
Optimale Photochemische Energiekonversion und Umgebungseffekte in Reaktiver Moleküldynamik

Benjamin Philipp Fingerhut



München 2010

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Optimale Photochemische Energiekonversion und Umgebungseffekte in Reaktiver Moleküldynamik

Benjamin Philipp Fingerhut
aus
Dachau

2010

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 (in der Fassung der vierten Änderungssatzung vom 26. November 2004) von Frau Prof. Dr. R. de Vivie-Riedle betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 05.11.2010

Dissertation eingereicht am	05.11.2010
1. Gutachterin:	Prof. Dr. R. de Vivie-Riedle
2. Gutachter:	Prof. Dr. W. Zinth
Mündliche Prüfung am	08.02.2011

Kurzfassung

Eine der Hauptherausforderung photochemischer Energiekonversion besteht im Design von Ladungsseparations-Einheiten sowie deren effiziente Ankopplung an eine Energiespeicher-Einheit. In Teil I dieser Arbeit wird die Energiekonversions-Effizienz eines photochemischen, durch bakterielle Photosynthese inspirierten, Energiewandlungssystems untersucht. Das entwickelte Modell basiert auf mehr-stufigem, nicht-adiabatischem Elektronentransfer, um ein Transmembranpotential zu erzeugen. Durch die Optimierung mit *multi-objective* genetischen Algorithmen werden die Strategien von photosynthetischen Reaktionszentren zur Realisierung einer hohen Quantenausbeute abgeleitet, wobei Verlustkanäle wie die Ladungsrekombination unterdrückt werden müssen.

Die Konzepte der bakteriellen Photosynthese werden auf das Design von künstlichen photochemischen Energiewandlungssystemen übertragen. Das verallgemeinerte Modell besteht aus einer Ladungsseparations-Einheit und einem Energiespeicher-System, die Kopplung zwischen beiden Einheiten wird durch thermische Besetzung gemäß dem *detailed balance* Prinzip gewährleistet. Die gesamte photosynthetische Einheit wird durch die Strom-Spannungs-Beziehung charakterisiert und eine obere Grenze der Gesamteffizienz unter AM1.5-Bestrahlungsbedingungen abgeleitet. Solch ein realistisches chemisches Energiewandlungssystem kann Effizienzen erreichen, die vergleichbar sind mit Effizienzen von idealen Halbleiter-basierten Solarzellen mit einer Bandlücke.

In Teil II dieser Arbeit wird die reaktive, umgebungskontrollierte Dynamik zweier Photoreaktionen auf einer mikroskopischen Skala untersucht. Allgemein kann der Einfluss der Umgebung in intramolekulare Anteile, also sterische und elektronische Effekte, sowie intermolekulare Anteile wie Lösungsmittel- oder Enzymumgebungen unterteilt werden. Beide Grenzfälle werden in dieser Arbeit an exemplarischen Photoreaktionen untersucht. Der Dewar DNA-Schaden wird quantitativ durch UV-A/B Bestrahlung aus dem 6-4 Schaden gebildet und stellt das stabile Endprodukt bei kontinuierlicher Sonnenbestrahlung dar. Hier wird ein detaillierter Reaktionsmechanismus der formalen 4π -sigmatropen Umlagerung präsentiert, welcher vorhersagt, dass die Dewar-Form nur im (6-4) Dinukleotid, jedoch nicht in der freien Base 5-Methyl-2-Pyrimidinon (5M2P) aus einem angeregten Valenzzustand gebildet wird. Der Mechanismus wird durch die Analyse von konischen Durchschneidungen erläutert, die zeigen, dass die photochemische Deaktivierung im T(6-4)T maßgeblich durch Einschränkungen im Dinukleotid beeinflusst wird. Im 5M2P hingegen gewährleistet ein Saum von konischen Durchschneidungen eine photophysikalische Deaktivierung. Die Implementierung der ONIOM-Methode in den Formalismus der nicht-adiabatischen on-the-fly Dynamik erlaubt es, die Bildung des T(Dewar)T Schadens sowie die konkurrierende photophysikalische Relaxation zu verfolgen. Es werden C=O Schwingungen als eindeutige spektroskopische Probe der π -sigmatropen Umlagerung identifiziert, welche es erlauben, die Reaktion durch UV/VIS Pump - IR Probe Experimente in Echtzeit zu verfolgen.

Als zweite Photoreaktion wird die ultraschnelle, photogetriggerte Reaktion von Benzhydryl Kationen mit Methanol untersucht. Der Mechanismus der Laser-induzierten Erzeugung von Benzhydryl Kationen aus dem Precursor-Molekül Diphenylmethylchlorid wird durch quantenchemische und quantendynamische Methoden abgeleitet. Die Wechselwirkung verschiedener elektronischer Zustände führt zum ultraschnellen Bindungsbruch sowie den konkurrierenden Reaktionskanälen der Ionenpaar- und Radikalpaarbildung. Die Beteiligung der freien Elektronen-Paare der Cl-Abgangsgruppe ($n_{p_{x,z}}$) macht den homolytischen Bindungsbruch als parallel auftretenden Reaktionskanal bereits in der FC-Region zugänglich. Basierend auf ab initio Daten wird ein System-Hamiltonian konstruiert, welcher geeignet ist, den multidimensionalen Dissoziationsprozess in einem reduzierten Koordinatenraum zu beschreiben. Quantendynamische Simulationen zeigen, daß der durch einen Laserpuls initiierte Bindungsbruch, trotz der Existenz von konischen Durchschneidungen und einer höheren potentiellen Energie, zur Bildung von Ionenpaaren führt.

Die nachfolgende bimolekulare Bindungsbildung, als zweiter Teil der S_N1 Reaktion, wird durch on-the-fly moleküldynamische Simulationen in einem Mikrosolvatations-Ansatz untersucht. Die berechnete Solvatations-Korrelationsfunktion und das zeitaufgelöste UV/VIS Spektrum werden mit neuesten experimentellen Ergebnissen verglichen. Die detaillierte mikroskopische Beschreibung ermöglicht die Zuordnung von spektralen Merkmalen zu verschiedenen molekularen Events. Hierbei zeigen die Ergebnisse, dass der Anstieg der spektralen Signatur des Benzhydryl Kations nicht direkt mit dem Bindungsbruch korreliert ist, zum Verständnis des Reaktionsmechanismus muss dies in der Signal-Interpretation berücksichtigt werden.

Abstract

One of the main challenges in photochemical energy conversion is the design of charge separating units which are able to generate a long lived charge separated state, and to couple efficiently to an energy storage state. In part I of this work the energy conversion efficiency of a photochemical unit inspired by bacterial photosynthesis is investigated. The developed model is based on non-adiabatic multi step electron transfer to generate a trans-membrane potential gradient. Upon optimization with multi objective genetic algorithms, the biological strategies for high quantum efficiency in photosynthetic reaction centers are derived, which have to suppress loss channels such as charge recombination.

The concepts of bacterial photosynthesis are extended to the design of artificial photochemical devices. The unified model consists of a charge separation unit and an energy storing system whereby the coupling between both units is assured by thermal repopulation according to the principle of detailed balance. The complete photosynthetic unit is characterized by the respective current-voltage relation and an upper limit for the overall energy efficiency is derived under AM1.5 global conditions. Such a realistic chemical solar energy conversion system can reach efficiencies, which are comparable to the limits of an ideal single-junction solar cell.

In Part II of this work the reactive dynamics of two surrounding controlled photoreactions is investigated on a microscopic scale. In general the effect of the surrounding can be classified into intramolecular contributions, like steric or electronic effects, and intermolecular contributions like the solvent or the embedding in an enzyme. Both limiting cases are examined on the basis of two generic photoreactions. The Dewar DNA lesion follows quantitatively from the 6-4 lesion by UV-A/B irradiation and constitutes the stable end product of continuous solar irradiation. Here the detailed mechanism of the formally 4π -sigmatropic rearrangement is presented, which predicts that only in the (6-4) dinucleotide the Dewar is exclusively formed from an excited valence state, but not in the free base 5-methyl-2-pyrimidinone (5M2P) nor with a sliced backbone. The mechanism is elucidated by the analysis of conical intersections which show, that the photochemical deactivation of T(6-4)T is strongly influenced by the confinement in the dinucleotide, leading to T(Dewar)T formation, whereas in 5M2P the photophysical protection is ensured by a conical intersection seam. The implementation of the ONIOM-method into the non-adiabatic mixed quantum classical dynamics allows to follow the formation of the T(Dewar)T lesion as well as the competing photophysical relaxation. C=O-vibrations are identified as unambiguous spectroscopic probe of the 4π -sigmatropic rearrangement for highly sensitive UV/VIS pump - IR probe experiments which were successful in following the reaction in real time.

