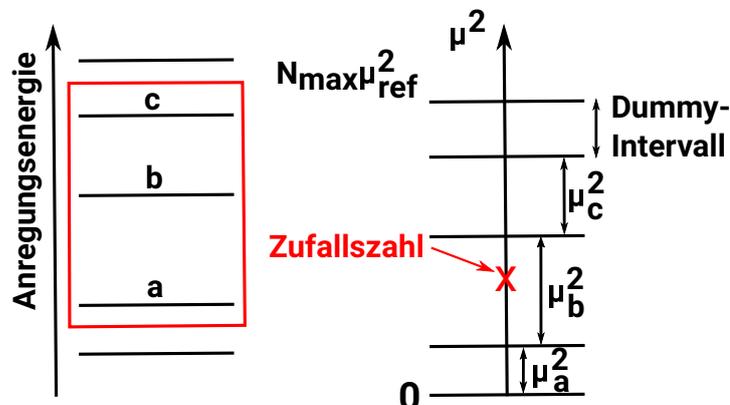


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung zum Selektieren der Strukturen und zum Ermitteln des Zustandes S_i als Anfangszustand für die nicht-adiabatische Dynamik, basierend auf den μ_i -Werten. $N_{max}\mu_{ref}^2$ ist der Wertebereich, wobei μ_{ref}^2 ein Referenzwert ist.

Die Vorgehensweise sieht dabei folgendermaßen aus:

1) Anhand der zuvor berechneten Anregungsspektren wählt man ein gewünschtes Energiefenster aus. Dadurch werden nur die zu diesem Bereich korrespondierenden Energieniveaus für das weitere Verfahren berücksichtigt. Zu jeder einzelnen Struktur sind die zugehörigen Übergangsdipolmomente bekannt und es stehen N -Zustände zur Auswahl, z.B. $S_4 - S_{14}$ für $\pi\pi^*$ -Anregung im SAM.

2) Man berechnet die Summe $\mu_{tot}^2 = \mu_a^2 + \mu_b^2 + \mu_c^2 \dots + \mu_N^2$ für alle Zustände innerhalb des gewählten Energiefensters und setzt einen μ_{ref}^2 -Wert. Dieser μ_{ref}^2 -Wert ist ein benutzerdefinierter Parameter und steuert, wie oft die Zufallszahl generiert werden soll.

3) Als nächstes wird N_{max} (= die Anzahl der Trajektorien, die aus einer einzigen Anfangsgeometrie gestartet werden) definiert, welche die nächsthöhere ganze Zahl zu μ_{tot}^2/μ_{ref}^2 darstellt. Wählt man μ_{ref}^2 groß, so wird $N_{max} = 1$.

4) Dann werden die $\mu_a^2, \mu_b^2, \dots, \mu_N^2$ -Werte aufgetragen. Durch das Einführen von μ_{ref}^2 erhält man ein Dummy-Intervall (= Intervall der zu keinen μ^2 -Wert gehört). Das ganze Intervall ist gegeben durch:

$$N_{max}\mu_{ref}^2 = \mu_a^2 + \mu_b^2 + \dots + \mu_N^2 + \text{Dummy-Intervall.}$$

5) Man erzeugt eine Zufallszahl N_{max} -mal, um den Ausgangszustand auszuwählen. Die Zufallszahl unterliegt dabei einem Unterintervall. Dieses Intervall gehört dabei zu einem bestimmten μ_i^2 -Wert. Der zum μ_i^2 -Wert korrespondierende angeregte Zustand i wird dann für die Struktur ausgewählt. Da $N_{max} = 1$ gewählt wurde, gehört zu jeder Struktur nur ein μ_i^2 -Wert und ein

angeregter Zustand. Die so selektierten Ensembles wurden für die nicht-adiabatische Dynamik verwendet.

Liegt die Zufallszahl im Dummy-Intervall, so wird diese Struktur für die darauffolgende Dynamik nicht berücksichtigt [163].

5.4 Nicht-adiabatische Dynamik

Für die nicht-adiabatische Dynamik wurde *surface hopping* (SH) *on the fly* nach Tullys *fewest switches* Algorithmus verwendet, welcher in Abschnitt 2.4 eingeführt wurde. Als Anfangsbedingung dienen die selektierten thermischen Ensembles innerhalb eines bestimmten Energiebereiches (Abschnitt 5.3.3). Die nicht-adiabatischen Trajektorien wurden für die untersuchten Systeme für 10 ps propagiert. Die anschließende Analyse erfolgte bis maximal 5 ps (Abschnitt 5.4.2), da bis dahin in aller Regel die Relaxation in den Grundzustand stattgefunden hat. Die Trajektorien werden als beendet betrachtet, sobald diese den Grundzustand erreichen, da die *trans* \rightarrow *cis* Isomerisierung bei bzw. kurz nach dem $S_i \rightarrow S_0$ Übergang geschieht. Ein Propagationszeitschritt wurde auf 0.1 fs gesetzt und zu jedem 10. Propagationszeitschritt wurde ein Punkt in der Trajektorie aufgenommen. In den nachfolgenden Abschnitten sind die aus der Analyse erhaltenen Quantenausbeuten $\Phi_{E \rightarrow Z}$ und Lebensdauern τ sowie Energielücken aufgezeigt. Wie die Lebensdauern der angeregten Zustände τ bestimmt wurden, wird im weiteren Verlauf geschildert. Die Dynamik erfolgte dabei nach $\pi\pi^*$ -Anregung und für zwei ausgewählte Fälle auch nach $n\pi^*$ -Anregung. Des Weiteren wurden Rückisomerisierungen, welche durch nicht berücksichtigten Energietransfer während der nicht-adiabatischen Dynamik (Abschnitt 2.4) verursacht werden, näher untersucht.

5.4.1 Nicht-adiabatische Trajektorien

In Abb. 5.9 sind exemplarisch alle Arten von Trajektorien aufgezeigt, die für die untersuchten SAMs auftraten. Zur Darstellung der Trajektorien wurden die Diederwinkel CNNC ω_1 , ω_2 und die Winkel CNN α_{11} , α_{12} , α_{21} , α_{22} (siehe Abb. 5.1 (b)) der beiden QM-behandelten Azobenzole und der aktuelle Zustand des Systems graphisch gegen die Zeit aufgetragen. Trajektorien, die am Ende des gewählten Zeitfensters (Abb. 5.11) noch im angeregten Zustand verblieben sind, wurden für die Statistik ebenfalls hinzugezogen, auch wenn bei diesen Trajektorien die Dynamik noch nicht ganz beendet ist. Diese treten in nennenswertem Umfang nur bei Azo F4 und Azo F5 auf (siehe Abschnitt 5.4.2). Es wurden unreaktive, reaktive, unbestimmte, abgebrochene und rückgeschaltete Trajektorien beobachtet. Bei den unreaktiven Trajektorien bleiben die beiden QM-Azobenzole innerhalb der ganzen Propagationszeit in der *trans*-Form, d.h. es

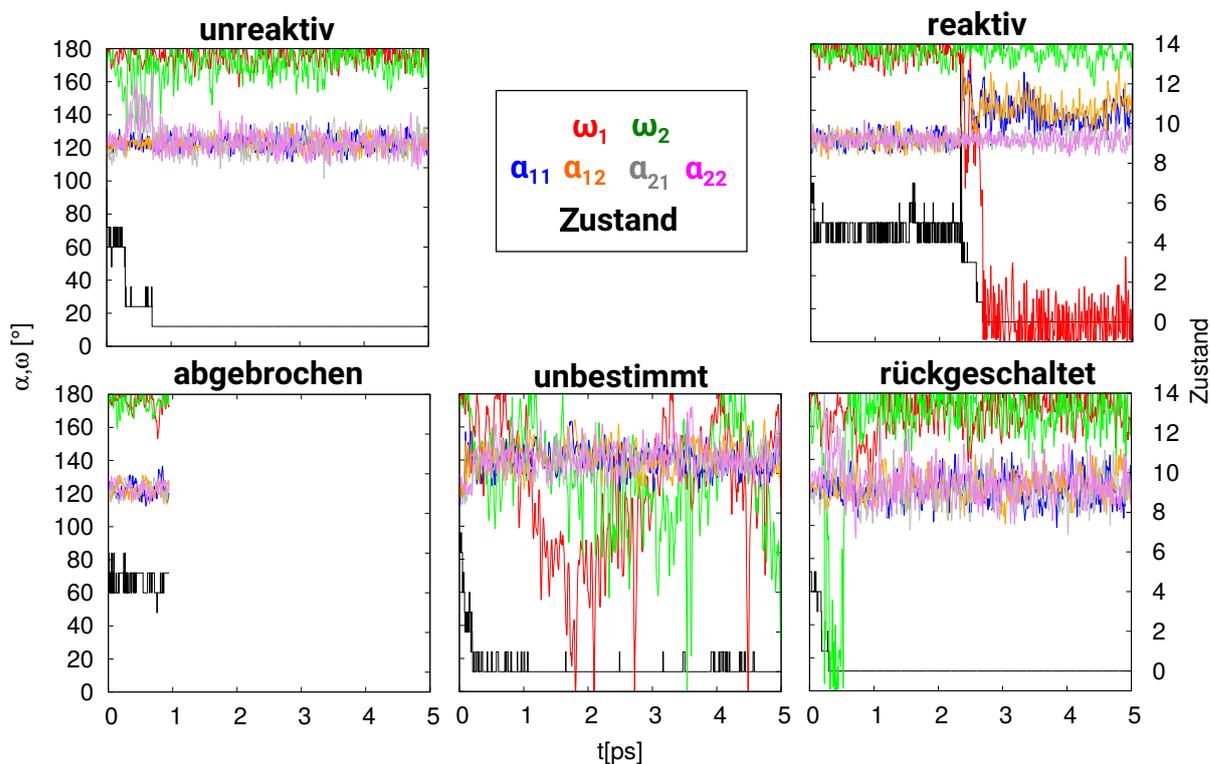


Abbildung 5.9: Ausgewählte unreaktive, reaktive, abgebrochene, unbestimmte und rückgeschaltete Trajektorien, die bei den hier gezeigten SAMs nach $\pi\pi^*$ -Anregung aufgetreten sind. Die Winkel (linke Skala) und der angeregter Zustand (rechte Skala) sind als Funktion der Zeit dargestellt. Die Winkel CNNC (ω_1 , ω_2) und CNN (α_{11} , α_{12} , α_{21} , α_{22}) sind in Abb. 5.1 (b) an den beiden QM-behandelten Azobenzolen gezeigt. Die Trajektorien wurden nach $\pi\pi^*$ -Anregung in einem Energiefenster von 4 – 6 eV (vergleiche Abb. 5.4 (b)) erhalten.

findet keine Isomerisierung statt, während bei den reaktiven Trajektorien ein Azobenzol isomerisiert. Bei den SAMs konnte keine Isomerisierung beider QM-Moleküle beobachtet werden. Die unbestimmten Trajektorien zeichnen sich dadurch aus, dass diese von *trans* \rightarrow *cis* bzw. von *cis* \rightarrow *trans* innerhalb kurzer Zeit hin und her springen. Diese können weder als unreaktiv noch als reaktiv angesehen werden. Trajektorien werden hier als abgebrochen definiert, wenn diese weniger als die in Abschnitt 5.4.2 gewählte Zeit propagieren. In der Regel brechen diese Trajektorien recht frühzeitig im angeregten Zustand ab. Die beobachteten abgebrochenen Trajektorien treten auf, wenn die SCF-Rechnung nicht konvergiert. Bei den SAMs ab einem Molekülabstand von 4.5 Å sind die Mehrzahl der Trajektorien bereits vor 5 ps im Grundzustand angekommen und somit nicht als abgebrochen anzusehen (siehe Abschnitt 5.4.2).

Die rückgeschalteten Trajektorien zeichnen sich dadurch aus, dass die erfolgte *trans* \rightarrow *cis* Isomerisierung ≥ 100 fs¹ anhält und danach die Rückisomerisierung *cis* \rightarrow *trans* auftritt. Ist der Schaltprozess < 100 fs werden diese Trajektorien in jedem Fall als unreaktiv angesehen. Diese Trajektorien treten aufgrund der Energieerhaltung des Systems auf. Die beim Schaltprozess freiwerdende Energie bleibt aufgrund des fehlenden Energietransfers im System. Die im System verbleibende Energie kann somit die Rückisomerisierung erleichtern. Die in dem S_0 -Zustand relaxierten Moleküle haben dann eine ziemlich große kinetische Energie, sodass Übergänge zu angeregten Zuständen möglich werden. Begünstigt werden diese Rückisomerisierungen zudem durch die relativ niedrige E-Z-Energiebarriere bei der AM1-Methode. In Ref. [164] (*supporting information*) beträgt diese E-Z-Energiedifferenz für das Monomer 0.47 eV, berechnet mit AM1/FOMO-CI(22,21)/(8,6). Im Vergleich dazu ist diese Differenz 0.66 eV für B3LYP/6-31G*. Im Abschnitt 5.4.4 werden die rückgeschalteten Trajektorien für die untersuchten Systeme eingehender diskutiert.

Eine weitere Möglichkeit Trajektorien darzustellen besteht darin, den Abstand R der beiden terminalen para-H – para-H Atome von Azobenzol gegen die Zeit aufzutragen. Mithilfe dieses Abstandes ist es ebenfalls möglich zu entscheiden, ob eine Trajektorie von *trans* \rightarrow *cis* schaltet, im *trans*-Zustand verweilt oder hin und her schaltet, d.h. unbestimmt ist. In Abb. 5.10 ist diese alternative Darstellung für eine reaktive Trajektorie von Azo F4, SAM 4.0Å, SAM 4.5Å, SAM 5.5Å, SAM 7.0Å gezeigt, wobei zu Vergleichszwecken auch eine unreaktive Trajektorie von SAM 4.0Å aufgeführt wurde. Anhand dieser Abbildung ist zu sehen, dass mit zunehmendem Molekülabstand die Moleküle flexibler werden. Der para-H – para-H Abstand kann für das geschaltete Molekül immer kleiner werden, d.h. das Molekül ist weniger Einschränkungen ausgesetzt. Der mit steigendem intramolekularem Abstand beobachtete Trend für die abnehmenden sterischen Hinderungen SAM 4.0Å $>$ SAM 4.5Å $>$ SAM 5.5Å \approx SAM 7.0Å können ebenfalls an den Winkeln des thermischen Ensembles aus Tab. 5.2 abgelesen werden.

5.4.2 Populationsanalyse der $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Zustände: Berechnung von Lebensdauern

Die Populationsanalyse der $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Zustände wurde mittels der unreaktiven und reaktiven Trajektorien durchgeführt. Trajektorien mit Rückisomerisierungen wurden hier als reaktiv eingestuft und unbestimmte Trajektorien wurden nicht berücksichtigt, da nicht eindeutig ist, ob diese als unreaktiv oder reaktiv zu betrachten sind. Aus der Dynamik erhält man zu jedem Zeitschritt und für jede Trajektorie Informationen darüber in welchem Zustand sich das

¹ Die Zeit wurde so gewählt, damit sehr schnelles Rückschalten nicht separat berücksichtigt wird.

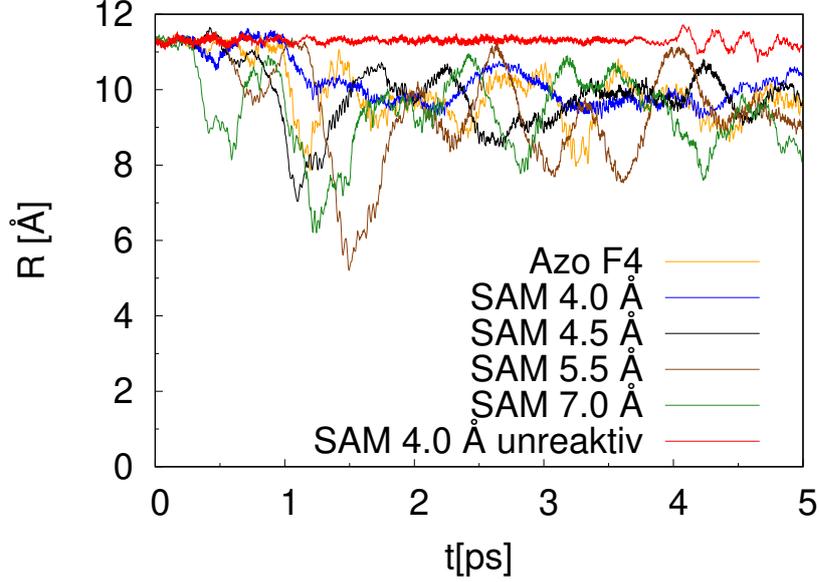


Abbildung 5.10: Zeitentwicklung vom Abstand R (para-H – para-H Abstand) gezeigt anhand von einer reaktiven (bzw. unreaktiven) Trajektorie der untersuchten Systeme nach $\pi\pi^*$ -Anregung. Die Farben sind wie in Abb. 5.4 verwendet, wobei Azo F4 in gelb und die unreaktive Trajektorie in rot dargestellt wurde. Für die SAMs wurde jeweils nur das geschaltete QM-Azobenzol gezeigt. Doppelanregungen traten bei den SAMs nicht auf. Die Trajektorien der SAMs wurden nach $\pi\pi^*$ -Anregung in einem Energiefenster von 4–6 eV (vergleiche Abb. 5.4 (b)) erhalten. Die Trajektorie für Azo F4 wurde ebenfalls bei $\pi\pi^*$ -Anregung ermittelt, jedoch im Energiebereich von 3.5–8 eV (vergleiche Abb. 5.7).

System aktuell befindet. Die angeregten Zustände sind entweder vom $n\pi^*$ - oder $\pi\pi^*$ -Typ. Somit kann man die Populationen $P_{\pi\pi^*}(t)$ und $P_{n\pi^*}(t)$ ermitteln. Aus diesen werden Lebensdauern $\tau_{n\pi^*}$ und $\tau_{\pi\pi^*}$ zugänglich. Hierzu nimmt man idealisierend eine aus zwei Schritten bestehende, irreversible (ohne Rückreaktion) Reaktion an: $S_{\pi\pi^*} \xrightarrow{1/\tau_{\pi\pi^*}} S_{n\pi^*} \xrightarrow{1/\tau_{n\pi^*}} S_0$, wobei $\frac{1}{\tau}$ die entsprechenden Raten sind. In diesem Idealmodell sind die Populationen $P_{\pi\pi^*}$ und $P_{n\pi^*}$ gegeben durch [35]:

$$P_{\pi\pi^*}(t) = \exp(-t/\tau_{\pi\pi^*}) \quad , \quad (5.3)$$

$$P_{n\pi^*}(t) = \frac{\tau_{n\pi^*}}{\tau_{n\pi^*} - \tau_{\pi\pi^*}} \left[\exp(-t/\tau_{n\pi^*}) - \exp(-t/\tau_{\pi\pi^*}) \right] \quad . \quad (5.4)$$

Die Lebensdauern wurden durch Fitten der Populationen aus den Moleküldynamik-Rechnungen in Abb. 5.11 an der Gleichung 5.3 und Gleichung 5.4 erhalten. Der Fit wurde mit dem in Gnuplot [165] implementierten Marquardt-Levenberg-Algorithmus [166] durchgeführt. Die Populationen aus der Moleküldynamik und aus dem Fit sind in Abb. 5.11 für die

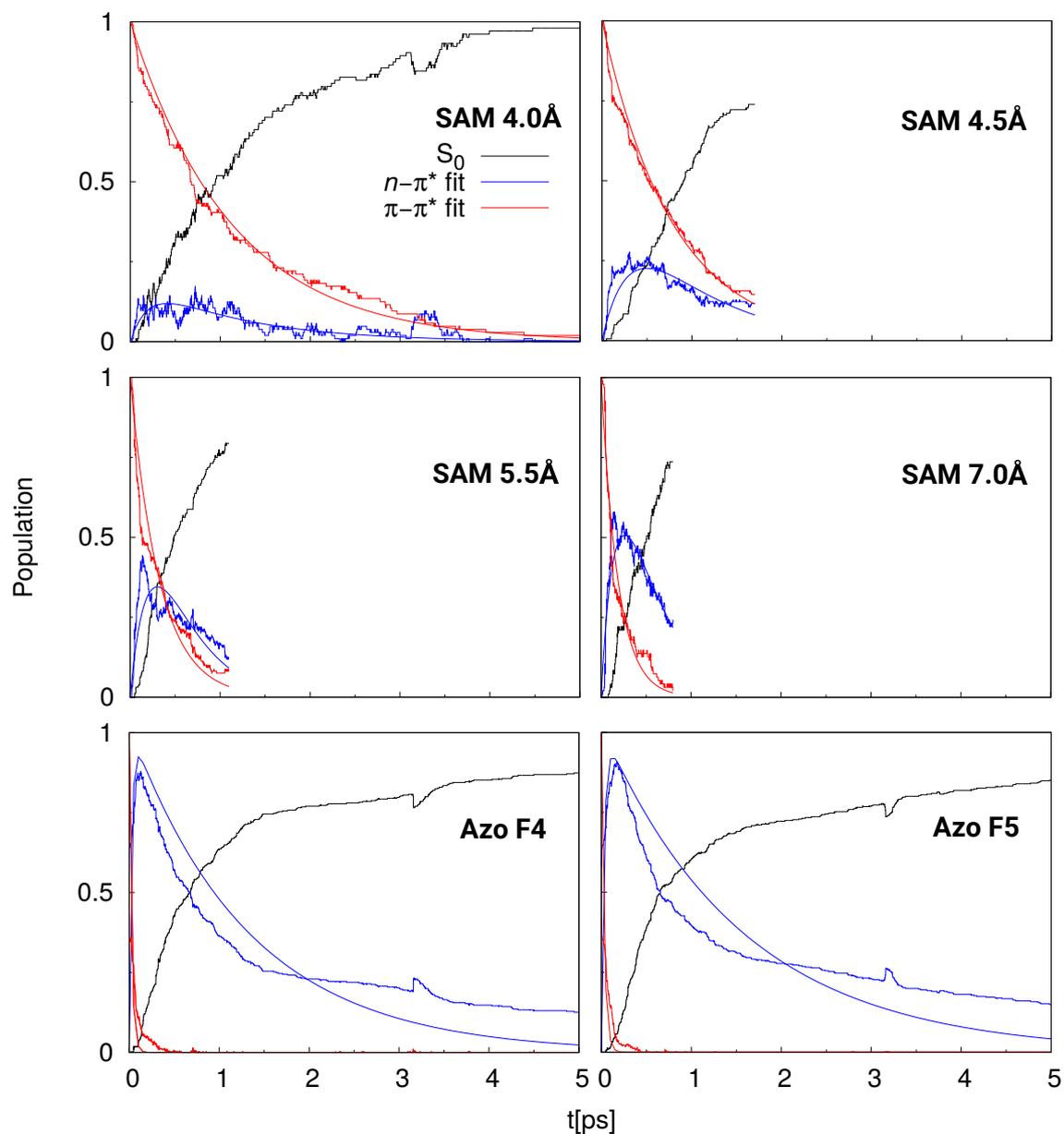


Abbildung 5.11: Populationsentwicklung des Grundzustandes S_0 (schwarze Kurve), der $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ - Zustände (blaue bzw. rote Kurve) in Abhängigkeit von der Zeit. Es wurden reaktive und unreaktive Trajektorien bis 5 ps (SAM 4.0Å, Azo F4, Azo F5), 1.7 ps (SAM 4.5Å), 1.1 ps (SAM 5.5Å), 0.8 ps (SAM 7.0Å) betrachtet. Die Trajektorien der SAMs wurden nach $\pi\pi^*$ -Anregung in einem Energiefenster von 4–6 eV (vergleiche Abb. 5.4 (b)) erhalten. Die Trajektorien für Azo F4 und Azo F5 wurden ebenfalls bei $\pi\pi^*$ -Anregung ermittelt, jedoch im Energiebereich von 3.5 – 8 eV (vergleiche Abb. 5.7).

hier untersuchten Systeme gezeigt. Die Dynamik startet hier in der Regel nach $\pi\pi^*$ -Anregung. Für zwei ausgewählte Beispiele wurde jedoch auch Dynamik nach $n\pi^*$ -Anregung durchgeführt (siehe Abschnitt 5.4.3). Nach $\pi\pi^*$ -Anregung startet die Dynamik in den $\pi\pi^*$ -Zuständen ($P_{\pi\pi^*}(0) = 1$), während der Grundzustand nicht populiert ist ($P_0(0) = 0$). Die Besetzung der $\pi\pi^*$ -Zustände nimmt ab, während die Population auf die $n\pi^*$ -Zustände und den Grundzustand S_0 übertragen wird. Die Population des Grundzustandes S_0 steigt dabei an. Es sei angemerkt, dass durch Verwendung des n-Zustandsmodells (Abschnitt 2.4.1) ebenfalls der direkte Übergang von $\pi\pi^*$ zum Grundzustand möglich ist. Für SAM 4.0Å und Azo F4/Azo F5 beobachtet man bei ca. 3 ps Übergänge von $S_0 \rightarrow S_{n\pi^*}$, welche aufgrund des fehlenden Energietransfers hervorgerufen werden. Die Simulation wurde nach 1.7 ps (SAM 4.5Å), 1.1 ps (SAM 5.5Å), 0.8 ps (SAM 7.0Å) beendet. Die Simulation wurde als beendet angesehen, wenn der Grundzustand S_0 erreicht wurde, da dort keine $E \rightarrow Z$ Isomerisierung mehr erfolgte. Für diese SAMs wurde untersucht, zu welchem Zeitpunkt die Trajektorien in den Grundzustand gelangt. Dabei wurde der kleinste gefundene Zeitpunkt als Abbruchkriterium für das jeweilige SAM gewählt. Durch diese Vorgehensweise sollten Trajektorien, bei denen der Grundzustand am schnellsten erreicht wurde, für die Populationsanalyse mitberücksichtigt werden. Daher wurde die Populationsanalyse nur bis zu diesen Zeitschritten durchgeführt. Andernfalls hätten diese Trajektorien für die Statistik nicht mehr berücksichtigt werden können. Zu diesen gewählten Zeiten sind jedoch noch nicht alle Trajektorien im Grundzustand angekommen, da bei manchen Trajektorien die Dynamik länger als das gewählte Abbruchkriterium andauerte. Diese Trajektorien erreichten zu einem späteren Zeitpunkt den S_0 -Zustand ohne dass eine Isomerisierung erfolgte. Für Azo F4/Azo F5 fällt auf, dass sehr schnell die Population $P_{\pi\pi^*}$ auf die $n\pi^*$ -Zustände übertragen wird, sodass die $\pi\pi^*$ -Zustände aufgrund der kurzen Lebensdauer für die Dynamik von Azo F4/Azo F5 keine Rolle spielen. Die Population wird dann im Laufe der Propagationszeit zum großen Teil auf den Grundzustand übertragen, wobei sich nach der gewählten Endzeit von 5 ps eine Populationsverteilung von $P_{n\pi^*} = 0.2$ zu $P_0 = 0.8$ ergibt. Dies bedeutet, dass zu diesem Zeitpunkt noch etwa 1/5 der Trajektorien in den angeregten $n\pi^*$ -Zuständen verweilen, also die Dynamik für diese Trajektorien noch nicht beendet ist. Nach 10 ps bleiben immer noch ca. 10 Trajektorien in den $n\pi^*$ -Zuständen.

5.4.3 Quantenausbeuten, Lebensdauern und Energielücken der $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Zustände

Aus den nicht-adiabatischen Trajektorien können die in diesem Abschnitt diskutierten Quantenausbeuten $\Phi_{E \rightarrow Z}$ und Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$ und $\tau_{n\pi^*}$ bestimmt werden. Die Quantenausbeute der $E \rightarrow Z$ Isomerisierung $\Phi_{E \rightarrow Z}$ lässt sich aus der Anzahl der reaktiven Trajektorien $N_{reaktiv}$

und der Anzahl der reaktiven (Trajektorien mit Rückisomerisierungen wurden hier als reaktiv eingestuft) und unreaktiven Trajektorien N_{total} berechnen:

$$\Phi_{E \rightarrow Z} = \frac{N_{reaktiv}}{N_{total}} \quad . \quad (5.5)$$

Zusätzlich wird auch die Standardabweichung der Quantenausbeute $\Delta\Phi_{E \rightarrow Z}$ nach einem Bootstrap-Modell [167] berechnet:

$$\Delta\Phi_{E \rightarrow Z} = \sqrt{\Phi_{E \rightarrow Z}(1 - \Phi_{E \rightarrow Z})/N_{total}} \quad . \quad (5.6)$$

Die Quantenausbeute ist experimentell definiert als Verhältnis zwischen der Anzahl der Schaltereignisse durch die Anzahl der absorbierten Photonen. In unseren Simulationen entspricht die Anzahl der absorbierten Photonen der Anzahl der Trajektorien N_{total} . Die Quantenausbeute wird hier also pro Anregung, nicht pro Photon bestimmt.

Die Rückisomerisierungen wurden hier analog zu Ref. [50] als unphysikalisch, d.h. reaktiv, angesehen (siehe Abschnitt 5.4.4) und werden vermutlich durch die zu kleine Energiebarriere zwischen E und Z verursacht. Die unterschiedliche Berücksichtigung von Trajektorien mit Rückisomerisierungen und deren Einfluss auf die Quantenausbeute wird in Abschnitt 5.4.4 näher untersucht.

Es wurden hier verschiedene SAMs (SAM 4.0Å, SAM 4.5Å, SAM 5.5Å, SAM 7.0Å) untersucht, um die Abstandsabhängigkeit des Schaltprozesses und die damit verbundene Konkurrenz zwischen sterischer Hinderung und Exzitonentransfer in den SAMs zu analysieren. Des Weiteren wurden zwei Fluorazobenzol-Monomere (Azo F4, Azo F5) untersucht, um die Auswirkungen der Fluorsubstituenten auf die Dynamik zu erfassen. Diese Systeme wurden alle nach $\pi\pi^*$ -Anregung untersucht. Um auch den Einfluss der $n\pi^*$ -Anregung zu ermitteln, wurde für SAM 4.0Å und Azo F4 ebenfalls $n\pi^*$ -Dynamik durchgeführt.

In Tab. 5.3 sind die berechneten Quantenausbeuten $\Phi_{E \rightarrow Z}$ nach $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Anregung, die Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$, $\tau_{n\pi^*}$ sowie die Anzahl der totalen, abgebrochenen (brechen frühzeitig und im angeregten Zustand ab), unreaktiven, reaktiven und unbestimmten Trajektorien für die in Ref. [50] behandelten und aller hier untersuchten Systeme aufgezeigt. Es sei angemerkt, dass bei den Werten nach $n\pi^*$ -Anregung keine $\tau_{\pi\pi^*}$ -Lebensdauer angegeben wurden, da diese Zustände dort nicht populiert werden. Die Daten für Monomer, Dimer 3.5Å und SAM 3.5Å wurden hier zu Vergleichszwecken mit angegeben. Für nähere Erklärungen zu diesen Quantenausbeuten $\Phi_{E \rightarrow Z}$ und Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$, $\tau_{n\pi^*}$ siehe Ref. [50]. Nachfolgend wird die Tab. 5.3 anhand der aufgetretenen Trajektorien, der Quantenausbeute nach $\pi\pi^*$ -Anregung, der Quantenausbeute nach $n\pi^*$ -Anregung, Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$ und $\tau_{n\pi^*}$ diskutiert.