As a second photoreaction the ultrafast phototriggered reaction of benzhydryl cations with methanol is investigated. The mechanism of the laser induced generation of highly reactive benzhydryl cations from the precursor molecule diphenylmethyl chloride is derived by quantum chemical and quantum dynamical methods. For the competing reaction channels of ion pair and radical pair formation the interaction of different

electronic states leads to ultrafast bond cleavage. The homolytic bond cleavage as a parallel reaction-channel is already accessible in the FC region by the participation of lone-pairs of the Cl-leaving group ($n_{p_{x,z}}$). Based on ab initio data a system Hamiltonian is derived which is suitable to describe the multidimensional dissociation process in a reduced reactive coordinate space. Quantum dynamical calculations show that bond cleavage induced by a Fourier limited femtosecond laser pulse provides the ion pair despite its higher potential energy and the existence of conical intersections.

The subsequent bimolecular bond formation, which constitutes the second part of the S_N1 reaction, is investigated by on-the fly molecular dynamics simulations in a micro-solvation approach. The calculated solvation correlation function and time resolved UV/VIS spectra are compared to recent experimental findings. By the detailed microscopic description the assignment of the spectral features to different molecular events is possible. The results show that the rising spectral signature of the generated benzhydryl cations is not directly correlated with the bond cleavage, a fact that has to be considered in the interpretation of the signal for a complete understanding of the reaction mechanism.

Publikationen

- L. T. Kaspar, B. P. Fingerhut und L. Ackermann
Titan-katalysierte intermolekulare Hydroaminierung von Vinylarenen
Angew. Chem. **117** (2005) 6126-6128.
- B. P. Fingerhut, D. Geppert and R. de Vivie-Riedle
Ultrafast Dissociation Pathways of Diphenylmethyl Chloride to Generate Reactive Carbo Cations
Chem. Phys. **343** (2008) 329-339.
- B. P. Fingerhut, W. Zinth and R. de Vivie-Riedle
Design Criteria for Optimal Photosynthetic Energy Conversion
Chem. Phys. Lett. **466** (2008) 209-213.
- B. P. Fingerhut, W. Zinth and R. de Vivie-Riedle
Electron Transfer in Photosynthetic Reaction Centers: Optimization in Model and Nature
Ultrafast Phenomena XVI, Springer Series in Chemical Physics **92** (2009) 571-573.
- B. P. Fingerhut, W. Zinth and R. de Vivie-Riedle
The detailed balance limit of photochemical energy conversion
Phys. Chem. Chem. Phys. **12** (2010) 422 - 432.
- B. P. Fingerhut, W. Zinth and R. de Vivie-Riedle
Optimization of the Fast Charge Separation in Artificial Photosynthesis for Efficient Transport
Ultrafast Phenomena XVII, Oxford University Press, (2010) in Press.
- C. F. Sailer, B. P. Fingerhut, J. Ammer, C. Nolte, I. Pugliesi, H. Mayr, R. de Vivie-Riedle and E. Riedle
The first picosecond in the life of benzhydryl cations: ultrafast generation and chemical reactions.
Ultrafast Phenomena XVII, Oxford University Press, (2010), in Press.

in Vorbereitung:

- B. P. Fingerhut, C. F. Sailer, E. Riedle and R. de Vivie-Riedle
Ultrafast phototriggered solvolysis reaction of benzhydryl cations due to simultaneous intramolecular dynamics and microsolvation
Manuscript in preparation.
- B. P. Fingerhut, K. Haiser, A. Glas, K. Heil, T. Herzog, W. Schreier, R. de Vivie-Riedle, W. Zinth and T. Carell
Disservice of the DNA-backbone: Mechanism of Light Induced T(Dewar)T Lesion Formation in the T(6-4)T-Dinucleotide
Manuscript in preparation.
- B. P. Fingerhut, S. Oesterling and R. de Vivie-Riedle
ONIOM approximations for non-adiabatic on-the-fly molecular dynamics
Manuscript in preparation.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I Optimale Photochemische Energiekonversion	5
1 Theorie	9
1.1 Nicht-adiabatischer Elektronentransfer (Marcus Theorie)	9
1.1.1 Franck-Condon Faktoren $FC_{HT,ij}$ im Hochtemperatur-Limit . .	9
1.1.2 Elektronische Kopplungs-Matrix-Elemente V_{ij}	12
1.2 Optimierungs-Algorithmen: evolutionäre Optimierung	14
1.2.1 Single-objective Optimierung: CMA-ES	15
1.2.2 Multi-Objective Optimierung: NSGA-II	16
1.2.3 Solare Energiewandlung als Optimierungsproblem	17
2 Optimaler Elektronentransfer in solaren Energiewandlungssystemen	19
2.1 Elektronentransfer in bakteriellen Reaktionszentren	19
2.1.1 Modell des Elektronentransfers in bakteriellen Reaktionszentren	19
2.1.2 Optimierter Elektronentransfer in bakteriellen Reaktionszentren	21
2.2 Künstliche Energiewandlung: Anforderungen an artifizielle Systeme . . .	25
2.3 Thermodynamisches Effizienz-Limit in künstlicher Photosynthese	29
2.3.1 Energetik der Ladungsseparation	30
2.3.2 <i>Detailed balance</i> Limit von <i>single-junction</i> Solarzellen	31
2.3.3 Strom-Spannungs-(I-U) Beziehung von photochemischen Ener- giewandlungssystemen im <i>detailed balance</i> Limit	35
2.3.4 Optimierte Strom-Spannungs-(I-U) Beziehung im <i>detailed balance</i> Limit	38
II Umgebungseffekte in reaktiver Moleküldynamik	45
3 Theoretische Grundlagen	49
3.1 Schrödingergleichung und die Born-Oppenheimer-Näherung	49
3.2 Quantenchemische Methoden für elektronisch angeregte Zustände	52
3.2.1 Hartree-Fock-Theorie	52
3.2.2 Multi-Konfigurations-Methoden	54

3.2.3	Konische Durchschneidungen als Entartungspunkte zwischen Potentialflächen	56
3.2.4	Dynamische Elektronenkorrelation	58
3.2.5	ONIOM	60
3.3	On-the-fly Moleküldynamik	63
3.3.1	Nicht-adiabatische Dynamik in der Nähe des Kreuzungssaums .	63
3.3.2	Anfangsbedingungen	69
3.3.3	Charakterisierung des Solvatationsprozesses	70
4	6-4-Photoschaden: Bildung des Dewar-Valenz-Isomers	73
4.1	5-Methyl-2-Pyrimidinon (5M2P)	77
4.2	T(6-4) ^C T-Photoschaden und Bildung des T(Dew) ^C T Dewar-Valenz-Isomers	82
4.3	Dynamik im T(6-4) ^C T -Photoschaden	87
4.4	Experimenteller Nachweis des T(Dew) ^C T Dewar-Valenz-Isomers	97
5	Benzhydryl Kationen: Ultraschnelle Erzeugung und Reaktion	103
5.1	Laser-induzierte Dissoziationsdynamik im Diphenylmethylchlorid	104
5.1.1	Potentialverlauf entlang der Dissoziationskoordinate	105
5.1.2	Quantendynamik des homolytischen und heterolytischen Bindungsbruchs	112
5.2	Ultraschnelle Solvolyse-Reaktion von Benzhydryl Kationen	118
5.2.1	Mikroskopische und makroskopische Betrachtung der Solvolyse-reaktion:	120
5.2.2	Zeitaufgelöste Spektren	127
	Resümee und Ausblick	139
	Anhang	147
A	Anhang zu Elektronentransfer in solaren Energiewandlungssystemen	147
B	Anhang zu 6-4-Photoschaden: Bildung des Dewar-Valenz-Isomers	149
C	Anhang zu Benzhydryl Kationen: Ultraschnelle Erzeugung und Reaktion	157
	Abkürzungsverzeichnis	162
	Abbildungsverzeichnis	165
	Tabellenverzeichnis	169
	Literatur	171

Einleitung

Die Beschreibung lichtinduzierter Prozesse stellt eine Herausforderung an die moderne theoretische Chemie dar. Diese Arbeit befasst sich mit zwei verschiedenen Aspekten der Photochemie: Teil I untersucht die Erzeugung eines elektrochemischen Potentialgradienten durch biologisch motivierte Energiewandlungssysteme, welche die Energie des zur Verfügung stehenden Sonnenlichtes bestmöglich nützen. Teil II analysiert die Dynamik ultraschneller Photoreaktionen, sowie deren entscheidende Prägung durch die unmittelbare Mikroumgebung.