Tabelle 5.3: Quantenausbeute der $E \rightarrow Z$ Isomerisierung $\Phi_{E \rightarrow Z}$ nach $n\pi^*$ - bzw. $\pi\pi^*$ -Anregung und Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$, $\tau_{n\pi^*}$ sowie die Anzahl der totalen (N_{tot}), abgebrochenen (N_{abgebr}), unreaktiven ($N_{unreakt}$), reaktiven (N_{reakt}) und unbestimmten (N_{unbe}) Trajektorien. Die betrachteten Zeiten wurden wie in Abb. 5.11 gewählt. Für das Monomer, Dimer 3.5Å und die SAMs erfolgte die $\pi\pi^*$ -Anregung in einem Energiefenster von 4 – 6 eV, während für SAM 4.0Å die $n\pi^*$ -Anregung im Energiebereich 1.5 – 3.5 eV gewählt wurde. Für Azo F4 und Azo F5 fand die $\pi\pi^*$ -Anregung im Bereich 3.5 – 8 eV statt, während das Energiefenster für Azo F4 nach $\pi\pi^*$ -Anregung bei 1.75 – 2.75 eV liegt (siehe auch Abschnitt 5.3.3).

System	Anregung	Zeit (ps)	N_{tot}	N_{abgebr}	$N_{unreakt}$	N_{reakt}	N_{unbe}	$\Phi_{E \rightarrow Z}$ (%)	$\tau_{\pi\pi^*}$ (fs)	$\tau_{n\pi^*}$ (fs)
Monomer ¹	$\pi\pi^*$	5	73	70	58	15	0	20.5 ± 4.7	308	225
Dimer 3.5Å ¹	$\pi\pi^*$	5	70	54	57	13	16	18.7 ± 4.7	1471	260
SAM 3.5Å ¹	$\pi\pi^*$	5	103	20	82	11	149	10.7 ± 3.0	500	552
SAM 4.0Å	$\pi\pi^*$	5	127	237	116	11	0	8.7 ± 2.5	1128	194
SAM 4.0Å	$n\pi^*$	5	211	69	204	7	1	3.3 ± 1.2		423
SAM 4.5Å	$\pi\pi^*$	1.7	180	185	145	35	1	19.4 ± 2.9	783	333
SAM 5.5Å	$\pi\pi^*$	1.1	160	210	125	35	1	21.9 ± 3.3	323	285
SAM 7.0Å	$\pi\pi^*$	0.8	95	281	78	17	0	17.9 ± 3.9	187	387
Azo F4	$\pi\pi^*$	5	405	7	302	103	0	25.4 ± 2.2	26	1325
Azo F4	$n\pi^*$	5	206	0	85	121	0	58.7 ± 3.4		240
Azo F5	$\pi\pi^*$	5	436	20	320	116	0	26.6 ± 2.1	31	1567

¹Titov, E.; Granucci, G.; Götze, J. P.; Persico, M.; Saalfrank, P. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 3591-3596.

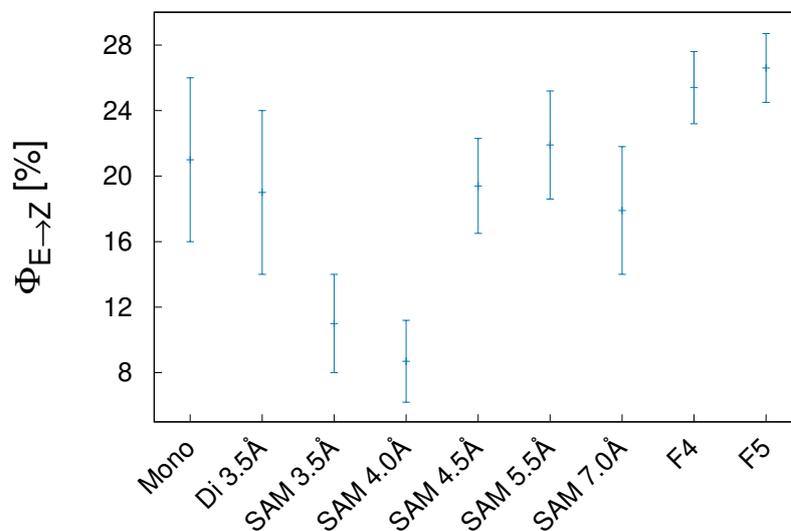
Zunächst werden die aufgetretenen Trajektorien näher betrachtet. Es fällt auf, dass für das Monomer und Dimer 3.5\AA keine bis kaum unbestimmte Trajektorien auftreten, hingegen erhält man für SAM 3.5\AA sehr viele [50]. Aufgrund der geringen intermolekularen Abstände im SAM 3.5\AA scheinen die für unbestimmte Trajektorien kontinuierlich auftretenden *trans* \rightarrow *cis* und *cis* \rightarrow *trans* Sprünge begünstigt zu werden. Erhöht man den Abstand zwischen den Molekülen, so erhält man fast keine unbestimmten Trajektorien mehr, dafür aber sehr viele abgebrochene Trajektorien.

Zum besseren Vergleich der in Tab. 5.3 gezeigten Quantenausbeuten $\Phi_{E\rightarrow Z}$ mit Fehlerbalken und Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$, $\tau_{n\pi^*}$ wurden diese in Abb. 5.12 graphisch aufgetragen. Dabei wurden aber nur die Ergebnisse nach $\pi\pi^*$ -Anregung dargestellt. Aus Abb. 5.12 (a) bzw. Tab. 5.3 ergibt sich für $\Phi_{E\rightarrow Z}$ folgender Trend: SAM $3.5\text{\AA}/4.0\text{\AA}$ $<$ SAM $4.5\text{\AA}/5.5\text{\AA}/7.0\text{\AA}$ \approx Monomer/Dimer 3.5\AA $<$ Azo F4/Azo F5. Für SAM 3.5\AA und SAM 4.0\AA werden aufgrund des geringen Abstandes zwischen den Molekülen die geringsten Quantenausbeuten von $\sim 10\%$ gefunden. Für die SAMs mit größeren Abständen (SAM $4.5\text{\AA}/5.5\text{\AA}/7.0\text{\AA}$) werden $\Phi_{E\rightarrow Z}$ Werte von $\sim 20\%$ erreicht, wobei diese etwa dem des Monomers entsprechen. Wenn man bei SAM 7.0\AA diejenigen Trajektorien, die noch in den $n\pi^*$ -Zuständen verweilen, nicht berücksichtigt, erhält man eine Quantenausbeute von $20.2 \pm 4.4\%$. Die hier durchgeführten Berechnungen suggerieren, dass lediglich ein Abstand von 4.5\AA zwischen den Molekülen vonnöten ist, um die Monomersituation zu erhalten. Die Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$ sind jedoch bei diesem Abstand fast viermal höher als beim Monomer.

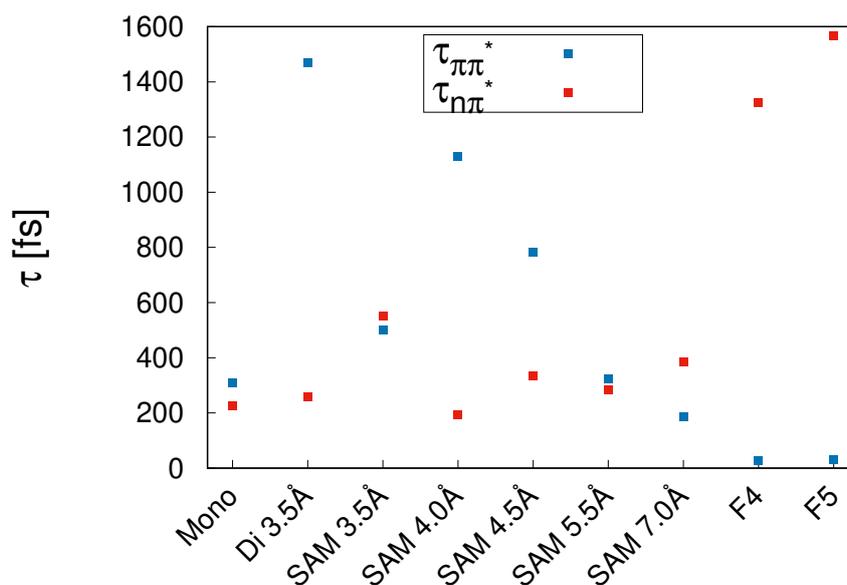
Die größten Quantenausbeuten erhält man für Azo F4 mit $25.4 \pm 2.2\%$ und Azo F5 mit $26.6 \pm 2.1\%$ unter der Annahme, dass Trajektorien mit Rückisomerisierungen reaktiv sind (siehe auch Abschnitt 5.4.4). Die hier gefundenen Werte für die Quantenausbeute decken sich mit der experimentellen Quantenausbeute für Azo F4 in Lösung. Dort erhält man $\Phi_{E\rightarrow Z} = 20\%$ im polaren Lösungsmittel (Acetonitril) bzw. 17% im unpolaren Lösungsmittel (Hexan) bei $\pi\pi^*$ -Anregung ($\lambda = 340\text{ nm}$) [158]. Im Vergleich dazu ist die experimentell ermittelte Quantenausbeute der E \rightarrow Z Isomerisierung für Azobenzol in Methanol mit $15.5 \pm 0.6\%$ ($\lambda = 334\text{ nm}$) etwas geringer [158]. Dieser Trend zwischen Azo F4 und unsubstituierten Azobenzol konnte im Rahmen der hier durchgeführten Simulationen bestätigt werden.

Darüber hinaus wurden für SAM 4.0\AA und Azo F4 ebenfalls die Quantenausbeuten $\Phi_{E\rightarrow Z}$ nach $n\pi^*$ -Anregung bestimmt. Für SAM 4.0\AA erhält man eine sehr kleine Quantenausbeute von $3.3 \pm 1.2\%$, die zwei- bis dreimal geringer ausfällt als die nach $\pi\pi^*$ -Anregung. Es konnte also keine Erhöhung der Quantenausbeute nach $n\pi^*$ -Anregung (Theorie (AM1/FOMO-CI): $33 \pm 3\%$ [100], Experiment (in Methanol, $\lambda = 436\text{ nm}$): $31.5 \pm 0.2\%$ [168]) gegenüber der $\pi\pi^*$ -Anregung (hier: $21.0 \pm 5\%$) wie für das Monomer gefunden werden. Die sterischen Hinderungen im Falle der SAMs-Modelle haben auf die Quantenausbeute $\Phi_{E\rightarrow Z}$ nach $n\pi^*$ -Anregung einen

5 Dynamik der lichtinduzierten $E \rightarrow Z$ Isomerisierung von Azobenzol



(a) $\Phi_{E \rightarrow Z}$



(b) $\tau_{\pi\pi^*}, \tau_{n\pi^*}$

Abbildung 5.12: Die in Tab. 5.3 aufgeführten Systeme wurden hier graphisch veranschaulicht. In Abbildung (a) sind die Quantenausbeuten $\Phi_{E \rightarrow Z}$ mit Fehlerbalken gezeigt, während in Abbildung (b) die Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}, \tau_{n\pi^*}$ dargestellt sind. Hier wurden im Gegensatz zur Tab. 5.3 nur Ergebnisse für die $\pi\pi^*$ -Anregung betrachtet.

stark reduzierenderen Einfluss. Mit steigendem Abstand zwischen den Molekülen sollte sich diese Quantenausbeute wieder der Monomersituation nähern.

Für Azo F4 wurden mit der verwendeten AM1/FOMO-CI Methode nach $n\pi^*$ -Anregung sehr große Quantenausbeuten von 58.7 ± 3.4 % erhalten. Diese ist damit mehr als doppelt so groß wie die Quantenausbeute nach $\pi\pi^*$ -Anregung. Für das Azobenzol-Monomer in viskosen Lösungsmitteln in Ref. [146] wurden ähnlich große Quantenausbeuten ermittelt. Die dort angegebene Erklärung dafür könnte sich auch auf das Azo F4 anwenden lassen: Durch die Fluoratome werden die Geschwindigkeiten der Kerne verlangsamt. Dies führt zur Reduktion der nicht-adiabatischen Kopplungen und damit zu zeitigen Übergängen in den Grundzustand. Um in den Grundzustand gelangen zu können, muss sich das Molekül bei 90° Torsion dem konischen Schnittpunkt nähern. Die Wahrscheinlichkeit dort zu einem Z-Molekül zu isomerisieren oder in E-Form zu bleiben beträgt jeweils 50 %. Für Azo F4 scheint ein schneller Übergang in den Grundzustand zu erfolgen, da die Lebensdauer $\tau_{n\pi^*}$ mit 240 fs (siehe Tab. 5.3) relativ klein ist. Die hohe Quantenausbeute für Azo F4 konnte experimentell jedoch nicht bestätigt werden. Dort beträgt die Quantenausbeute für Azo F4 in Acetonitril bzw. Hexan lediglich 30 % ($\lambda = 510$ nm) [158] und ist damit ähnlich groß wie die Quantenausbeute des unsubstituierten Monomers.

Als nächstes werden die Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$, $\tau_{n\pi^*}$, die nach $\pi\pi^*$ -Anregung erhalten wurden, analysiert, wobei zu beachten ist, dass zwischen den Lebensdauern und Quantenausbeuten kein direkter Zusammenhang besteht. Die Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$, $\tau_{n\pi^*}$ sind in Tab. 5.3 gelistet bzw. in Abb. 5.12 (b) graphisch dargestellt. Da die Lebensdauern vom Monomer, Dimer 3.5\AA und SAM 3.5\AA aus Ref. [50] die Grundlage für die weitere Analyse bilden, werden diese Ergebnisse zunächst zusammengefasst. Die erheblich höhere Lebensdauer $\tau_{\pi\pi^*}$ des Dimers 3.5\AA gegenüber dem Monomer wird durch die exzitonischen Kopplungen zwischen den $\pi\pi^*$ -Zuständen hervorgerufen. Durch diese Kopplungen wird der durch die Exiton-Aufspaltung hervorgerufene höhere Zustand (siehe Abb. 5.3) besetzt, sodass die Energielücke zwischen diesem Zustand und dem $n\pi^*$ -Zustand größer ist als beim Monomer. Dadurch lässt sich der langsamere Zerfall der $\pi\pi^*$ -Zustände erklären. Die beobachtete lange Lebensdauer des Dimers 3.5\AA ist im SAM mit dem Abstand 3.5\AA stark reduziert. Durch den geringen Abstand der Moleküle im SAM sind die Van-der-Waals-Wechselwirkungen hoch, d.h. die Beweglichkeit der Moleküle ist stark eingeschränkt. Aufgrund dieser Einschränkung verkleinert sich die Energielücke zwischen den $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Zuständen [147]. Dies hat einen schnelleren Zerfall der Zustände $\pi\pi^*$ zu $n\pi^*$ zur Folge [50]. Die Lebensdauer der $n\pi^*$ -Zustände ist für das Dimer 3.5\AA geringfügig größer als für das Monomer. Das SAM 3.5\AA hat hingegen eine doppelt so lange Lebensdauer [50].

Für die $\pi\pi^*$ -Lebensdauer des SAMs 4.0\AA erhält man mehr oder weniger die Situation wie beim Dimer 3.5\AA , d.h. der Abstandseffekt und die exzitonischen Kopplungen entsprechen den

exzitonischen Kopplungen des Dimers 3.5\AA . Mit zunehmenden Abständen zwischen den Molekülen (SAM 4.5\AA , SAM 5.5\AA , SAM 7.0\AA) nimmt die Lebensdauer $\tau_{\pi\pi^*}$ konstant ab. Dabei treten zwei konkurrierende Effekte auf. Zum einen hat man mit steigenden Molekülabständen kleinere exzitonische Aufspaltungen, wodurch die $\pi\pi^* - n\pi^*$ -Energilücke kleiner wird. Die Relaxation kann dadurch schneller erfolgen, sodass sich geringere $\pi\pi^*$ -Lebensdauern ergeben. Zum anderen hat man weniger sterische Hinderungen. Dadurch wird die $\pi\pi^* - n\pi^*$ -Energilücke größer, d.h. die $\pi\pi^*$ -Lebensdauer steigt an. Um entscheiden zu können, welcher Effekt überwiegt, wurden diese $\pi\pi^* - n\pi^*$ -Energilücke für die SAMs berechnet. Dafür wurde der S_4 -Zustand (energetisch niedrigste $\pi\pi^*$ -Zustand der SAMs) und der S_3 -Zustand (energetisch höchste Zustand der SAMs mit $n\pi^*$ -Charakter) verwendet. Durch diese berechnete $\pi\pi^* - n\pi^*$ -Energilücke $E_4 - E_3$ (Tab. 5.4 bzw. Abb. 5.13) wird ersichtlich, dass ab einem Abstand von 4.0\AA die Lücke kleiner wird, sodass man daraus schließen kann, dass der exzitonische Einfluss größer ist als der sterische. Dies deckt sich mit den ermittelten $\tau_{\pi\pi^*}$ -Werten, die bei steigendem Molekülabstand kleiner werden.

Der beobachtete Trend der Lebensdauern $\tau_{n\pi^*}$ (nach $\pi\pi^*$ -Anregung erhalten) mit zunehmendem Molekülabstand ist nicht so offensichtlich. Bei SAM 3.5\AA erhält man durch die vielen unbestimmten Trajektorien Repopulationen der angeregten $n\pi^*$ -Zustände, d.h. $S_0 \rightarrow S_{n\pi^*}$ -Sprünge, wodurch eine hohe Lebensdauer $\tau_{n\pi^*}$ zu beobachten ist. Für die SAMs mit größeren Abständen treten diese Trajektorien nicht auf, wodurch sich im Vergleich zum SAM 3.5\AA kleine Lebensdauern ergeben. Diese SAMs zeigen mit steigendem Molekülabstand einen leichten, nicht kontinuierlichen Anstieg der $n\pi^*$ -Lebensdauern auf. Dieser könnte auf die korrespondierenden, geringer werdenden Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$ zurückzuführen sein.

In Tab. 5.3 sind ebenfalls die $n\pi^*$ -Lebensdauern, die nach $n\pi^*$ -Anregung für SAM 4.0\AA und Azo F4 erhalten wurden, angegeben. Für SAM 4.0\AA ist diese Lebensdauer mit 423 fs doppelt so groß, wie die $n\pi^*$ -Lebensdauer unter Einfluss der $\pi\pi^*$ -Zustände. Hingegen ist die $n\pi^*$ -Lebensdauer für Azo F4 mit 240 fs relativ klein, während diese nach $\pi\pi^*$ -Anregung 1325 fs beträgt. Die kleine $n\pi^*$ -Lebensdauer liefert womöglich auch einen Hinweis für die große Quantenausbeute von Azo F4 nach $n\pi^*$ -Anregung (Erklärung siehe weiter oben).

Abschließend werden die $\tau_{\pi\pi^*}$ - und $\tau_{n\pi^*}$ -Lebensdauern für Azo F4 und Azo F5 nach $\pi\pi^*$ -Anregung analysiert. Für diese beiden Systeme sind die erhaltenen Werte für $\tau_{\pi\pi^*}$ ähnlich groß, jedoch ist $\tau_{n\pi^*}$ für Azo F5 größer, was auch am Populationsverlauf in Abb. 5.11 ersichtlich ist. Somit scheint das zusätzliche Fluoratom die $\tau_{n\pi^*}$ noch weiter zu erhöhen. Wie bereits in Abschnitt 5.4.2 beschrieben geht die Population $P_{\pi\pi^*}$ sehr schnell auf $P_{n\pi^*}$ über, woraus eine relativ kleine Lebensdauer $\tau_{\pi\pi^*}$ resultiert. Die Lebensdauer $\tau_{n\pi^*}$ ist hingegen sehr hoch und ähnelt der Lebensdauer $\tau_{\pi\pi^*}$ des Dimers 3.5\AA . Mit der hier verwendeten

AM1/FOMO-CI(22,21)/(8,6) Methode werden durch den Einfluss der Fluoratome hohe Lebensdauern $\tau_{n\pi^*}$ erhalten, die ähnlich sind wie die Lebensdauer $\tau_{\pi\pi^*}$ des Dimers 3.5\AA .

Des Weiteren wurden für die untersuchten SAMs die $\pi\pi^*$ - $n\pi^*$ -Energilücken $E_4 - E_3$ berechnet. Diese sind, wie weiter oben zu sehen, nützlich für die Erklärung der ermittelten Lebensdauern mit steigendem Molekülabstand. In Abb. 5.13 ist die zeitliche Entwicklung der Energilücken $E_4 - E_3$ bis 200 fs dargestellt. Diese Energilücken wurden über alle reaktiven,

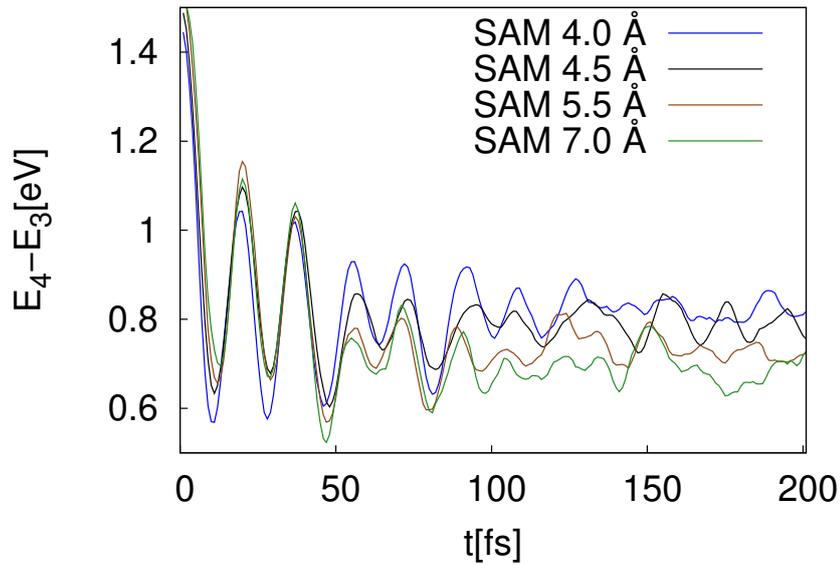


Abbildung 5.13: Zeitaufgelöste, gemittelte $E_4 - E_3$ Energilücke zwischen S_4 ($\pi\pi^*$) und S_3 ($n\pi^*$) aller untersuchten SAMs für alle reaktiven, unreaktiven und unbestimmten Trajektorien. Der Zustand S_3 ist der energetisch höchste Zustand mit $n\pi^*$ -Charakter, während der S_4 -Zustand der energetisch niedrigste $\pi\pi^*$ -Zustand für alle hier betrachteten SAM-Modelle ist. Die Trajektorien wurden nach $\pi\pi^*$ -Anregung in einem Energiefenster von 4 – 6 eV (vergleiche Abb. 5.4 (b)) erhalten. Die Farben wurden wie bei Abb. 5.4 gewählt.

unreaktiven und unbestimmten Trajektorien gemittelt. Bei dieser Darstellung wurde nicht berücksichtigt zu welchem Zeitpunkt die Übergänge $S_{\pi\pi^*} \rightarrow S_{n\pi^*}$ bzw. $S_{n\pi^*} \rightarrow S_0$ erfolgen. Daher sind die frühen Zeiten von Interesse (hier bis 200 fs gewählt), da man annehmen kann, dass sich zu frühen Zeitpunkten die meisten Trajektorien noch im $\pi\pi^*$ -Zustand befinden. Bei ca. 200 fs ist für die Energilücke folgender Trend ersichtlich: $\text{SAM } 4.0\text{\AA} > \text{SAM } 4.5\text{\AA} > \text{SAM } 5.5\text{\AA} > \text{SAM } 7.0\text{\AA}$. Für die Lebensdauer $\tau_{\pi\pi^*}$ erwartet man die selbe Reihenfolge, welches in der Tat aus Tab. 5.3 zu entnehmen ist. Korrespondierend zu Abb. 5.13 wurden in Tab. 5.4 ebenfalls die Durchschnittswerte und Standardabweichungen der Energilücke $E_4 - E_3$ für SAM 4.0\AA bis SAM 7.0\AA bis 200 fs berechnet. Anhand dieser Werte ist ebenfalls zu sehen,

Tabelle 5.4: Gemittelte Energielücke $E_4 - E_3$ zwischen dem energetisch niedrigsten $\pi\pi^*$ -Zustand S_4 und dem energetisch höchsten $n\pi^*$ -Zustand S_3 für alle erhaltenen reaktiven, unreaktiven und unbestimmten Trajektorien der SAMs. Die Trajektorien wurden nach $\pi\pi^*$ -Anregung in einem Energiefenster von 4 – 6 eV (vergleiche Abb. 5.4 (b)) erhalten. Für die Berechnung der Energielücke wurden die ersten 200 fs berücksichtigt.

SAM	$E_4 - E_3$
SAM 4.0Å	0.82 ± 0.13
SAM 4.5Å	0.81 ± 0.12
SAM 5.5Å	0.77 ± 0.16
SAM 7.0Å	0.75 ± 0.17

dass die Energielücke zwischen $\pi\pi^*$ und $n\pi^*$ mit steigendem Molekülabstand kleiner wird. Es werden also auch hier kleinere Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$ erwartet.

5.4.4 Rückisomerisierungen

Für die untersuchten Systeme wurde kein Energietransfer berücksichtigt. Dadurch bleibt die freiwerdende Energie bei $S_{\pi\pi^*} \rightarrow S_{n\pi^*}$ bzw. $S_{n\pi^*} \rightarrow S_0$ Übergängen im System. Durch diesen fehlenden Energietransfer werden Rückisomerisierungen begünstigt, wie in Abschnitt 5.4.1 dargelegt wurde. Hier wird untersucht welchen Einfluss diese Rückisomerisierungen und die damit verbundene Vernachlässigung des Energietransfers auf die Quantenausbeute haben. Für diese Trajektorien, bei denen die $E \rightarrow Z$ Isomerisierung stattfindet und dann die Rückisomerisierung in ≥ 100 fs erfolgt, werden hier drei Fälle unabhängig vom Zeitpunkt des Rückschaltens untersucht. Die Trajektorien werden dabei entweder als reaktiv, Rückschalten wird als unphysikalisch betrachtet (❶), unreaktiv, Rückschalten wird als physikalisch betrachtet (❷), eingestuft oder von der Analyse gänzlich ausgeschlossen (❸). In Tab. 5.5 sind die Quantenausbeuten $\Phi_{E \rightarrow Z}$ nach $\pi\pi^*$ -Anregung für die in Ref. [50] behandelten und hier untersuchten Systeme mit unterschiedlicher Behandlung der rückgeschalteten Trajektorien aufgezeigt. Es sei vorweg angemerkt, dass G. Floss *et al.* für das Monomer eine Quantenausbeute $\Phi_{E \rightarrow Z}$ von 12 % [164] erhielt, hingegen ermittelte E. Titov *et al.* $\Phi_{E \rightarrow Z} = 21$ % [50]. Diese Diskrepanz ist auf die unterschiedliche Behandlungsweise der rückgeschalteten Trajektorien zurückzuführen. E. Titov erhält sechs Trajektorien mit Rückschalten. Sieht man diese Trajektorien als reaktiv an, so erhält man $\Phi_{E \rightarrow Z} = 21$ % (siehe Tab.5.5, 3. Spalte). Wenn man diese Trajektorien als unreaktiv annimmt, wie G. Floss, so ergibt sich in etwa die von ihm bestimmte Quantenausbeute.

Es sei angemerkt, dass nach $n\pi^*$ -Anregung (nicht in obiger Tabelle aufgeführt) keine Rückisomerisierungen auftreten. Es können folgende Schlüsse gezogen werden: Das Rückschalten vor 5 ps tritt nur für das Monomer und die Azo F4/Azo F5 Spezies auf, jedoch nicht für das

Tabelle 5.5: Quantenausbeute der $E \rightarrow Z$ Isomerisierung $\Phi_{E \rightarrow Z}$ nach $\pi\pi^*$ -Anregung mit unterschiedlicher Behandlungsweise von Rückisomerisierungen (RS). Für das Monomer, Dimer 3.5\AA und die SAMs erfolgte die $\pi\pi^*$ -Anregung in einem Energiefenster von $4-6$ eV, während diese Anregung für Azo F4 und Azo F5 im Bereich $3.5-8$ eV stattfand. Es werden drei Fälle für die Rückisomerisierungen unterschieden:

- ❶ Rückschalten ist unphysikalisch \implies Trajektorien sind reaktiv
- ❷ Rückschalten ist physikalisch \implies Trajektorien sind unreaktiv
- ❸ Trajektorien mit Rückschalten werden von der Analyse ausgeschlossen.

System	# RS	$\Phi_{E \rightarrow Z}$ ❶ (%)	$\Phi_{E \rightarrow Z}$ ❷ (%)	$\Phi_{E \rightarrow Z}$ ❸ (%)
Monomer ¹	6 ^a	$20.5 \pm 4.7[15/73]$	$12.3 \pm 3.8[(15-6)/73]$	$13.4 \pm 4.2[(15-6)/(73-6)]$
Dimer 3.5\AA ¹	0 ^b	$18.7 \pm 4.7[13/70]$	$18.7 \pm 4.7[13/70]$	$18.7 \pm 4.7[13/70]$
SAM 3.5\AA ¹	0 ^b	$10.7 \pm 3.0[11/103]$	$10.7 \pm 3.0[11/103]$	$10.7 \pm 3.0[11/103]$
SAM 4.0\AA	1 ^b	$8.7 \pm 2.5[11/127]$	$7.9 \pm 2.4[(11-1)/127]$	$7.9 \pm 2.4[(11-1)/(127-1)]$
SAM 4.5\AA	2 ^{a,b}	$19.4 \pm 2.9[35/180]$	$18.3 \pm 2.9[(35-2)/180]$	$18.5 \pm 2.9[(35-2)/(180-2)]$
SAM 5.5\AA	2 ^{a,b}	$21.9 \pm 3.3[33/160]$	$19.4 \pm 3.1[(33-2)/160]$	$19.6 \pm 3.2[(33-2)/(160-2)]$
SAM 7.0\AA	0 ^b	$17.9 \pm 3.9[17/95]$	$17.9 \pm 3.9[17/95]$	$17.9 \pm 3.9[17/95]$
Azo F4	20 ^a	$25.4 \pm 2.2[103/405]$	$20.5 \pm 2.0[(103-20)/405]$	$21.6 \pm 2.1[(103-20)/(405-20)]$
Azo F5	25 ^a	$26.6 \pm 2.1[116/436]$	$20.9 \pm 1.9[(116-25)/436]$	$21.9 \pm 2.0[(116-25)/(436-20)]$

¹Titov, E.; Granucci, G.; Götze, J. P.; Persico, M.; Saalfrank, P. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 3591-3596.

^aJedes Rückschalten passiert in S_0 und innerhalb 5 ps bzw. 1.7 ps (SAM 4.5\AA), 1.1 ps (SAM 5.5\AA) und 0.8 ps (SAM 7.0\AA).

^bEs gibt Rückschalten nach 5 ps bzw. 1.7 ps (SAM 4.5\AA), 1.1 ps (SAM 5.5\AA) und 0.8 ps (SAM 7.0\AA).