Die globale Energieversorgung durch regenerative Energiequellen stellt eine der Hauptherausforderungen für die zukünftige Entwicklung der Gesellschaft dar. Der derzeitige extensive Konsum von fossilen Energieträgern erzwingt die Verwendung aller Formen an regenerativen Energieträgern, insbesondere Sonnenenergie. Zum heutigen Zeitpunkt wird Sonnenenergie in großen Mengen durch Photosynthese in Bakterien, Algen oder Pflanzen in landwirtschaftlichen Produkten verwendet. Vielversprechende Kandidaten für die direkte technische Konversion von Sonnenenergie in elektrische oder chemische Energie sind Halbleiter-basierte Photovoltaik [1, 2], Farbstoff-sensibilisierte Solar-Zellen (die Grätzel-Zelle) [3, 4] und photochemische (oder artifizielle photosynthetische) Energiekonversion [5]. Die Hauptherausforderung für die photochemische Energiekonversion besteht im Design von Lichtsammel- und Ladungsseparations-Einheiten, welche einen langlebigen, ladungsseparierten Zustand erzeugen, sowie deren Ankopplung an eine Energiespeicher-Einheit [6].

Solare Energiewandlungssysteme müssen bei hoher Effizienz betrieben werden, was durch die Verwendung des breiten Sonnenemissions-Spektrums, Ladungsseparation bei hoher Quantenausbeute und die Speicherung der Ladungsträger bei hinreichend hohem chemischen Potential ermöglicht wird. Ziel dieser Arbeit ist es, die Energiekonversions-Effizienz eines, durch bakterielle Photosynthese inspirierten, photochemischen Systems unter Verwendung der thermodynamischen Randbedingungen zu beschreiben. Hierbei sollen globale Optimierungsstrategien für alle Elektronentransfer-Schritte in bakteriellen Reaktions-Zentren (RC) entwickelt werden. Abschließend wird gezeigt, dass ein realistisches photochemisches Energiewandlungssystem Effizienzen erreichen kann, die vergleichbar zum Effizienzlimit einer idealen, Halbleiter-basierten *single-junction* Solarzelle sind.

Die in Teil II untersuchte Valenz-Isomerisierungs-Reaktion ist von zentraler Bedeutung für das Verständnis von UV-Licht induzierten DNA Schädigungen. Monomere Nukleinsäure-Basen in wässriger Lösung weisen eine extrem kurze Fluoreszenzlebensdauer auf [7, 8]. In jüngerer Zeit konnte durch Experimente mit sub-Pikosekunden Zeitauflösung gezeigt werden, dass die ultraschnelle interne Energiekonversion aus dem

angeregten Zustand zum Grundzustand eine intrinsische Eigenschaft von Nucleosiden, Nucleotiden und monomeren Nucleinsäure-Basen darstellt [9–13], und entscheidend für die prä-evolutionäre Selektion von photostabilen DNA-Bausteinen ist (siehe hierzu die Arbeiten von Domcke *et al.* [14] und Serrano-Andrés *et al.* [15]). Die Photostabilität von Nucleinsäure-Basen durch nicht-strahlende, effiziente Deaktivierungs-Mechanismen stellt somit ein lebhaft diskutiertes Themengebiet der letzten Jahre dar. Hierbei haben insbesondere Untersuchungen auf dem Gebiet der modernen theoretischen Photochemie dazu beigetragen, dass die Effizienz der strahlungslosen Deaktivierung direkt mit dem barrierelosen Zugang zu einer Hyperlinie von konischen Durchschneidungen erklärt werden kann [14–17].

Für eine genetische Codierung des Erbmaterials ist eine Verknüpfung von Nucleotiden zu einem DNA Doppelstrang notwendig. Es stellt sich somit die Frage, ob die Photostabilität der individuellen Nucleinsäure-Basen auf den DNA Strang übertragen werden kann und die DNA/RNA ebenso beständig gegenüber UV Strahlung ist. In diesem Zusammenhang wurde gezeigt, dass schon geringfügige Substitutionen und Modifikationen an Pyrimidin-Basen zu einer Verlängerung der Lebensdauer des angeregten Zustands führen können [15, 18–21]. Die längere Lebensdauer bedeutet direkt eine höhere Wahrscheinlichkeit von ungewünschten Mutationen. Zusätzlich wurden, neben der ultraschnellen Deaktivierung, langlebige Komponenten des angeregten Zustands in Polynucleodid-Ketten und im DNA Doppelstrang gefunden [22–25], welche angeregten Excimer-Zuständen von gestapelt angeordneten Basen (*base-stacking*) zugeordnet werden. Die relative Anordnung der DNA-Basen im Doppelstrang ist darüberhinaus von Bedeutung in der ultraschnellen Bildung von CPD-Schäden [26, 27]. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Bildung des bedeutenden CPD-Dimers im Doppelstrang auf der gleichen Zeitskala, wie die strahlungslose interne Konversion von monomeren DNA-Basen erfolgen kann. Die zugehörige konische Durchschneidung im T-T-Dimer erlaubt einen Einblick in den Mechanismus der ultraschnellen [2+2] Cycloaddition [28, 29].

Der in Kapitel 4 untersuchte Mechanismus der lichtinduzierten Isomerisierungsreaktion des 6-4 Photoschadens, als wichtiger primärer DNA-Photoschaden, zu seinem Dewar-Valenz-Isomer ist bis jetzt ungeklärt. Hier liegt der Schwerpunkt auf der Frage, ob diese Photoreaktion eine intrinsische Eigenschaft der monomeren, modifizierten DNA-Base 5-Methyl-2-Pyrimidinon (5M2P) darstellt, oder ob die Verknüpfung im DNA-Strang zur Schadensbildung beiträgt. Ausgehend von einer statischen Beschreibung des Reaktionsmechanismus werden die Vorhersagen anhand nicht-adiabatscher on-the-fly Simulationen überprüft sowie Carbonyl-Markerbanden für zeitaufgelöste Experimente identifiziert.

Die komplexe Sequenz von molekularen Ereignissen, welche der Elektrophil-Nucleophil Bindungsbildung von durch Licht erzeugten Diarylmethyl Kationen (= Benzhydryl Kationen) mit einem nucleophilen Solvent zu Grunde liegen wird in Kapitel 5 untersucht. Diese S_N1 Reaktionen stellen einen der fundamentalen Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie dar und wurde ausgiebig in experimentellen und theoretischen Arbeiten untersucht (für einen Überblick siehe Ref. [30–32]). Benz-

hydryl Kationen stellen hierbei die Schlüssel-Intermediate einer Reaktivitäts-Skala von organischen Substitutions-Reaktionen dar.[33–35]

Neueste zeitaufgelöste Experimente untersuchen die Dissoziationsreaktion zur Erzeugung der gewünschten Benzhydryl Kationen in Echtzeit. Ein Femtosekunden-Laserpuls initiiert hierbei den Bindungsbruch in DPMCl [36, 37], die konkurrierenden Reaktionskanäle der Homolyse und Heterolyse entstehen dann aus einem gemeinsamen angeregten Zustand (S_1). Der Bindungsbruch in DPMCl führt zur Ausbildung von Radikal-Paaren innerhalb von 345 fs sowie zur initialen Ausbildung von Kontakt-Ionenpaaren innerhalb von 833 fs [36, 38]. Solch ultraschnelle Reaktionszeiten deuten auf die Beteiligung von konischen Durchschneidungen hin, welche, bis jetzt, nicht charakterisiert wurden [30]. Die theoretische Beschreibung der Dissoziationsdynamik ist Teil dieser Arbeit (Abschnitt 5.1). Letztendlich reagiert das erzeugte elektrophile Benzhydryl Kation in einer folgenden Kombinationsreaktion mit einem Nukleophil und komplettiert so die gesamte lichtinduzierte S_N1 Reaktion.

Für Benzhydryl Kationen in Methanol wird eine gesamte Reaktionszeit beobachtet, welche kürzer ist als die Zeitskala von Diffusionsprozessen ist [39]. In dieser Arbeit werden on-the-fly first principles moleküldynamische (MD) Simulationen durchgeführt (für den theoretischen Hintergrund siehe Abschnitt 3.3), welche in einem Microsolvatations-Ansatz geeignet sind, die verschiedenen Prozesse der intramolekularen Relaxation, der initialen (*librational*) Solvatation, sowie die Bindungsbildung und nachfolgenden Protonen-Transfer zu beschreiben (Abschnitt 5.2). Der Ansatz wird durch die Bestimmung der Solvatations-Korrelationsfunktion $C_{Solv}(t)$ überprüft. Die mikroskopische Interpretation zusammen mit den abgeleiteten makroskopischen Observablen zeigt einen zu Grunde liegenden zweistufigen Mechanismus der Bindungsbildung, welcher aus der initialen Solvatation und Relaxation des vibronisch angeregten Benzhydryl Kations, gefolgt von der Bildung des gesättigten Ether-Produktes innerhalb von 4 ps besteht. Es wird ein Simulations-Protokoll zur Berechnung von zeitaufgelösten UV-VIS Signalen von intermediären Benzhydryl Kationen dargelegt, welches auf den Daten von on-the-fly MD Trajektorien beruht. Dies erlaubt den direkten Vergleich mit der messbaren Observable der Reaktion aus Femtosekunden-Absorptions-Experimenten. Die optische Signatur des Kations bei 430 nm scheint sich signifikant langsamer auszubilden als die entsprechende Zustandspopulation. Demzufolge kann der Anstieg des optischen Signals nur als obere Grenze der notwendigen Zeit zum Bindungsbruch interpretiert werden.

Teil I

**Optimale Photochemische
Energiekonversion**

Einführung:

Der steigende Bedarf an sauberen Energieformen stellt auf Grund der begrenzten natürlichen Ressourcen eines der bedeutendsten Probleme der heutigen Gesellschaft dar. Die angespannte Situation könnte durch die Verwendung regenerativer Energien verbessert werden, wobei die Nutzung der Sonneneinstrahlung in diesem Zusammenhang am Erfolg versprechendsten erscheint [4]. Die überwiegende Quelle an primärer Energie basiert auf Photosynthese, entweder regenerativ durch die Erzeugung von agrarwirtschaftlichen Produkten oder nicht-regenerativ durch die Ausbeutung fossiler Ressourcen. Die initialen Energiekonversions-Schritte wurden in experimentellen [40] und theoretischen Arbeiten [41–43] untersucht und haben die Reaktionsdynamik von bakteriellen Systemen [44] und höheren Pflanzen [45, 46] aufgedeckt. Hieraus entwickelten sich Ideen zur Optimierung von einzelnen Reaktionsschritten [47–52]. Artificielle Modellsysteme, welche die Funktion von Lichtsammel-Komplexen oder der Ladungsseparation nachbilden, wurden bereits synthetisiert [53–56]. Außerdem wurden Strategien umrissen, um eine effiziente Ladungsseparation, bei Minimierung von Aktivierungsbarrieren, zu gewährleisten [51].

Diese Arbeit hat zum Ziel, globale Optimierungs-Strategien für alle Ladungsseparations-Schritte in photosynthetischen Reaktions-Zentren (RC) zu entwickeln. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf bakteriellen RC, welche als natürliche Prototypen von photochemischen Energiewandlungssystemen angesehen werden können und nach einem langen (Milliarden Jahre) evolutionären Optimierungs-Prozess in der Lage sind, die Energie des absorbierten Sonnenlichts bei höchster Quantenausbeute in einen elektrochemischen Potentialgradienten zu überführen [47]. Der hier dargelegte Ansatz imitiert die Evolution der primären Photosynthese von bakteriellen RC durch Optimierung der Ladungsseparation mit evolutionären Algorithmen. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf der Entwicklung von Optimierungskriterien von photochemischer Energiekonversion innerhalb der systemeigenen Randbedingungen.

In Kapitel 1 werden zunächst die theoretischen Grundlagen, sowie die zur Optimierung verwendeten evolutionären Algorithmen beschrieben. Hierauf aufbauend wird in Kapitel 2 ein Modell des Elektronentransfers in bakteriellen RC entwickelt und der optimale Parameterbereich für ein artifizielles Energiewandlungssystem abgeleitet. In solchen photochemischen solaren Energiewandlungs-Einheiten können Analogien und Unterschiede zu Halbleiter-basierten Solarzellen identifiziert werden. Abschließend für Teil I dieser Arbeit wird eine gleichbedeutende Betrachtung der Hauptverlustkanäle in Halbleiter-basierten Systemen und photochemischen Reaktionszentren entwickelt und das theoretische Effizienzlimit beider Systeme verglichen.

1 Theorie

Die Optimierung von gekoppelten Elektronentransfer-Reaktionen in einem durch bakterielle Photosynthese inspirierten Modellsystem erfordert die Maximierung der Quantenausbeute Φ sowie die Minimierung von Rekombinationsprozessen als Verlustkanäle. In diesem Kapitel werden die Grundlagen der verwendeten, nicht-adiabatischen Elektronentransfer Theorie (Marcus Theorie) dargelegt. Darüberhinaus wird die Funktionsweise von evolutionären Optimierungsalgorithmen beschrieben sowie deren Verwendungsmöglichkeiten bei Fragestellungen zur solaren Energiekonversion erläutert.

1.1 Nicht-adiabatischer Elektronentransfer (Marcus Theorie)

Für Elektronentransfer (ET) Reaktionen zwischen einem angeregten Donor $D^* = i$ und einem Akzeptor $A = j$ kann die Rate γ_{ij} (als inverses der Lebensdauer τ_{ij}) nach Fermi's Goldener Regel (Gl. 1.1) berechnet werden

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{\tau_{ij}} = \frac{2\pi}{\hbar} FC_{ij} V_{ij}^2, \quad (1.1)$$

wobei FC_{ij} die Franck-Condon Faktoren und V_{ij} die elektronischen Kopplungs-Matrix-Elemente zwischen Donor i und Akzeptor j darstellen. In der nicht-adiabatischen ET Theorie (Grenzfall schwacher elektronischer Kopplungen) kann das multi-dimensionale Problem auf eine eindimensionale Reaktionskoordinate reduziert werden, entlang der die freie Energiedifferenz ΔG_{ij} (= Gibbs-Energiedifferenz) minimiert und die Aktivierungsenergie ΔG_{ij}^* eindeutig definiert wird (siehe Abb. 1.1, a). Dieser Zusammenhang wurde erstmals in den bahnbrechenden Arbeiten von R. A. Marcus herausgestellt [57, 58], der Zusammenhang zwischen freier Energie-Funktion und 1-D Reaktionskoordinate wurde von A. Warshel und W. W. Parson gezeigt [42, 59, 60].

Um ein Gleichgewicht zwischen benachbarten Zuständen sicherzustellen werden die Rückraten nach deren relativer energetischer Lage ΔG_{ij} mit dem jeweiligen Boltzmann-Faktor gewichtet.

$$\gamma_{ji} = \gamma_{ij} \exp\left(\frac{\Delta G_{ij}}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

1.1.1 Franck-Condon Faktoren $FC_{HT,ij}$ im Hochtemperatur-Limit

Werden die internen Donor- und Akzeptor- Freiheitsgrade als quantenmechanische harmonische Oszillatoren betrachtet, wogegen die Bewegung der Umgebung als klassisch

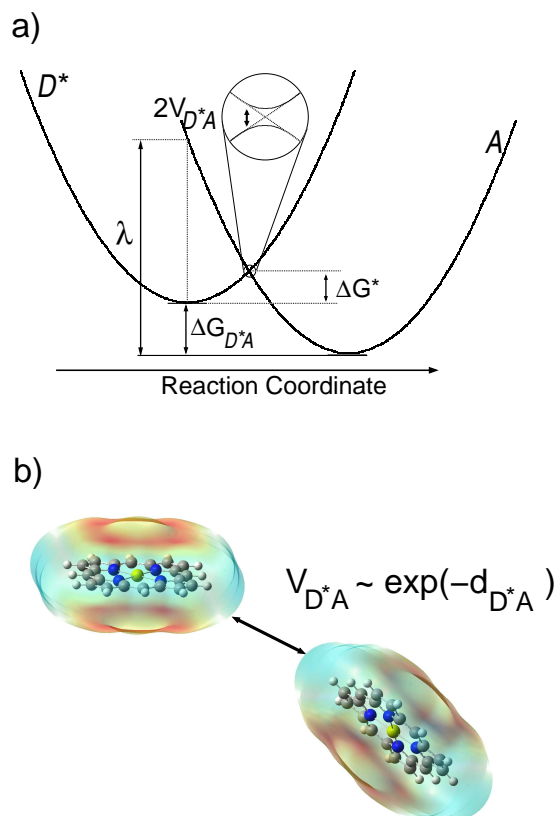


Abbildung 1.1: Franck-Condon Faktoren FC_{ij} und Kopplungs-Matrix-Elemente V_{ij} als entscheidende Größen der nicht-adiabatischen Elektronentransfer Theorie (Marcus Theorie).