Dimer 3.5\AA und kaum für die SAMs. Somit scheinen für das Dimer 3.5\AA und die SAMs Rückisomerisierungen keine große Rolle zu spielen. Jedes Rückschalten erfolgt für die Monomere, SAM 4.5\AA und SAM 5.5\AA im elektronischen Grundzustand, d.h. ohne $S_0 \rightarrow S_{n\pi^*}$ -Übergang. Nach 5 ps gibt es auch für das Dimer 3.5\AA und die SAMs Rückisomerisierungen. Für die beiden Fluorazobenzol-Monomere erhält man ca. drei- bis viermal mehr Rückisomerisierungen als beim unsubstituierten Monomer, sodass die Quantenausbeute in Abhängigkeit der Rückisomerisierung zwischen 20 - 27 % variiert. Im Endeffekt hat die Vernachlässigung des Energietransfers zumindest für das Dimer 3.5\AA und die SAMs keinen relevanten Einfluss auf die Quantenausbeuten.

5.5 Kapitelzusammenfassung

Es wurde mithilfe von nicht-adiabatischen Moleküldynamik-Simulationen mit *trajectory surface hopping* auf AM1/FOMO-CI(22,21)/(8,6) Niveau die $E \rightarrow Z$ Isomerisierung für einfache Modelle von SAMs mit wachsenden intermolekularen Abständen sowie für zwei

Fluorazobenzol-Monomere Azo F4 und Azo F5 verfolgt. Dadurch sollte die Schaltbarkeit in komplexen Systemen (SAMs) bzw. Azobenzolderivaten analysiert werden. Für die SAMs wurde ein QM/MM Modell angewendet. Die Dimere im Inneren dieses Modells wurden quantenmechanisch (QM) behandelt. Dadurch wird die Änderung der elektronischen Struktur bei der Dimerisierung und die exzitonischen Kopplungen und sterischen Hinderungen zwischen diesen Molekülen berücksichtigt. Die QM-Dimere wurden mit MM-Molekülen umgeben, um sterische Einflüsse zu simulieren. Die Ref. [50] bildet die Grundlage für die vorliegende Arbeit, wobei hier verschiedene Systeme und ebenfalls Dynamik nach $n\pi^*$ -Anregung (von SAM 4.0Å und einem Fluorazobenzol-Monomer) betrachtet wurde. Die SAMs wurden einer systematischen Untersuchung der Packungsdichte unterzogen, wobei SAM 4.0Å, SAM 4.5Å, SAM 5.5Å und SAM 7.0Å analysiert wurden.

Durch Langevin-Molekulardynamik wurden Struktur-Ensembles generiert, um den thermischen Effekten gerecht zu werden. Von diesen Trajektorien wurden Strukturinformationen und Anregungsspektren bestimmt. Für die $\pi\pi^*$ -Anregungsspektren wurde eine Rotverschiebung mit steigendem Molekülabstand beobachtet. Dies liegt an den geringer werdenden Kopplungen zwischen den Molekülen, wodurch weniger Anregungsenergien bzw. höhere Wellenlängen benötigt werden. Beim Vergleich der $n\pi^*$ -Anregungsspektren mit zunehmendem Abstand der Moleküle ist eine Intensitätszunahme zu verzeichnen. Die Planarität der E-Azobenzole ist aufgrund der größeren Flexibilität der Moleküle nicht mehr so stark gegeben, wodurch das Symmetrieverbot gelockert wird und $n\pi^*$ -Übergänge möglich werden. Die mittels Langevin-Molekulardynamik erhaltenen Trajektorien wurden im $n\pi^*$ -, $\pi\pi^*$ -Energiebereich selektiert und für die anschließende Dynamik verwendet. Aus dieser Dynamik wurden verschiedene nicht-adiabatische Trajektorien erhalten, aus denen die Quantenausbeuten $\Phi_{E \rightarrow Z}$, die Lebensdauern $\tau_{n\pi^*}$, $\tau_{\pi\pi^*}$ (durch Populationsanalyse berechnet) und die Energielücken bestimmt wurden.

Für $\Phi_{E \rightarrow Z}$ erhält man folgenden Trend: SAM 3.5Å/4.0Å < SAM 4.5Å/5.5Å/7.0Å \approx Monomer/Dimer 3.5Å < Azo F4/Azo F5. SAM 3.5Å (Ref. [50]) und SAM 4.0Å haben aufgrund des geringen Molekülabstandes die geringsten Quantenausbeuten von ~ 10 %. Für SAM 4.5Å/5.5Å/7.0Å erhält man $\Phi_{E \rightarrow Z} \sim 20$ %, welches in etwa dem Monomer entspricht. Somit konnte im Rahmen dieser Simulationen gezeigt werden, dass lediglich ein Molekülabstand von 4.5 Å benötigt wird, um die Quantenausbeute des Monomers zu erzielen. Die Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$ sind jedoch fast viermal höher als beim Monomer. Für die beiden Fluorazobenzol-Monomere beobachtet man hier die größten Quantenausbeuten mit 25.4 ± 2.2 % (Azo F4) und 26.6 ± 2.1 % (Azo F5). Mit der gleichen Methode wurde in Ref. [50] für das unsubstituierte Monomer eine kleinere Quantenausbeute $\Phi_{E \rightarrow Z}$ mit 21.0 ± 5 % ermittelt. Dieser Trend zwischen Azo F4 und dem unsubstituiertem Monomer ist auch in experimentellen Untersuchungen beobachtet worden [158]. Weiterführend wurden für SAM 4.0Å und Azo F4

Quantenausbeuten $\Phi_{E \rightarrow Z}$ nach $n\pi^*$ -Anregung berechnet. Für das SAM 4.0Å erhält man mit 3.3 ± 1.2 % zwei- bis dreimal geringere Quantenausbeuten als nach $\pi\pi^*$ -Anregung. Somit haben die sterischen Hinderungen hier einen stark limitierenden Einfluss auf die Quantenausbeute. Mit zunehmendem Molekülabstand sollte die Quantenausbeute nach $n\pi^*$ -Anregung jedoch wieder die Monomersituation erreichen. Hingegen wurde für Azo F4 eine sehr große Quantenausbeute von 58.7 ± 3.4 % erhalten, welche mehr als doppelt so groß ist wie die Quantenausbeute nach $\pi\pi^*$ -Anregung. Diese Quantenausbeute deckt sich jedoch nicht mit dem experimentellen Befund [158].

Die Lebensdauer $\tau_{\pi\pi^*}$ für das SAM 4.0Å nach $\pi\pi^*$ -Anregung ist vergleichbar mit der Lebensdauer des Dimers 3.5Å. Die sterischen Hinderungen und exzitonischen Kopplungen des SAMs scheinen dabei etwa den exzitonischen Kopplungen des Dimers 3.5Å zu entsprechen. Für die weiteren SAMs (SAM 4.5Å, SAM 5.5Å und SAM 7.0Å) nimmt $\tau_{\pi\pi^*}$ ab. Es konkurrieren für die Lebensdauern zwei Prozesse. Mit höheren Molekülabständen nimmt die exzitonische Aufspaltung ab, woraus eine kleine $\pi\pi^* - n\pi^*$ -Energilücke folgt. Die Relaxation in den Grundzustand erfolgt schneller, sodass die $\pi\pi^*$ -Lebensdauer kleiner wird. Hingegen hat man bei zunehmenden Abständen weniger sterische Hinderungen. Die $\pi\pi^* - n\pi^*$ -Energilücke wird dabei größer, d.h. die $\pi\pi^*$ -Lebensdauer steigt an. Die bestimmten Energilücken $\pi\pi^* - n\pi^*$ sind ab SAM 4.0Å kleiner. Daran erkennt man, dass für die SAMs die exzitonischen Kopplungen stärker sind als die sterischen Hinderungen. Dadurch kann der beobachtete Trend der Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$ erklärt werden. Die Lebensdauern $\tau_{n\pi^*}$ zeigen mit steigendem Molekülabstand einen leichten, nicht kontinuierlichen Anstieg auf. Dieser Trend könnte auf die geringer werdenden Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$ zurückzuführen sein.

Es wurde abschließend überprüft wie sich die Vernachlässigung des Energietransfers auf die Quantenausbeuten auswirkt. Dazu wurden verschiedene Behandlungsweisen von Rückisomerisierungen untersucht. Die Rückisomerisierungen beeinflussen die Quantenausbeuten der Monomere (unsubstituiertes Azobenzol, zwei Fluorazobenzole) quantitativ, jedoch nicht qualitativ. Für die SAMs haben diese keinen nennenswerten Einfluss.

Für weiterführende Studien wären die Erweiterung des QM-Teils, die Einbeziehung von Bewegungen für die MM-Umgebung und/oder die Einbeziehung des Substrats lohnenswerte Ansätze.

5 *Dynamik der lichtinduzierten $E \rightarrow Z$ Isomerisierung von Azobenzol*

Zusammenfassung

Seit Jahrzehnten stellen die molekularen Schalter ein wachsendes Forschungsgebiet dar, wobei insbesondere Fragen der Effizienz und der grundlegenden Mechanismen im Vordergrund stehen. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation erfolgte in drei Projekten die Optimierung und Analyse von molekularen Schaltern in komplexen Umgebungen mithilfe quantenchemischer Methoden. Dabei standen die thermische Stabilität, die Auslesbarkeit und die Schaltbarkeit dieser molekularen Schalter unter Zuhilfenahme experimenteller Daten im Vordergrund.

In Kapitel 3 wurde die Kinetik der thermischen Rückreaktion (*cis* \rightarrow *trans* Isomerisierung) und die damit verbundene thermische Stabilität vom Azobenzol-Derivat AzoBiPyB untersucht. Dafür wurde Dichtefunktionaltheorie (DFT) in Verbindung mit der Eyring Theorie des Übergangszustandes (TST) angewendet. Das AzoBiPyB diente als vereinfachtes Modell für das Schalten unter lösungsmittelfreien Bedingungen in einer komplexen Umgebung (hier in metallorganischen Gerüsten), wie es im zugrundeliegenden Experiment [75] analysiert wurde. Für dieses System wurden thermodynamische und kinetische Größen unter verschiedenen Einflüssen berechnet. Dabei wurden, abgesehen von der Aktivierungsentropie und dem Vorfaktor, gute Übereinstimmungen mit dem Experiment gefunden. Für das untersuchte AzoBiPyB-System stellte Eyring TST in Verbindung mit DFT eine leistungsfähige Methode dar, bei der thermodynamische und kinetische Eigenschaften mit angemessener Genauigkeit vorhergesagt werden können.

In Kapitel 4 wurde die Auslesbarkeit der Schaltzustände in Form des nichtlinearen optischen (NLO) Kontrastes für verschiedene Fulgimide untersucht. Die dafür benötigten dynamischen Hyperpolarisierbarkeiten, unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, wurden mittels der Skalierungsmethode von Champagne *et al.* berechnet. Die Veränderung des Schaltverhaltens wurde anhand dreier verschiedener Fulgimide untersucht, wobei viele experimentelle Befunde bestätigt und nachvollzogen werden konnten. Des Weiteren legte die theoretische Vorhersage für ein weiteres System nahe, dass insbesondere die Erweiterung des π -Elektronensystems ein vielversprechender Ansatz zur Verbesserung von NLO-Kontrasten darstellt. Es konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass auch einfache Absorptionsspektren zur näherungsweisen Vorhersage des NLO-Kontrasts nützlich sein können. Im Rahmen dieses Projektes konnte nahegelegt werden, dass die Fulgimide über vorteilhafte Eigenschaften verfügen, sodass diese in

Zukunft als Bauelemente in photonischen und optoelektronischen Bereichen Anwendungen finden könnten.

In Kapitel 5 wurde die $E \rightarrow Z$ Isomerisierung nach $\pi\pi^*$ - bzw. $n\pi^*$ -Anregung auf ein quantenmechanisch (QM) behandeltes Dimer mit molekularmechanischer (MM) Umgebung und zwei Fluorazobenzol-Monomeren durch nicht-adiabatische Dynamik mit *surface hopping* simuliert. Dadurch wurde die Schaltbarkeit in komplexer Umgebung (hier selbstorganisierte Einzelschichten = SAMs) bzw. von Azobenzolderivaten analysiert. Mit dem verwendeten QM/MM Modell wurden sowohl Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der Umgebung als auch die elektronischen Kopplungen (nur zwischen den QM-Molekülen) berücksichtigt. Diese als SAMs bezeichneten Systeme wurden einer systematischen Untersuchung der Packungsdichte unterzogen. Aus den Dynamik-Rechnungen wurden verschiedene Trajektorien erhalten, aus denen die Quantenausbeuten $\Phi_{E \rightarrow Z}$, die Lebensdauern $\tau_{n\pi^*}$, $\tau_{\pi\pi^*}$ und die Energielücken bestimmt wurden. Die SAMs mit geringem intermolekularem Abstand (3.5 Å und 4.0 Å) wiesen, aufgrund der großen sterischen Hinderungen, die niedrigsten Quantenausbeuten auf. Für die Systeme mit größerem Abstand (4.5 Å/5.5 Å/7.0 Å) erhielt man große Quantenausbeuten, die der Monomersituation entsprechen. Bei einem Molekülabstand von 4.5 Å wurde also bereits die Quantenausbeute des Monomers erreicht, wobei die Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$ jedoch fast viermal höher waren als beim Monomer. Die größten Quantenausbeuten wurden für die zwei Fluorazobenzol-Monomere erzielt. Diese Erhöhung der Quantenausbeute, im Vergleich zum unsubstituiertem Monomer, spiegelte sich ebenfalls in den experimentellen Daten wider. Für die Quantenausbeute nach $n\pi^*$ -Anregung zeigte sich, dass die sterischen Hinderungen im SAM einen stark limitierenden Einfluss haben, während sich für die Fluorazobenzole sehr große Quantenausbeuten ergaben, die jedoch experimentell nicht bestätigt werden konnten. Die Lebensdauer $\tau_{\pi\pi^*}$ für das SAM 4.0Å (sterische Hinderungen und exzitonische Kopplungen) entsprach der Situation im Dimer (exzitonische Kopplungen). Für die SAMs ab 4.0 Å fiel $\tau_{\pi\pi^*}$ mit steigendem Molekülabstand ab. Die kleinere $\pi\pi^*$ - $n\pi^*$ -Energielücke dieser SAMs wies dies darauf hin, dass die exzitonischen Kopplungen gegenüber den sterischen Effekten überwiegen, wodurch sich der beobachtete Trend der Lebensdauern $\tau_{\pi\pi^*}$ erklären lässt. Es wurden die Effekte des Molekülabstandes innerhalb der SAMs und der Einfluss von Fluorsubstituenten auf die $E \rightarrow Z$ Dynamik eingehend untersucht, sodass der Weg für darauf aufbauende Studien geebnet ist.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Peter Saalfrank, für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe schreiben zu können, bedanken. Des Weiteren möchte ich mich bei ihm für die interessanten Themenvorschläge, Anregungen und Diskussionen bedanken.

Mein weiterer Dank gilt Dr. Manuel Utecht für die wissenschaftliche Unterstützung bei dem Fulgimid-Projekt als auch für die allgemein angenehme Zusammenarbeit. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, insbesondere Dr. Sophia Heiden, Steven Lindner, Florian Bedurke, Christoph Witzorky, Alkit Beqiraj, als auch meinem langjährigen Studienkollegen Paul Sotzko, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben und mit denen ich stets viel Freude hatte.