angesehen wird, so können im Grenzfall hoher Temperaturen ($T=298\text{ K}$) die Franck-Condon Faktoren $FC_{HT,ij}$ nach der Marcus-Gleichung

$$FC_{HT,ij} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{ij}k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ij}^*}{k_B T}\right) \quad \text{mit} \quad \Delta G_{ij}^* = \frac{(\Delta G_{ij} + \lambda_{ij})^2}{4\lambda_{ij}} \quad (1.3)$$

berechnet werden [57, 58]. Der $FC_{HT,ij}$ Faktor des ET Prozess ist demnach vollständig durch die freie Energiedifferenz ΔG_{ij} und die Reorganisations-Energie λ_{ij} zwischen Donor $D^* = i$ und Akzeptor $A = j$ bestimmt, wobei λ_{ij} die interne Reorganisation λ_{in} sowie die Reorganisation der Umgebung λ_{out} beinhaltet ($\lambda_{ij} = \lambda_{in} + \lambda_{out}$). Hierbei werden verschiedene Regime des ET unterschieden: $\Delta G_{ij} < \lambda_{ij}$ stellt das *normale* Regime dar. Im Falle von $\Delta G_{ij} = \lambda_{ij}$ durchläuft die ET-Rate ein Maximum und die Reaktion ist *nicht-aktiviert*. Dieses *nicht-aktivierte* Regime konnte für die initialen ET-Schritte in bakteriellen RC experimentell belegt werden und setzt eine optimierte dielektrische Umgebung voraus [61]. Für weiter ansteigende freie Energien, also stark exotherme Reaktionen ($\Delta G_{ij} > \lambda_{ij}$), nimmt die Rate wieder ab, dieser Bereich wird als *inverses* Marcus Regime bezeichnet, welches erst Jahrzehnte nach dessen theoretischer Vorhersage experimentell verifiziert wurde [62].

Die Schwierigkeit in der experimentellen Bestätigung des *inversen* Marcus Regimes liegt bei bi-molekularen Reaktionen am Diffusions-Limit, der Ankopplung weiterer Moden eines (makro-)Moleküls an den ET Prozess (siehe Abb. 1.2), sowie auftretenden quanten-mechanischer Tunneleffekten. In diesen Fällen nimmt die ET Rate nicht wie vorhergesagt ab, zeigt also kein Arrhenius-Verhalten, sondern ein Sättigungsverhalten. Zur Berücksichtigung der Kopplung des ET-Prozesse an zusätzliche Moden wurde von

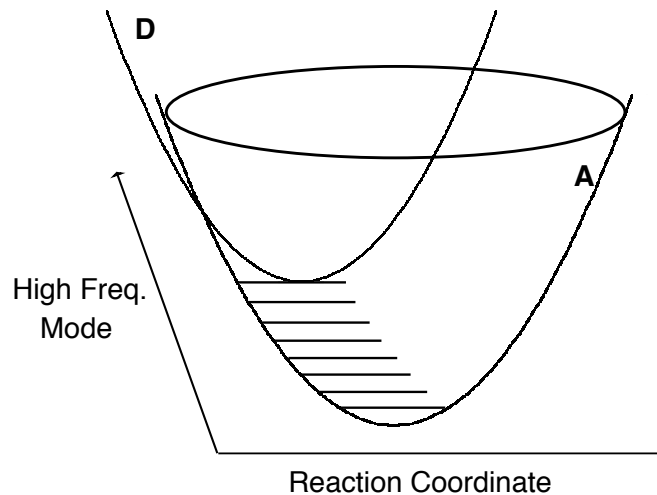


Abbildung 1.2: Ankopplung einer effektiven (hochfrequenten) Mode an den 1D-Elektronentransfer-Prozess.

Bixon und Jortner Multi-Moden-Fanck-Condon Faktoren $FC_{MM,ij}$ vorgestellt [63, 64],

welche das Quasi-Kontinuum vibronischer Moden in Makro-Molekülen (z.B. Proteinen) berücksichtigen. Diese lauten im Grenzfall hoher Temperaturen

$$FC_{MMHT,ij} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{i-1,i}k_B T}} \exp(-S_H) \sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{S_H^{n_i}}{n_i!} \exp(\Omega) \quad (1.4)$$

mit $\Omega = -\frac{(\Delta G_{i,0} + \lambda_{i-1,i} + n_i \hbar \omega_H)^2}{4\lambda_{i-1,i}k_B T}$.

In dieser Arbeit werden für Ladungsrekombinations-Reaktionen (γ_{i0}), welche stark exotherm ablaufen, durchweg Multi-Moden Franck-Condon Faktoren $FC_{MMHT,ij}$ (Gl. 1.4) verwendet. Die effektiven Quanten-Zahlen n_i werden durch die Stirling-Formel genähert. Die elektronisch-vibronische Kopplungsstärke S_H sowie die Frequenz der hochfrequenten Mode werden als globale Parameter für alle ET Reaktionen in polarer Umgebungen betrachtet ($S_H = 2, \omega_H = 1500 \text{cm}^{-1}$) [65].

Zur Berechnung der Reorganisations-Energie λ_{ij} in intermolekularen ET Reaktionen existieren verschiedene Modelle [66–68]. In den hier dargelegten Untersuchungen wird λ_{ij} für einen sphärisch eingebetteten Hohlraum gemäß

$$\lambda_{ij} = \lambda_{in} + \frac{e^2}{W} \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_i} \right) + \frac{e^2}{W} \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_j} \right) - \frac{e^2}{d_{ij}} \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2\varepsilon_i \varepsilon_j} \right) \quad (1.5)$$

berechnet [67, 68], wobei e die Elementar-Ladung und ε_0 die optische Dielektrizitätskonstante des externen Mediums (normalerweise als Quadrat des Brechungs-Index) darstellt. W beschreibt die räumliche Ausdehnung der Elektronen-Träger und d_{ij} den Durchmesser der Tunnelbarriere von Donor i zu Akzeptor j (siehe Abschnitt 1.1.2 und Abb. 1.3). Dieses Modell der Reorganisations-Energie λ_{ij} berücksichtigt verschiedene Werte der statischen Dielektrizitätskonstante ε_i an der Position des Elektronendonors und in der Umgebung des Elektronenakzeptors ε_j und somit die dielektrische Heterogenität der lokalen Umgebung. Die Reorganisations-Energie der Ladungsrekombinations-Reaktionen ($\lambda_{i0} \ll \Delta G_{i0}$) wird aus den Vorwärts-ET -Reaktionen genähert ($\lambda_{i0} = \lambda_{i-1,i}$).

1.1.2 Elektronische Kopplungs-Matrix-Elemente V_{ij}

Kopplungen zwischen benachbarten Zuständen berücksichtigen das exponentielle Abklingen der elektronischen Wellenfunktionen im Raum. Unter der Annahme einer maximalen Kopplungsstärke beim Van-der-Waals Kontakt der Chromophore hängt das elektronische Kopplungs-Matrix-Element V_{ij} exponentiell vom Dämpfungsparameter β und dem Tunnelabstand d_{ij} ab [47]:

$$V_{ij} = V_0 \cdot \exp(-\beta d_{ij}) \quad (1.6)$$

Hierbei wird für ET-Reaktionen zwischen benachbarten Zuständen ausschließlich *nearest-neighbor-coupling* berücksichtigt.