Meinen zahllosen Kooperationspartnern, insbesondere Prof. Dr. Petra Tegeder und Prof. Dr. Stefan Hecht, danke ich recht herzlich für die konstruktive und anregende Zusammenarbeit. Einen großen Dank möchte ich an dieser Stelle an Dr. Evgenii Titov richten, der mir sehr viel Unterstützung bei den *surface hopping* Rechnungen entgegenbrachte. Des Weiteren wird mir Evgenii immer durch sein sehr nettes Miteinander positiv im Gedächtnis bleiben. In dem Zusammenhang bin ich ebenfalls Prof. Dr. Giovanni Granucci dankbar, für die vielen hilfreichen Ratschläge im Rahmen des Dynamik-Projektes.

Bedanken möchte ich mich weiterhin bei Dr. Jan Götze für seine wissenschaftliche Unterstützung und für sein unermüdliches Motivationsvermögen, als auch bei Rainer Neumann und PD. Dr. Tillmann Klamroth für den technischen Support.

Ich danke Dr. Foudhil Bouakline für die zahllosen angenehmen Unterhaltungen und den unzähligen Kicker-Runden.

Danken möchte ich ebenfalls der Dartscheibe (und der edlen Spenderin Sophia) und dem Kickertisch, die trotz der teilweise recht rabiaten Spielweise nie den Geist aufgegeben haben.

Prof. Dr. Peter Saalfrank möchte ich nochmals danken dafür, dass es während den Arbeitszeiten auch mal möglich war:

- Dart, Kicker, Speedminton und Dobble zu spielen
- den Computer auch für Gehirnjogging und Schachaufgaben nutzen zu können
- diverse Mensa und Rewe Besuche zu bestreiten

- Kaffee trinken zu gehen
- die Zeit für das Verschönern der Bürotüren zu nutzen
- Sportkurse zu besuchen
- einfach mal rauszugehen und Speedminton, Volleyball und Tischtennis zu spielen
- joggen und anschließend duschen zu gehen
- mit den Bürokollegen und -nachbarn auch mal länger zu quatschen
- das Wochenende schneller einzuleiten durch den *bring a pint to work* Freitag
- Urlaub machen zu können, auch wenn man vergessen hat diesen einzureichen
- bis Mittag schlafen zu können, weil man es nicht früher aus dem Bett geschafft hat

Ein großer Dank gilt meiner Familie und insbesondere meiner lieben Freundin Constanze, die mich auf meinem Lebensweg begleitet und unterstützt haben.

Anhang

A Thermodynamische Eigenschaften der Fulgimide

Die thermodynamischen Eigenschaften wurden für alle Moleküle, welche mit B3LYP/6-31G* optimiert wurden, durch Normalmodenanalyse berechnet. Aus Tab. A.1 geht hervor, dass die E-Form immer am stabilsten ist, dicht gefolgt von der Z-Form, während die geschlossene C-Form typischerweise 0.20 – 0.27 eV höher in der (freien) Enthalpie ist. Abweichungen davon zeigen nur 3-IF-Al-A und 3-IF-Al-B, wo Z 0.14 – 0.18 eV instabiler ist als E.

Tabelle A.1: Thermodynamische Größen der untersuchten Fulgimide bei 298.15 K. Die Strukturen und die Normalmodenfrequenzen wurden mit B3LYP/6-31G* berechnet. Die freien Enthalpien G und Enthalpien H beziehen sich auf das stabilste E-Isomer.

$\Delta H(eV)$		$\Delta G(eV)$	$\Delta H(eV)$		$\Delta G(eV)$
3-IF-Am^a			2-IF-Sp-Al		
C	0.10	0.22	C	0.16	0.27
E	0.00	0.00	E	0.00	0.00
Z	0.17	0.16	Z	0.03	0.02
3-IF-Al			3-IF-Al-A		
C	0.07	0.21	C	0.08	0.19
E	0.00	0.00	E	0.00	0.00
Z	0.02	0.05	Z	0.15	0.14
2-IF-Al			3-IF-Al-B		
C	0.12	0.25	C	0.09	0.22
E	0.00	0.00	E	0.00	0.00
Z	0.04	0.02	Z	0.18	0.18

^a Aus Ref. [118], dort wurde die Geometrie durch B3LYP/6-311G** optimiert.

B Hyperpolarisierbarkeitstabellen

Nachfolgend sind sowohl die statischen Hyperpolarisierbarkeiten berechnet mit MP2/6-311++G** als auch die statischen und dynamischen Hyperpolarisierbarkeiten auf HF/6-311++G**-Niveau für die C-, E- und Z-Form aller hier betrachteten Fulgimide angegeben. Alle Werte sind in atomaren Einheiten angegeben, wobei 1 a.u. für $\beta \stackrel{\equiv}{=} 8.641 \cdot 10^{-33}$ esu oder $3.62 \cdot 10^{-42} \text{ m}^4\text{V}^{-1}$ entspricht.

B.1 3-IF-AI

Tabelle B.1: Tensorelemente der statischen Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(0; 0, 0)$ für C-, E-, Z-Form des **3-IF-AI** Fulgimids berechnet mit **MP2/6-311++G****.

$\beta_{ijk}(0; 0, 0)$	C	E	Z
β_{xxx}	-53	-127	181
β_{yxx}	-10	21	-206
β_{zxx}	-110	420	319
$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	-10	21	-206
$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	-29	26	-72
β_{zyx}	2	-27	101
β_{xyy}	-29	26	-72
β_{yyy}	-3	97	-99
β_{zyy}	93	-97	38
$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	-110	420	319
$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	2	-27	101
β_{zzx}	1142	-150	-118
$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	2	-27	101
$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	93	-97	38
β_{zzz}	62	518	-60
$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	1142	-150	-118
$\beta_{yzz} = \beta_{zzy}$	62	518	-60
β_{zzz}	-5004	-581	364

Tabelle B.2: Tensorelemente der statischen (links) Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(0; 0, 0)$ und dynamischen (rechts) Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$ ($\lambda = 800$ nm, $\omega = \frac{c}{2\pi\lambda}$) für C-, E-, Z-Form des **3-IF-AI** Fulgimids berechnet mit **HF/6-311++G****.

$\beta_{ijk}(0; 0, 0)$	C	E	Z	$\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$	C	E	Z
β_{xxx}	-100	-105	31	β_{xxx}	2599	-756	387
β_{yxx}	-6	-12	-132	β_{yxx}	1429	213	-455
β_{zxx}	-28	447	381	β_{zxx}	-6808	581	178
$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	-6	-12	-132	$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	1793	227	-413
$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	-36	36	-72	$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	871	55	-145
β_{zyx}	5	82	-12	β_{zyx}	-4429	5	113
β_{xyy}	-36	36	-72	β_{xyy}	722	14	-148
β_{yyy}	-18	31	-58	β_{yyy}	302	222	-216
β_{zyy}	90	40	55	β_{zyy}	-1796	230	136
$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	-28	447	381	$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	-7181	448	168
$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	5	82	-12	$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	-3732	-6	128
β_{zzx}	745	-196	-120	β_{zzx}	17501	305	-171
$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	5	82	-12	$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	-3363	17	111
$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	90	40	55	$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	-1625	226	129
β_{zzy}	80	257	-6	β_{zzy}	8014	63	-185
$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	745	-196	-120	$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	12936	476	-165
$\beta_{yzz} = \beta_{zzx}$	80	257	-6	$\beta_{yzz} = \beta_{zzx}$	6612	197	-199
β_{zzz}	-2337	-342	170	β_{zzz}	-30442	-1051	347

B.2 2-IF-AI

Tabelle B.3: Tensorelemente der statischen Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(0; 0, 0)$ für C-, E-, Z-Form des 2-IF-AI Fulgimids berechnet mit **MP2/6-311++G****.

$\beta_{ijk}(0; 0, 0)$	C	E	Z
β_{xxx}	43	-130	2876
β_{yxx}	-25	17	299
β_{zxx}	70	210	-953
$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	-25	17	299
$\beta_{yyx} = \beta_{yyx}$	-50	51	19
β_{zyx}	12	-157	-152
β_{xyy}	-50	51	19
β_{yyy}	-86	60	-29
β_{zyy}	86	-277	15
$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	70	210	-953
$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	12	-157	-152
β_{zzx}	1510	491	547
$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	12	-157	-152
$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	86	-277	15
β_{zzy}	215	893	45
$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	1510	491	547
$\beta_{yzz} = \beta_{zzy}$	215	893	45
β_{zzz}	-4987	-1406	411

Tabelle B.4: Tensorelemente der statischen (links) Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(0; 0, 0)$ und dynamischen (rechts) Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$ ($\lambda = 800$ nm, $\omega = \frac{c}{2\pi\lambda}$) für C-, E-, Z-Form des **2-IF-AI** Fulgimids berechnet mit **HF/6-311++G****.

$\beta_{ijk}(0; 0, 0)$	C	E	Z	$\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$	C	E	Z
β_{xxx}	-28	-81	1777	β_{xxx}	-164	-38	12706
β_{yxx}	-14	-11	126	β_{yxx}	26	-291	68
β_{zxx}	67	310	-227	β_{zxx}	854	583	-869
$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	-14	-11	126	$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	-36	-77	-112
$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	-25	28	-18	$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	-31	171	44
β_{zyx}	2	10	-18	β_{zyx}	186	-157	67
β_{xyy}	-25	28	-18	β_{xyy}	-49	391	-138
β_{yyy}	-58	52	-11	β_{yyy}	-74	1866	13
β_{zyy}	71	-132	33	β_{zyy}	189	-1967	62
$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	67	310	-227	$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	-258	383	-1074
$\beta_{yza} = \beta_{yaz}$	2	10	-18	$\beta_{yza} = \beta_{yaz}$	174	-17	53
β_{zzx}	903	201	332	β_{zzx}	3369	242	493
$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	2	10	-18	$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	59	-455	320
$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	71	-132	33	$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	130	-2169	44
β_{zzy}	148	552	23	β_{zzy}	162	2291	116
$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	903	201	332	$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	2725	715	799
$\beta_{yzz} = \beta_{zzy}$	148	552	23	$\beta_{yzz} = \beta_{zzy}$	-259	2417	145
β_{zzz}	-2122	-1052	48	β_{zzz}	-10767	-2121	518

B.3 2-IF-Sp-AI

Tabelle B.5: Tensorelemente der statischen Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(0; 0, 0)$ für C-, E-, Z-Form des 2-IF-Sp-AI Fulgimids berechnet mit **MP2/6-311++G****.

$\beta_{ijk}(0; 0, 0)$	C	E	Z
β_{xxx}	43	-132	2620
β_{yxx}	-5	63	192
β_{zxx}	83	119	-806
$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	-5	63	192
$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	-47	39	-4
β_{zyx}	40	-130	-97
β_{xyy}	-47	39	-4
β_{yyy}	48	173	128
β_{zyy}	97	-49	86
$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	83	119	-806
$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	40	-130	-97
β_{zzx}	1276	455	508
$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	40	-130	-97
$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	97	-49	86
β_{zzy}	170	708	75
$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	1276	455	508
$\beta_{yzz} = \beta_{zzy}$	170	708	75
β_{zzz}	-3333	-1990	-426

Tabelle B.6: Tensorelemente der statischen (links) Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(0; 0, 0)$ und dynamischen (rechts) Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$ ($\lambda = 800$ nm, $\omega = \frac{c}{2\pi\lambda}$) für C-, E-, Z-Form des **2-IF-Sp-AI** Fulgimids berechnet mit **HF/6-311++G****.

$\beta_{ijk}(0; 0, 0)$	C	E	Z	$\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$	C	E	Z
β_{xxx}	-22	-84	1621	β_{xxx}	-133	-69	10208
β_{yxx}	-15	30	80	β_{yxx}	113	-136	-334
β_{zxx}	88	249	-164	β_{zxx}	759	477	272
$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	-15	30	80	$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	-74	21	-478
$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	-26	38	-13	$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	65	168	86
β_{zyx}	24	10	6	β_{zyx}	596	-136	115
β_{xyy}	-26	38	-13	β_{xyy}	1	256	-39
β_{yyy}	-12	92	49	β_{yyy}	90	923	181
β_{zyy}	60	-22	47	β_{zyy}	136	-1026	50
$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	88	249	-164	$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	-154	306	89
$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	24	10	6	$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	513	-13	140
β_{zzx}	784	193	288	β_{zzx}	2720	229	528
$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	24	10	6	$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	359	-318	412
$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	60	-22	47	$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	17	-1180	28
β_{zzy}	129	410	25	β_{zzy}	-778	1945	4
$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	784	193	288	$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	2376	652	786
$\beta_{yzz} = \beta_{zzy}$	129	410	25	$\beta_{yzz} = \beta_{zzy}$	-1229	2054	-13
β_{zzz}	-1316	-1159	-235	β_{zzz}	-8173	-2722	-34

B.4 3-IF-AI-A

Tabelle B.7: Tensorelemente der statischen (links) Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(0; 0, 0)$ und dynamischen (rechts) Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$ ($\lambda = 800$ nm, $\omega = \frac{c}{2\pi\lambda}$) für C-, E-, Z-Form des **3-IF-AI-A** Fulgimids berechnet mit **MP2/6-311++G****. Die dynamischen Hyperpolarisierbarkeiten wurden hier nach einem Verfahren von Champagne *et al.* skaliert.

$\beta_{ijk}(0; 0, 0)$	C	E	Z	$\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$	C	E	Z
β_{xxx}	-54	-142	299	β_{xxx}	261	-962	1239
β_{yxx}	-12	15	-270	β_{yxx}	-104	-120	-604
β_{zxx}	-124	445	327	β_{zxx}	-11100	552	429
$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	-12	15	-270	$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	82	-141	-537
$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	-21	38	-23	$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	-37	70	-12
β_{zyx}	-6	-25	100	β_{zyx}	358	-2	-117
β_{xyy}	-21	38	-23	β_{xyy}	-72	33	-22
β_{yyy}	15	122	-87	β_{yyy}	21	568	-128
β_{zyy}	89	-114	26	β_{zyy}	344	-811	29
$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	-124	445	327	$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	-17248	454	423
$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	-6	-25	100	$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	-490	1	-132
β_{zzx}	1113	-171	-145	β_{zzx}	23150	267	-211
$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	-6	-25	100	$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	230	-4	-171
$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	89	-114	26	$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	140	-757	21
β_{zzy}	61	496	-54	β_{zzy}	583	107	122
$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	1113	-171	-145	$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	16539	402	-210
$\beta_{yzz} = \beta_{zzy}$	61	496	-54	$\beta_{yzz} = \beta_{zzy}$	-661	393	128
β_{zzz}	-4114	-637	402	β_{zzz}	-82279	-2309	611

Tabelle B.8: Tensorelemente der statischen (links) Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(0; 0, 0)$ und dynamischen (rechts) Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$ ($\lambda = 800$ nm, $\omega = \frac{c}{2\pi\lambda}$) für C-, E-, Z-Form des **3-IF-AI-A** Fulgimids berechnet mit **HF/6-311++G****.

$\beta_{ijk}(0; 0, 0)$	C	E	Z	$\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$	C	E	Z
β_{xxx}	-108	-114	73	β_{xxx}	523	-773	300
β_{yxx}	-9	-22	-160	β_{yxx}	-76	180	-358
β_{zxx}	-29	461	399	β_{zxx}	-2608	572	523
$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	-9	-22	-160	$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	60	211	-318
$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	-29	45	-44	$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	-50	82	-24
β_{zyx}	5	85	-13	β_{zyx}	-269	8	15
β_{xyy}	-29	45	-44	β_{xyy}	-98	39	-42
β_{yyy}	-4	42	-45	β_{yyy}	-6	195	-65
β_{zyy}	87	27	53	β_{zyy}	336	192	59
$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	-29	461	399	$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	-4052	469	515
$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	5	85	-13	$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	367	-2	17
β_{zzx}	738	-202	-143	β_{zzx}	15365	316	-208
$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	5	85	-13	$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	-173	13	22
$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	87	27	53	$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	137	179	43
β_{zzy}	75	244	4	β_{zzy}	721	53	-8
$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	738	-202	-143	$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	10977	476	-207
$\beta_{yzz} = \beta_{zzx}$	75	244	4	$\beta_{yzz} = \beta_{zzx}$	-818	194	-9
β_{zzz}	-1940	-297	226	β_{zzz}	-38792	-1075	343

B.5 3-IF-AI-B

Tabelle B.9: Tensorelemente der statischen (links) Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(0; 0, 0)$ und dynamischen (rechts) Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$ ($\lambda = 800$ nm, $\omega = \frac{c}{2\pi\lambda}$) für C-, E-, Z-Form des **3-IF-AI-B** Fulgimids berechnet mit **MP2/6-311++G****. Die dynamischen Hyperpolarisierbarkeiten wurden hier nach einem Verfahren von Champagne *et al.* skaliert.

$\beta_{ijk}(0; 0, 0)$	C	E	Z	$\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$	C	E	Z
β_{xxx}	-79	-72	-490	β_{xxx}	16	-806	-135
β_{yxx}	-25	8	-284	β_{yxx}	-265	-494	33
β_{zxx}	9	421	603	β_{zxx}	-70	916	705
$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	-25	8	-284	$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	45	-522	8
$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	10	25	-85	$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	-17	-86	32
β_{zyx}	4	15	117	β_{zyx}	-39	82	24
β_{xyy}	10	25	-85	β_{xyy}	216	-91	84
β_{yyy}	27	67	-48	β_{yyy}	-63	-69	208
β_{zyy}	98	-129	36	β_{zyy}	-564	46	285
$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	9	421	603	$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	129	922	637
$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	4	15	117	$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	-163	111	28
β_{zzx}	1518	-255	-225	β_{zzx}	-47513	-371	-493
$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	4	15	117	$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	38	101	12
$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	98	-129	36	$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	30	43	540
β_{zzy}	137	460	-56	β_{zzy}	-2668	-668	1068
$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	1518	-255	-225	$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	-6830	-371	-246
$\beta_{yzz} = \beta_{zzy}$	137	460	-56	$\beta_{yzz} = \beta_{zzy}$	4105	-638	1165
β_{zzz}	-8923	35	349	β_{zzz}	270154	964	71

Tabelle B.10: Tensorelemente der statischen (links) Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(0; 0, 0)$ und dynamischen (rechts) Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$ ($\lambda = 800$ nm, $\omega = \frac{c}{2\pi\lambda}$) für C-, E-, Z-Form des **3-IF-AI-B** Fulgimids berechnet mit **HF/6-311++G****.

$\beta_{ijk}(0; 0, 0)$	C	E	Z	$\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$	C	E	Z
β_{xxx}	-57	-56	-449	β_{xxx}	12	-104	-740
β_{yxx}	-5	-11	-167	β_{yxx}	-56	-46	-290
β_{zxx}	159	428	573	β_{zxx}	-1173	717	872
$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	-5	-11	-167	$\beta_{xyx} = \beta_{xxy}$	10	-11	-307
$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	3	10	-55	$\beta_{yyx} = \beta_{yxy}$	-4	13	-55.13
β_{zyx}	32	130	-38	β_{zyx}	-289	210	-27
β_{xyy}	3	10	-55	β_{xyy}	55	35	-59
β_{yyy}	6	27	-32	β_{yyy}	-13	84	-46
β_{zyy}	101	21	62	β_{zyy}	-585	-46	79
$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	159	428	573	$\beta_{xzx} = \beta_{xxz}$	2176	648	878
$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	32	130	-38	$\beta_{yzx} = \beta_{yxz}$	-1224	246	-36
β_{zzx}	1108	-244	-161	β_{zzx}	-34684	-473	-265
$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	32	130	-38	$\beta_{xzy} = \beta_{xyz}$	285	109	-33
$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	101	21	62	$\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$	31	-87	74
β_{zzy}	171	165	-2	β_{zzy}	-3332	384	-21
$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	1108	-244	-161	$\beta_{xzz} = \beta_{zxx}$	-4985	-236	-265
$\beta_{yzz} = \beta_{zzy}$	171	165	-2	$\beta_{yzz} = \beta_{zzy}$	5126	418	-20
β_{zzz}	-4182	74	132	β_{zzz}	126624	149	365

C TDDFT-Spektren der Fulgimide

Durch Verwendung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) auf TDB3LYP/6-31G*-Niveau wurden vertikale Absorptionsspektren für die fünf Moleküle 3-IF-Al, 2-IF-Al und 2-IF-Sp-Al, 3-IF-Al-A, 3-IF-Al-B für die Formen C, Z und E berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. C.1 dargestellt. Beim Vergleich aller Spektren der geschlossenen (C) Form fällt auf, dass diese Form bei der längsten Wellenlänge zwischen 500 – 600 nm absorbiert. Die Spektren der offenen (Z, E) Isomere sind blau verschoben gegenüber dem Spektrum für die C-Form und zeigen starke Absorptionen im Bereich von 350 – 400 nm. Diese Beobachtung deckt sich mit der experimentellen, wonach die C-Schalter bei 530 nm (VIS) bzw. E/Z bei 365 nm (UV) ihr Absorptionsmaximum haben. Zwischen der Z- und E-Form liegen keine starken Unterschiede vor. Die Trends von 3-IF-Al über 2-IF-Al bis 2-IF-Sp-Al sind vergleichsweise schwach. Insbesondere bei 2-IF-Al und 2-IF-Sp-Al sind kaum Unterschiede zu verzeichnen.

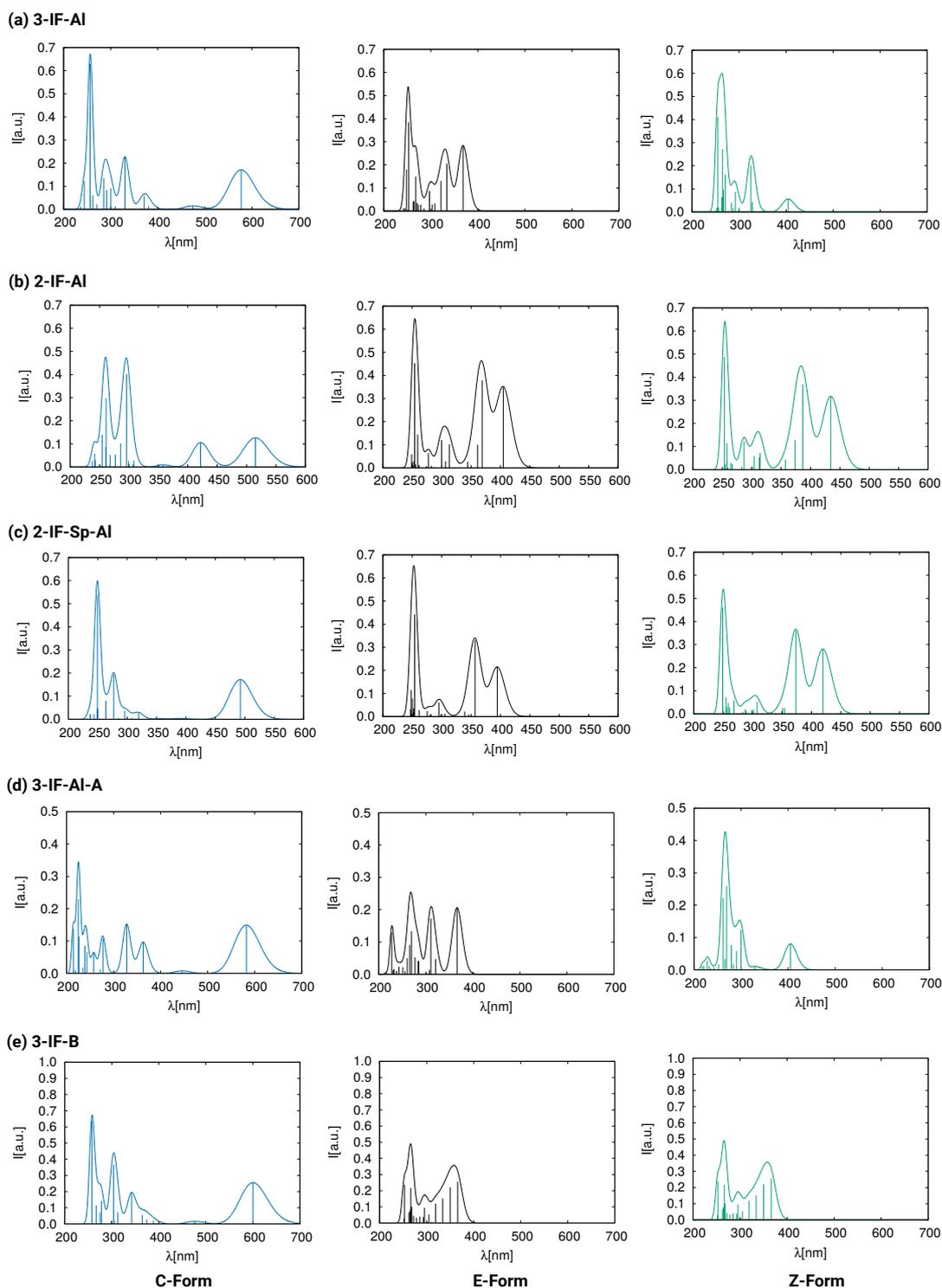


Abbildung C.1: Absorptionsspektren von 3-IF-AI, 2-IF-AI, 2-IF-Sp-AI, 3-IF-AI-A und 3-IF-AI-B (a) bis (e) C-, Z- und E-Isomeren (als blaue, schwarze bzw. grüne Kurve dargestellt) erhalten mithilfe von TDB3LYP/6-31G* für die ersten 20 angeregten Zustände. Die Strichspektren reflektieren die Oszillatorstärken f_i . Die durchgezogenen Kurven stellen die gauß-verbreiterten Spektren mit einem Verbreiterungsfaktor von $\sigma = 0.1$ eV (bzw. 800 cm^{-1}) dar.

Anhang

Eigene Publikationen

Publikationen in dieser Arbeit

- (1) Rietze, C.; Titov, E.; Lindner, S.; Saalfrank, P.: »Thermal isomerization of azobenzenes: on the performance of Eyring *transition state theory*«, *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 314002-1–12.
- (2) Hänsel, M.; Barta, C.; Rietze, C.; Utecht, M.; Rück-Braun, K.; Saalfrank, P.; Tegeteder, P.: »Two-Dimensional Nonlinear Optical Switching Materials: Molecular Engineering toward High Nonlinear Optical Contrasts«, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 25555-25564.

Weitere Publikation

- (3) Goulet-Hanssens, A.; Rietze, C.; Titov, E.; Abdullahu, L.; Grubert, L.; Saalfrank, P.; Hecht, S.: »Hole Catalysis as a General Mechanism for Efficient and Wavelength-Independent Z → E Azobenzene Isomerization«, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *4*, 1740-1755.

Abkürzungsverzeichnis

AB	Azobenzol
Abb.	Abbildung
AzoBiPyB	4,4'-(2-(Phenyldiazenyl)-1,4-Phenylen)dipyridin
B3LYP	Becke 3 Parameter von Lee Yang Parr, Hybrid-Funktional
BO	Born-Oppenheimer
CAS	<i>complete active space</i> (vollständiger aktiver Raum)
CI	<i>configuration interaction</i> (Konfigurationswechselwirkung)
CIS	<i>CI singles</i> (CI einfach)
CPHF	<i>coupled perturbed</i> (gekoppelt gestörte) Hartree-Fock
DFT	Dichtefunktionaltheorie
D2/D3	Dispersionskorrekturen (Van-der-Waals-Wechselwirkung)
EFISHG	<i>electric field induced second harmonic generation</i> (durch elektrisches Feld induzierte Frequenzverdopplung)
FOMO	<i>floating occupation number molecular orbital</i> (fließende Molekülorbitalbesetzungszahlen)
HF	Hartree-Fock
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (höchstes besetztes Molekülorbital)
HRS	Hyper Rayleigh Streuung
GGA	<i>generalized gradient approximation</i> (generalisierte Gradientennäherung)
LDA	<i>local density approximation</i> (lokale Dichtenäherung)
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MM	molekularmechanisch
MOF	<i>metal organic framework</i> (metallorganisches Gerüst)
MP2	Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung
NLO	nichtlineare Optik
PES	<i>potential energy surface</i> (Potentialenergiefläche)
Ref.	Referenz
QM	quantenmechanisch
SAM	<i>self-assembled monolayer</i> (selbstorganisierte Einzelschicht)

Abkürzungsverzeichnis

SCF	<i>self consistent field</i> (selbstkonsistentes Feld)
SH	<i>surface hopping</i> (Potentialflächensprung)
SHG	<i>second harmonic generation</i> (zweite harmonische Generation, auch Frequenzverdopplung genannt)
Tab.	Tabelle
TDDFT	<i>time-dependent</i> (zeitabhängige) Dichtefunktionaltheorie
TSH	<i>trajectory surface hopping</i> (Flugbahn-Potentialflächensprung)
TS	<i>transition state</i> (Übergangszustand)
TST	<i>transition state theory</i> (Theorie des Übergangszustandes)
UV	ultraviolett

Literaturverzeichnis

- [1] Plötner, J.; Dreuw, A. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11882-11887.
- [2] Ikeda, T.; Tsutsumi, O. *Science* **1995**, *268*, 1873-1875.
- [3] Ichimura, K.; Oh S.-K.; Nakagawa, M. *Science* **2000**, *288*, 1624-1626.
- [4] Le Ny, A.-L. M.; Lee, C. T. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6400-6408.
- [5] Rando, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 461-480.
- [6] Hahn, S.; Stock, G. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1146-1149.
- [7] Hahn, S.; Stock, G. *Chem. Phys.* **2000**, *259*, 297-312.
- [8] Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139-4176.
- [9] Weber, C.; Liebig, T.; Gensler, M.; Pithan, L.; Bommel, S.; Bléger, D.; Rabe, J. P.; Hecht, S.; Kowarik, S. *Macromolecules* **2015**, *48*, 1531-1537.
- [10] Kizilkan, E.; Strueben, J.; Staubitz, A.; Gorb, S. N. *Sci. Robot.* **2017**, *2*, 2-1-6.
- [11] Feringa, B. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 504-513.
- [12] Sauvage, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611-619.
- [13] Balzani, V.; Gómez-López, M.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405-414.
- [14] "The Nobel Prize in Chemistry 2016". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. Web. 3 Sep. 2019. <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016/summary/>>.
- [15] Fliegl, H.; Köhn, A.; Hättig, C.; Ahlrichs, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9821-9827.
- [16] Füchsel, G.; Klamroth, T.; Dokić, J.; Saalfrank, P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16337-16345.
- [17] Lee, C. T.; Smith, K. A.; Hatton, T. A. *Langmuir* **2009**, *25*, 13784-13794.
- [18] Hofmann, H.-J.; Cimiraglia, R.; Tomasi, J. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1987**, *152*, 19-33.
- [19] Asano, T.; Furuta, H.; Hofmann, H.-J.; Cimiraglia, R.; Tsuno, Y.; Fujio, M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4418-4423.
- [20] Cimiraglia, R.; Asano, T.; Hofmann, H.-J. *Gazz. Chim. Ital.* **1996**, *126*, 679-684.
- [21] Wildes, P. D.; Pacifici, J. G.; Irick Jr., G.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2004-2008.