Für Ladungsrekombinations-Reaktionen, welche konzertiert durch mehrere Tunnelbarrieren ablaufen, wird für die elektronischen Kopplungs-Matrix-Elemente V_{i0} ein erweitertes *super-exchange* (= SE) Modell eines Donor-Brücke-Akzeptor (D-B-A) Systems verwendet (siehe Abb. 1.3). Hierbei werden Beiträge bis zu Störungstheorie zwei-

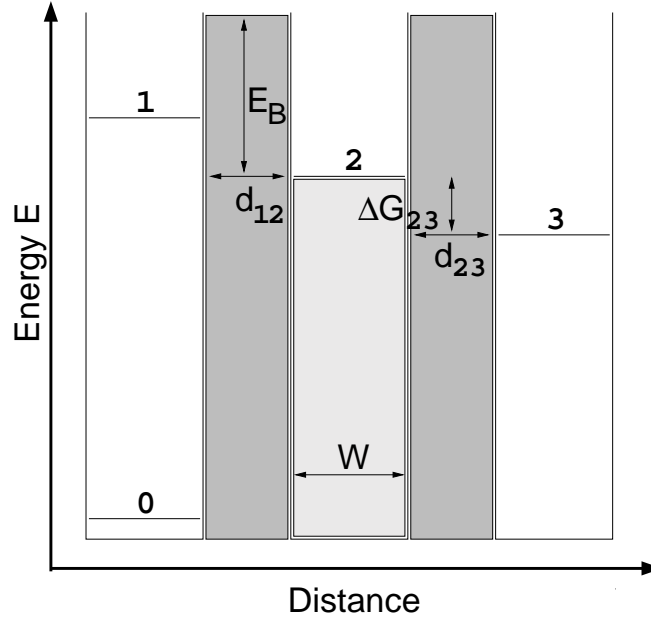


Abbildung 1.3: Tunnel-Barrieren im erweiterten Super-Exchange Modell der Ladungsrekombination

ter Ordnung in der Wellenfunktion berücksichtigt:

$$V_{i0} = V^{(0)} + V^{(1)} + V^{(2)} \quad (1.7)$$

Der Überlapp nullter Ordnung $V^{(0)}$ beinhaltet nur Beiträge von benachbarten Zuständen (*nearest-neighbor-coupling*). Die räumliche Ausdehnung W und Bindungsenergie E_B des transferierten Elektrons im Chromophor wird explizit berücksichtigt und führt zu einer Korrektur des Dämpfungsparameters β

$$V_{i0}^{(0)} = \prod_{j=0}^{i-1} V_{ij} \cdot \exp((i-2)\beta_W W) \quad (1.8)$$

mit $\beta_W = \beta \cdot \sqrt{\frac{\Delta G_{ij}}{E_B + \Delta G_{ij}}}$.

Die Entwicklung des Überlapps der Wellenfunktion in Störungstheorie erster Ordnung liefert die bekannte SE-Kopplung $V_{i0}^{(1)} = V_{i0}^{(SE)}$, welche den ET bei schwacher direkter

Kopplung über virtuelle elektronische Zustände und grössere Abstände vermittelt [43] (siehe Abb. 1.3, $3 \rightarrow 0$).

$$V_{i0}^{(1)} = V_{i0}^{(SE)} = \sum_{j \neq 0, j \neq i} V_{j0}^{(0)} \frac{V_{ij}}{\Delta G_{ij}} \quad (1.9)$$

Die Herleitung des SE-Matrix Elements ist nur gültig für nicht-entartete Zustände ($\Delta G_{ij} > 0$).

Werden mehr als drei Zustände in die Entwicklung des Überlapps der Wellenfunktion mit einbezogen, so ist eine Entwicklung in Störungstheorie zweiter Ordnung möglich. Das entsprechende Kopplungs-Matrix-Elemente $V_{i0}^{(2)}$ lautet:

$$V_{i0}^{(2)} = V_{i0}^{(ExSE)} = \sum_{j \neq 0, j \neq i} V_{j0}^{(0)} \left(\sum_{j \neq k, i \neq k} \frac{V_{ik} \cdot V_{kj}}{\Delta G_{ij} \cdot \Delta G_{ik}} - \frac{V_{ij} \cdot V_0}{\Delta G_{ij}^2} \right) \quad (1.10)$$

In die *extended super-exchange* (= ExSE) Kopplung $V_{i0}^{(ExSE)}$ geht die energetische Lage aller Zustände ein ($\Delta G_{ij}, \Delta G_{ik}$), welche bei der Ladungsrekombination zwischen Zustand i und dem Grundzustand des anfänglichen Elektronendonors 0 liegen, die Kationen-Relaxation des Elektronendonors 0 wird vernachlässigt.

1.2 Optimierungs-Algorithmen: evolutionäre Optimierung

Mit den im vorherigen Abschnitt dargelegten Gleichungen zur Berechnung von ET-Raten kann ein Raten-Gleichungssystem für m gekoppelte Chromophore in einem beliebigen D-B-A-Modell aufgestellt werden.

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{j \neq i}^m (\gamma_{ij} N_j - \gamma_{ji} N_i) \quad (1.11)$$

In diesem Master-Gleichungs-Ansatz gilt es nun die optimale Lösung für die Zeitentwicklung der Populationswahrscheinlichkeit der Differential-Gleichungen erster Ordnung zu ermitteln, also die Quantenausbeute Φ zu maximieren sowie die Ladungsrekombination zu minimieren. Die Berechnung der Zeitentwicklung der Raten-Matrix erfolgt durch Diagonalisierung der unter Umständen nicht-hermit'schen Matrix für gegebene Anfangsbedingungen.

Die freien Variablen der ET-Raten sind die Tunnelabstände d_{ij} , die freien Energiedifferenzen ΔG_{ij} der Ladungsträger, sowie die jeweiligen Reorganisations-Energien λ_{ij} . Optimale Lösungen werden durch evolutionäre Optimierungs-Algorithmen erhalten, in Anlehnung an die Darwinistische Optimierung der Natur in natürlichen photosynthetischen Energiewandlungssystemen (photosynthetische Bakterien, Algen, Pflanzen).

1.2.1 Single-objective Optimierung: CMA-ES

Die Optimierung der Quantenausbeute Φ für einen gegebenen Parameter-Satz stellt ein *single-objective* (= Ziel) Optimierungs-Problem dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Master-Gleichungen des Energiewandlungs-Modells im *covariance matrix adaptation evolution strategy* (CMA-ES) [69] Formalismus implementiert und optimiert. Der CMA-ES-Optimierungsalgorithmus ist geeignet, um das globale Minimum einer Funktion zu lokalisieren und somit die Konvergenz der Lösung in lokalen Minima zu vermeiden, ohne eine vorherige Kenntnis der genauen Funktionstopologie vorauszusetzen [70]. Ein weiterer Vorteil des Algorithmus ist die Verwendung kleiner Populations-Größen im Vergleich zu herkömmlichen evolutionären Algorithmen (z.B. genetische Algorithmen) und somit die reduzierte CPU-Rechenzeit. Der Algorithmus akkumu-

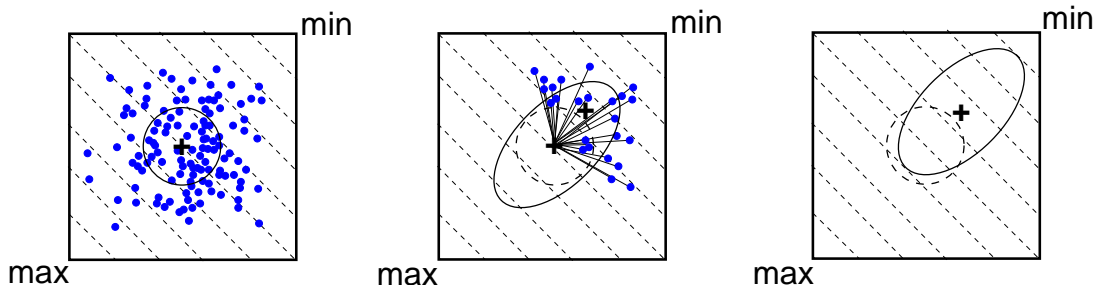


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung einer CMA-ES Optimierung [70]: Die erzeugte Population der Individuen (blau) ist normalverteilt um den Mittelwert $+$ und wird durch die Standardabweichung charakterisiert (Kreis, links). Der optimale Funktionswert befindet sich in der rechten oberen Ecke. Durch elitistische Gewichtung der Fitness aller Individuen werden die besten Individuen erhalten (mitte). Durch Auswertung der Kovarianzmatrix wird die Schrittweite in der Suchrichtung dynamisch eingestellt (Ellipse, rechts), was zu optimaler Konvergenz führt.

liert Korrelationen zwischen verschiedenen Lösungen durch das Aktualisieren der Kovarianzmatrix aufeinander folgender Generationen. Dies ist gleichbedeutend mit der numerischen Approximation der Hesse-Matrix für das Problem (für die schematische Funktionsweise siehe Abb. 1.4), setzt jedoch nicht die Existenz von Gradienten, wie z.B. in quasi-Newton-Verfahren voraus. Die optimierten Werte der freien Variablen (z.B. Tunnelabstände d_{ij} und freie Energiedifferenz ΔG_{ij}), sowie die Lebenszeiten τ_{ij} der Zustände (siehe Gl. 1.1) können mit experimentellen Werten von modellierten Energiewandlungssystemen (z.B. bakteriellen Reaktionszentren) verglichen werden. Im CMA-ES-Algorithmus wird der Suchraum der Variablen nicht begrenzt, so dass die optimierten Ergebnisse als Referenz *multi-objective* Optimierungen dienen, welche dann in einem definierten Suchraum durchgeführt werden.

1.2.2 Multi-Objective Optimierung: NSGA-II

Herkömmliche genetische Algorithmen (GA) dienen wie der CMA-ES Algorithmus der Optimierung eines Objective (= Ziel, z.B. Quantenausbeute Φ). Im folgenden wird die Optimierungsstrategie durch einen GA kurz umrissen (für eine umfassendere Übersicht zu GA siehe z.B. Ref. [71]), sowie der Unterschied zur Optimierung von mehreren Objectives mit dem *non-dominated sorting genetic algorithm II* (NSGA-II) [72] dargelegt.

Zur Optimierung durch einen GA werden zunächst die Variablen in Chromosomen codiert und eine Anfangspopulation von Individuen erzeugt. Mit diesem *guess* werden für die gesamte Population die Funktionswerte berechnet und jedem Individuum ein Gütewert zugeordnet (Fitness). Die Erzeugung einer neuen Generation von Individuen erfolgt durch die genetischen Operatoren crossing over (= Recombination des Chromosomen-Satzes) und Mutation. Dieses Verfahren wird bis zur Konvergenz wiederholt.

Optimierungen jenseits eines einzigen Objective erlauben es, einen tolerierten Parameterbereich der optimalen Lösung zu sondieren oder zwei gegenläufige Optimierungskriterien gleichzeitig zu approximieren (siehe Abb. 1.5). Im *multi-objective* Formalis-

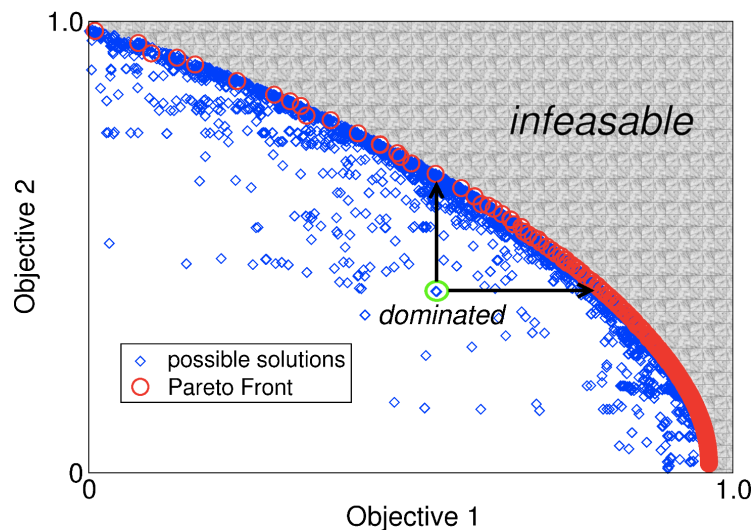


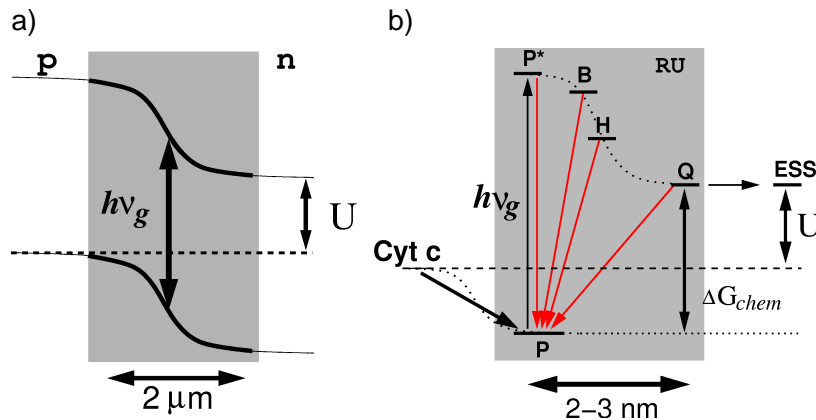
Abbildung 1.5: Schematische Darstellung einer *multi-objective* Optimierung. Die konvergierte Population stellt eine Pareto-Front (rot) dar.

mus wird jeder Lösung ein Objective-Vektor zugeordnet, dessen Dimensionalität durch die Anzahl der Objectives gegeben ist. Die Entscheidung, welche Lösung eine andere dominiert, ist komplexer als in konventionellen GA's und wird durch den *sorting*-Operator getroffen. Hierbei spielt das Konzept der *Pareto*-Dominanz eine entscheidende Rolle. Ein Objective-Vektor beherrscht alle anderen Vektoren, wenn mindestens eine Komponente überlegen und keine der anderen Komponenten unterlegen ist. Solche Lösungen werden als *nicht-dominiert* bezeichnet (siehe Abb. 1.5, rote Lösungen). Die-

se *nicht-dominierten* Lösungen bilden einen Satz verschiedener Objective-Vektoren, der als Pareto-Front bezeichnet wird. Diese stellen die wechselseitige Abhängigkeit der verschiedenen Objectives dar. Im Rahmen dieser Arbeit wird der *non-dominated sorting multi-objective genetic algorithm* (NSGA-II) [72] verwendet, welcher als elitistischer Algorithmus in aufeinanderfolgenden Generationen den momentan besten Objective-Vektor-Satz nicht verwirft. Ein typisches Beispiel für eine *multi-objective*-Problemstellung stellt die Minimierung von Zeit und Benzin-Verbrauch dar, wenn die Reisegeschwindigkeit vom Verbrauch abhängt. In Quantenkontroll-Experimenten wurden *multi-objective* GA's bereits zur simultanen Maximierung der zweiten Harmonischen (SHG) und Fluoreszenz-Quantenausbeute verwendet [73]. Die erfolgreiche Verwendung in theoretischen Arbeiten zur Quanteninformations-Verarbeitung wurde demonstriert [74].

1.2.3 Solare Energiewandlung als Optimierungsproblem

Die Anforderungen an ein optimales solares Energiewandlungssystem sind die bestmögliche Abdeckung des spektral breiten Sonnen-Spektrums, eine effiziente Ladungsseparation mit hoher Quantenausbeute Φ und die Speicherung der erzeugten Ladungsträger bei hohem chemischen oder elektrischem Potential. Das allgemeine Design jeder solaren Energiewandlungs-Einheit kann am Beispiel einer Halbleiter-basierten Solarzelle verdeutlicht werden (siehe Schema 1.1, a): Licht der Photonen-Energie $h\nu$ überhalb der Bandlücke E_g ($h\nu > E_g = h\nu_g$) wird in der Sperrschicht einer p-n-junction absorbiert und erzeugt ein Elektronen-Loch-Paar. Die Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens werden in der Sperrschicht separiert und den jeweiligen externen Kontakten zugeführt. Die kontinuierliche Beleuchtung führt zu einem Photostrom I , welcher bei einer verfügbaren Spannung U verwendet werden kann. Die elektrische Leistung $P = U \cdot I$ steht zum Speichern, z.B. in einer elektrochemischen Batterie, oder zum direkten Verbrauch zur Verfügung.



Schema 1.1: Vergleich des Aufbaus von Halbleiter-basierten Solarzellen (a) und Photochemischen Zellen (b).