- [22] Sueyoshi, T.; Nishimura, N.; Yamamoto, S.; Hasegawa, S. *Chem. Lett.* **1974**, *3*, 1131-1134.
- [23] Asano, T.; Okada, T. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4387-4391.
- [24] Dokić, J.; Gothe, M.; Wirth, J.; Peters, M. V.; Schwarz, J.; Hecht, S.; Saalfrank, P. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6763-6773.
- [25] Dou, Y.; Hu, Y.; Yuan, S.; Weifeng, W.; Tang, H. *Mol. Phys.* **2009**, *107*, 181-190.
- [26] Böckmann, M.; Doltsinis, N. L.; Marx, D. *Phys. Rev. E* **2008**, *78*, 036101-1-4.
- [27] Böckmann, M.; Doltsinis, N. L.; Marx, D. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 745-754.
- [28] Casellas, J.; Bearpark, M. J.; Reguero M. *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 3068-3079.
- [29] Prager, S.; Burghardt, I.; Dreuw, A. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 1339-1349.
- [30] Delorme, N.; Bardeau, J. F.; Bulou, A.; Poncin-Epaillard, F. *Langmuir* **2005**, *21*, 12278-12282.
- [31] Parthenopoulos, D. A.; Rentzepis, P. M. *Science* **1989**, *245*, 843-845.
- [32] Kawata, S.; Kawata, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1777-1788.
- [33] Schwartz, D. K. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 107-137.
- [34] Wirth, J.; Hatter, N.; Drost, R.; Umbach, T. R.; Barja, S.; Zastrow, M.; Rück-Braun, K.; Pascual, J. I.; Saalfrank, P.; Franke, K. J. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4874-4883.
- [35] Floß, G.; Granucci, G.; Saalfrank, P. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 234701-1-9.
- [36] Caldwell, W. B.; Campbell, D. J.; Chen, K.; Herr, B. R.; Mirkin, C. A.; Malik, A.; Durbin, M. K.; Dutta, P.; Huang, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6071-6082.
- [37] Gahl, C.; Schmidt, R.; Brete, D.; McNellis, E. R.; Freyer, W.; Carley, R.; Reuter, K.; Weinelt, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1831-1838.
- [38] Utecht, M.; Klamroth, T.; Saalfrank, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 21608-21614.
- [39] Floß, G.; Klamroth, T.; Saalfrank, P. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 104301-1-9.
- [40] Wang, Z.; Nygård, A. M.; Cook, M. J.; Russell, D. A. *Langmuir* **2004**, *20*, 5850-5857.
- [41] Brete, D.; Przyrembel, D.; Eickhoff, C.; Carley, R.; Freyer, W.; Reuter, K.; Gahl, C.; Weinelt, M. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 394015-1-10.
- [42] Valley, D. T.; Onstott, M.; Malyk, S.; Benderskii, A. V. *Langmuir* **2013**, *29*, 11623-11631.
- [43] Jung, U.; Kuhn, S.; Cornelissen, U.; Tuczek, F.; Strunskus, T.; Zaporojtchenko, V.; Kubitschke, J.; Herges, R.; Magnussen, O. *Langmuir* **2011**, *27*, 5899-5908.
- [44] Wagner, S.; Leyssner, F.; Kördel, C.; Zarwell, S.; Schmidt, R.; Weinelt, M.; Rück-Braun, K.; Wolf, M.; Tegeder, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6242-6248.
- [45] Siemeling, U.; Bruhn, C.; Bretthauer, F.; Borg, M.; Träger, F.; Vogel, F.; Azzam, W.; Badin, M.; Strunskus, T.; Wöll, C. *Dalton Trans.* **2009**, 8593-8604.

- [46] Nickel, F.; Bernien, M.; Krüger, D.; Miguel, J.; Britton, A. J.; Arruda, L. M.; Kipgen, L.; Kuch, W. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 8031-8036.
- [47] Nickel, F.; Bernien, M.; Kraffert, K.; Krüger, D.; Arruda, L. M.; Kipgen, L.; Kuch, W. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1702280-1-6.
- [48] Nickel, F.; Bernien, M.; Herder, M.; Wrzalek, S.; Chittas, P.; Kraffert, K.; Arruda, L. M.; Kipgen, L.; Krüger, D.; Hecht, S.; Kuch, W. *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, *29*, 374001-1-6.
- [49] Stauch, T.; Dreuw, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 15848-15853.
- [50] Titov, E.; Granucci, G.; Götze, J. P.; Persico, M.; Saalfrank, P. *J. Chem. Phys.* **2016**, *7*, 3591-3596.
- [51] Jensen, F. *Introduction to computational chemistry*; John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [52] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications, Inc.: Mineola, First ed., 1996.
- [53] Parr, R.; Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*; Oxford University Press, 1989.
- [54] Manuel Martin Utecht *Zur Optimierung und dem Auslesen molekularer Schalter: Quantenmechanische Untersuchungen an vier Beispielen*, Dissertation, Universität Potsdam, 2015.
- [55] Evgenii Titov *Quantum Chemistry and Surface Hopping Dynamics of Azobenzenes: Free and Constrained Models*, Dissertation, Universität Potsdam, 2016.
- [56] Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457-484.
- [57] Møller C.; Plesset M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618-622.
- [58] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- [59] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- [60] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [61] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [62] Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566-569.
- [63] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [64] Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206.
- [65] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [66] Schweighauser, L.; Strauss, M. A.; Bellotto, S.; Wegner, H. A. *Angew. Chem.* **2015**, *54*, 1-5.
- [67] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, S. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [68] Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.

- [69] London, F. *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 8-26.
- [70] Casida, M. E. *Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules*; Kapitel 5, Seiten 155-192, World Scientific, 1995.
- [71] Huix-Rotllant, M.; Natarajan, B.; Ipatov, A.; Muhavini Wawire C.; Deutsch, T.; Casida, Mark E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12811-12825.
- [72] Hilborn, R. C. *Am. J. Phys.* **1982**, *50*, 982-986.
- [73] Schlegel, H. B. *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214-218.
- [74] Peng, C.; Schlegel, H. B. *Israel J. Chem.* **1993**, *33*, 449-454.
- [75] Yu, X.; Wang, Z.; Buchholz, M.; Füllgrabe, N.; Grosjean, S.; Bebensee, F.; Bräse, S.; Wöll, C.; Heinke L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 22721-22725.
- [76] Eyring, H. *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 65-77.
- [77] Eyring, H.; Polanyi, M. *Z. Phys. Chem.* **1931/2013**, *227*, 1221-1245.
- [78] Arrhenius, S. *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 226-248.
- [79] Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118-119.
- [80] Mukamel, S. *Principles of Nonlinear Optics and Spectroscopy*; Wiley-Interscience: New York, 1995.
- [81] Lambert, A. G.; Davies, P. B.; Neivandt, D. J. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2005**, *40*, 103-145.
- [82] McWeeny, R. *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028-1034.
- [83] Toulouse, J. »Introduction to the calculation of molecular properties by response theory«, 2015.
- [84] Rice, J. E.; Amos, R. D.; Colwell, S. M.; Handy, N. C.; Sanz, J. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8828-8839.
- [85] de Wergifosse, M.; Champagne, B. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 074113-1-13.
- [86] Champagne, B.; Plaquet, A.; Pozzo, J. L.; Rodriguez, V.; Castet, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8101-8103.
- [87] Plaquet, A.; Champagne, B.; Castet, F.; Ducasse, L.; Bogdan, E.; Rodriguez, V.; Pozzo, J.-L. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1349-1356.
- [88] Castet, F.; Rodriguez, V.; Pozzo, J.-L.; Ducasse, L.; Plaquet, A.; Champagne, B. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2656-2665.
- [89] Plaquet, A.; Guillaume, M.; Champagne, B.; Castet, F.; Ducasse, L.; Pozzo, J.-L.; Rodrigues, V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6223-6232.
- [90] Saponitsky, K. Y.; Tafur, S.; Masunov, A. E. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 044109-1-11.
- [91] Sekino, H.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2726-2733.

- [92] Jacquemin, D.; Champagne, B.; Hättig, C. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 327-334.
- [93] Tonnelé, C.; Pielak, K.; Deviers, J.; Muccioli, L.; Champagne, B.; Castet, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 21590-21597.
- [94] Song, P.; Gao, A.-H.; Zhou, P.-W.; Chu, T.-S. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 5392-5397.
- [95] Zener, C. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1932**, *137*, 696-702.
- [96] Tully, J. C. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1061-1071.
- [97] Persico, M.; Granucci, G. *Theor. Chem. Acc.* **2014**, *133*, 1-28.
- [98] Kubo, R. *Rep. Prog. Phys.* **1966**, *29*, 255-284.
- [99] Thiel, W. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 145-157.
- [100] Ciminelli, C.; Granucci, G.; Persico, M. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2327-2341.
- [101] Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, S129-S135.
- [102] Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909.
- [103] Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899-4907.
- [104] Granucci, G.; Persico, M.; Toniolo, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10608-10615.
- [105] Toniolo, A.; Ben-Nun, M.; Martinez, T. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4679-4689.
- [106] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Jr. Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian09. Revision D.01* **2013**, Gaussian Inc.: Wallingford CT.
- [107] Stewart, J. J. P. MOPAC 2002, Fujitsu Ltd., Tokyo, Japan.
- [108] Rietze, C.; Titov, E.; Lindner, S.; Saalfrank, P. *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 314002-1-12.
- [109] Wang, Z.; Heinke, L.; Jelic, J.; Cakici, M.; Dommaschk, M.; Maurer, R. J.; Oberhofer, H.; Grosjean, S.; Herges, R.; Bräse, S.; Reuter, K.; Wöll, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 14582-14587.
- [110] Asano, T.; Okada, T.; Shinkai, S.; Shigematsu, K.; Kusano, Y.; Manabe, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5161-5165.

- [111] Wazzan, N. A.; Richardson, P. R.; Jones, A. C. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 968-974.
- [112] Bléger, D.; Schwarz, J.; Brouwer, A. M.; Hecht, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20597-20600.
- [113] Bléger, D.; Dokić, J.; Peters, M. V.; Grubert, L.; Saalfrank, P.; Hecht, S. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9930-9940.
- [114] Anja Muždalo *Thermal cis → trans isomerization of azobenzenes studied by path sampling and QM/MM stochastic dynamics*, Dissertation, Universität Potsdam, 2017.
- [115] Hänsel, M.; Barta, C.; Rietze, C.; Utecht, M.; Rück-Braun, K.; Saalfrank, P.; Tegeder, P. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 25555-25564.
- [116] Coe, B. J. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2464-2471.
- [117] Delaire, J. A.; Nakatani, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1817-1845.
- [118] Schulze, M.; Utecht, M.; Hebert, A.; Rück-Braun, K.; Saalfrank, P.; Tegeder, P. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 505-509.
- [119] Schulze, M.; Utecht, M.; Moldt, T.; Przyrembel, D.; Weinelt, M.; Saalfrank, P.; Tegeder, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 18079-18086.
- [120] Heller, H. G.; Koh, K.; Elliot, C.; Whittall, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *246*, 79-86.
- [121] Liang, Y.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2477-2482.
- [122] Wolak, M. A.; Gillespie, N. B.; Thomas, C. J.; Birge, R. R.; Lees, W. J. *J. Photochem. Photobiol.* **2001**, *144*, 83-91.
- [123] Yokoyama, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717-1740.
- [124] Dirk, C. W.; Twieg, R. J.; Wagnière, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5387-5395.
- [125] Shen, Y. R. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1985**, *3*, 1464-1466.
- [126] Guyot-Sionnest, P.; Chen, W.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8254-8263.
- [127] Shen, Y. R. *Nature* **1989**, *337*, 519-525.
- [128] Shen, Y. R. *Surf. Sci.* **1993**, *299*, 551-562.
- [129] McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
- [130] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- [131] Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294-301.
- [132] Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265-3269.
- [133] Koch, R.; Finnerty, J. J.; Bruhn, T. *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 954-962.
- [134] Bogdan, E.; Plaquet, A.; Antonov, L.; Rodriguez, V.; Ducasse, L.; Champagne, B.; Castet, F. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12760-12768.

- [135] Ségerie, A.; Castet, F.; Kanoun, M. B.; Plaquet, A. Liégeois, V.; Champagne, B. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3993-4001.
- [136] Nénon, S.; Champagne, B. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 204107-1-11.
- [137] Tully, J. C.; Preston, R. K. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 562-572.
- [138] Klajn, R. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 2247-2279.
- [139] Ciminelli, C.; Granucci, G.; Persico, M. *Chem. Phys.* **2008**, *349*, 325-333.
- [140] Toniolo, A.; Ciminelli, C.; Persico, M.; Martínez, T. J. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 234308-1-10.
- [141] Cusati, T.; Granucci, G.; Martínez-Núñez, E.; Martini, F.; Persico, M.; Vázquez, S. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 98-110.
- [142] Ciminelli, C.; Granucci, G.; Persico, M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 174317-1-10.
- [143] Granucci, G.; Toniolo, A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 79-85.
- [144] Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809-1825.
- [145] Gereon Floss *Theoretische Untersuchungen zur lichtinduzierten Isomerisierung von gekoppelten Azobenzolderivaten*, Dissertation, Universität Potsdam, 2014.
- [146] Cusati, T.; Granucci, G.; Persico, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5109-5123.
- [147] Cantatore, V.; Granucci G.; Persico, M. *Comput. Theor. Chem.* **2014**, *1040-1041*, 126-135.
- [148] Carstensen, N. O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 15017-15026.
- [149] Benassi, E.; Granucci, G.; Persico, M.; Corni S. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 5962-5974.
- [150] Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471-2474.
- [151] Raeker, T.; Carstensen, N. O.; Hartke, B. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 11241-11248.
- [152] Carstensen, O.; Sielk, J.; Schönborn, J. B.; Granucci, G.; Hartke, B. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 124305-1-12.
- [153] Siewertsen, R.; Schönborn, J. B.; Hartke, B.; Renth, F.; Temps, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1054-1063.
- [154] Ootani, Y.; Satoh, K.; Nakayama, A.; Noro, T.; Taketsuga, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 194306-1-10.
- [155] Léonard, J.; Schapiro, I.; Briand, J.; Fusi, S.; Paccani, R. R.; Olivucci, M.; Haacke, S. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15296-15304.
- [156] Lii, J. H.; Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8576-8582.
- [157] Tai, J. C.; Yang, L.; Allinger N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11906-11917.
- [158] Knie, C.; Utecht, M.; Zhao, F.; Kulla, H.; Kovalenko, S.; Brouwer, A. M.; Saalfrank, P.; Hecht, S.; Bléger, D. *Chem.: Eur. J.* **2014**, *20*, 16492-16501.

- [159] Cusati, T.; Granucci, G.; Persico, M.; Spighi, G. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 194312-1-9.
- [160] Kasha, M.; Rawls, H. R.; Ashraf El-Bayoumi, M. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
- [161] Davydov, A. S. *Phys.-Uspekhi* **1964**, *7*, 145-178.
- [162] Christiansen, O.; Koch, H.; Jørgensen, P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 409-418.
- [163] Creatini, L.; Cusati, T.; Granucci, G.; Persico, M. *Chem. Phys.* **2008**, *347*, 492-502.
- [164] Floß, G.; Saalfrank, P. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 5026-5037.
- [165] Williams, T.; Kelley, C.; Campbell, J.; Cunningham R.; Elber, G.; Fearick, R.; Kotz, D.; Kubaitis, E.; Lang, R.; Lehmann, A.; Steger, C.; Tkacik, T.; Van der Woude, J.; Woo, A. »Gnuplot 5.0: an interactive plotting program«, <http://gnuplot.sourceforge.net/>, 2015.
- [166] Marquardt, D. *J. Appl. Math.* **1963**, *11*, 431-441.
- [167] Efron, B.; Tibshirani, R. *Statist. Sci.* **1986**, *1*, 54-75.
- [168] Ladányi, V.; Dvořák, P.; Al Anshori, J.; Vetráková, L.; Wirz, J.; Heger, D. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2017**, *16*, 1757-1761.

Erklärung

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

Potsdam, März 2020