Solare Energiekonversion in bakterieller und artifizierter Photosynthese enthält die gleichen grundlegenden Elemente wie sie in *single-junction* Photovoltaik zu finden sind (siehe Schema 1.1, b). Die Lichtabsorption im Reaktionszentrum oder von Chromophoren führt zur Besetzung eines elektronisch angeregten Zustands, gefolgt von Ladungstrennung und -Transfer entlang einer molekularen Kette mit adäquaten Redoxpotentialen. Diese Ladungsträger erzeugen in biologischen Systemen einen Konzentrationsgradienten quer durch eine isolierende Membran. Dieser elektrochemische Gradient dient zur Erzeugung energiereicher Verbindungen.

In (artifizierten) molekularen Energiewandlungssystemen erfolgt die Ladungsseparation auf der Nanometer-Skala und folglich ist direkte Ladungsrekombination unvermeidbar. Diese muss durch (ultra-) schnelle Ladungsseparation umgangen werden, somit werden angepasste freie Energiedifferenzen ΔG_{ij} und Tunnelabstände d_{ij} benötigt, um hohe Quantenausbeuten Φ entlang der ET-Kaskade zu gewährleisten. Die optimale Konfiguration der Chromophore kann durch evolutionäre Optimierungsalgorithmen (z.B. CMA-ES) ermittelt werden (siehe Abschnitt 2.1).

Die Stabilität, also der tolerierbare Parameterraum für hohe Quantenausbeuten Φ , der optimierten Lösung kann durch *multi-objective* Optimierungen überprüft werden. Hierfür eignet sich z.B. die Aktivierungsenergie ΔG_{ij}^* (siehe Gl. 1.3) als weiteres, konkurrierendes Objective, welches Störungen in der optimalen (nicht-aktivierten) ET-Kaskade hervorruft. Die konvergierte *multi-objective* Optimierung für n ET-Schritte liefert eine $(n + 1)$ -dimensionale Pareto-Front, welche die maximale Quantenausbeute Φ für spezifische Aktivierungsenergien ΔG_{ij}^* offenlegt (siehe Abschnitt 2.2).

Ein optimiertes solares Energiewandlungs-System muss zusätzlich zur hohen Quantenausbeute Φ der Ladungstrennung zusätzlich eine hohe Energie-Effizienz η aufweisen, welche als Verhältniss aus eingestrahelter und abgegebener Leistung (P_{inc}/P_{out}) definiert ist. Da nur Photonen der Energie $h\nu > h\nu_g$ in der photochemischen Zelle konvertiert werden können, ermöglichen *multi-objective* Optimierungen das Auffinden der optimalen Bandlücke bei gleichzeitiger Optimierung der abgegebenen Leistung P_{out} . Für die Implementierung der verschiedenen Objectives siehe Abschnitt 2.3.

2 Optimaler Elektronentransfer in solaren Energiewandlungssystemen

In diesem Kapitel wird die Simulation und Optimierung der initialen Ladungsseparations-Schritte in solaren Energiewandlungssystemen diskutiert. Die Zeitskala erstreckt sich hierbei von Pikosekunden (ps) hin zu hunderten von Nanosekunden (ns). Während der ersten Transferschritte muss die direkte Ladungsrekombination zwischen Radikalpaar-Zuständen verhindert werden. Zusätzlich muss die Energiedissipation minimiert werden, um hohe Energieeffizienz des Energiewandlungssystems zu gewährleisten. Ausgehend von bakteriellen Reaktionszentren werden Design-Kriterien für künstliche photochemische Einheiten entwickelt. Hierauf aufbauend wird das Effizienzlimit eines photochemischen solaren Energiewandlungssystems im *detailed balance* Limit abgeleitet und ein Vergleich zu Halbleiter-basierten Solarzellen gegeben.

2.1 Elektronentransfer in bakteriellen Reaktionszentren

Bakterielle Reaktionszentren (RC) sind natürliche Energiewandlungssysteme, welche nach einem evolutionären Optimierungs-Prozess über Milliarden von Jahren in der Lage sind, die Energie des absorbierten Sonnenlichts bei höchster Quantenausbeute in einen elektrochemischen Potentialgradienten zu überführen [47]. Der hier dargelegte Ansatz imitiert die Evolution der primären Photosynthese von bakteriellen RC durch Optimierung der Ladungsseparation mit evolutionären Algorithmen.

2.1.1 Modell des Elektronentransfers in bakteriellen Reaktionszentren

Die ET-Prozesse im entwickelten *coarse-grained*-Modell werden durch eine Konfiguration von Elektronen-Trägern vermittelt, die sich am Aufbau von bakteriellen RC orientiert (siehe Abb. 2.1). Im natürlichen RC besitzen die Elektronen-Träger delokalisierte π -Systeme und sind in einer isolierenden Umgebung (Protein) eingebettet (siehe Abb. 2.1, a). Die aktive Größe des Proteins ist durch die Länge L der Ladungsseparation gegeben und ist in der Größenordnung einer typischen Bilipid-Membran (2-3 nm). Der ET wird durch optische Anregung eines Chromophores (P) initiiert, gefolgt von Ladungsseparation und Transfer durch die Molekül-Kette (siehe Abb. 2.1, b).

Im Modell werden n Chromophore (= Elektronen-Träger) durch ein Energie-Niveau eines delokalisierten π -Zustandes dargestellt (siehe Abb. 2.1, c). Diese Energie-Niveaus sind durch Vor- und Rück-ET-Raten verbunden ($\gamma_{ij}; \gamma_{ji}$), sowie zum anfänglichen Elektronendonator 0 durch die Rate γ_{i0} der Ladungsrekombination. Die Beschreibung der

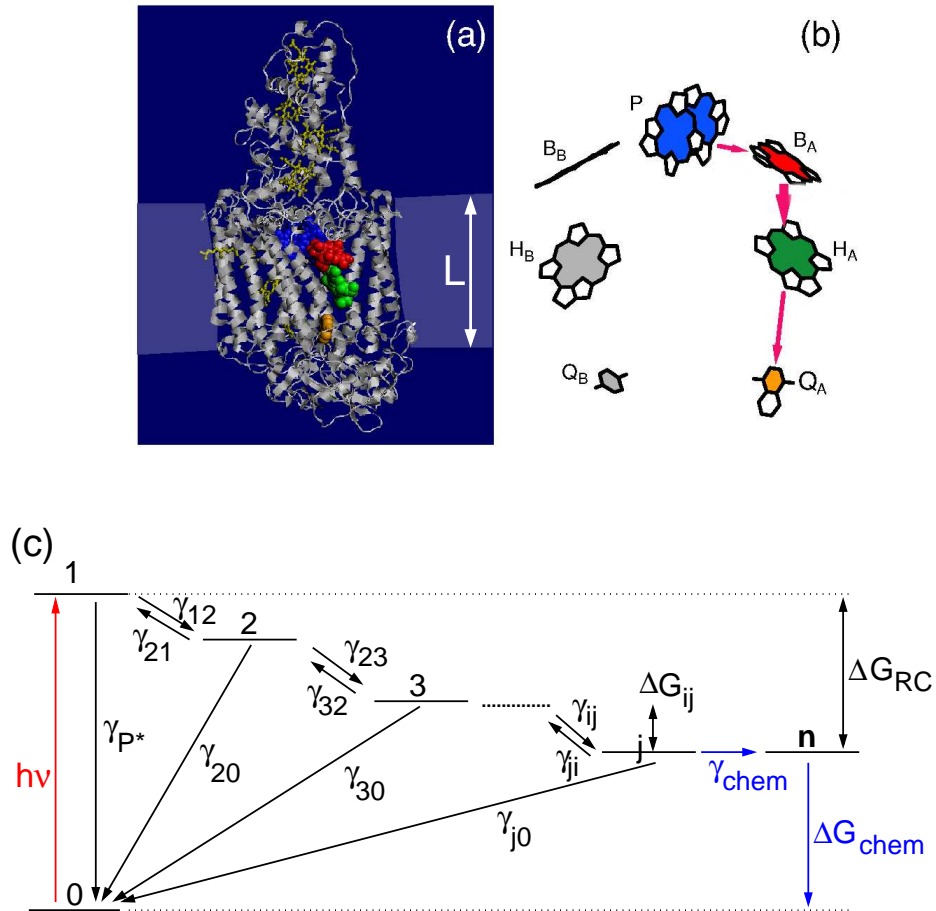


Abbildung 2.1: Struktur des trans-Membranproteins [75] (a), Elektronen-Transfer-Kaskade der redox-aktiven Chromophore (b) und Modell des Raten-Gleichungssystems im bakteriellen RC (c)

Transfer-Raten durch nicht-adiabatische ET (Marcus) Theorie [57, 58] ist bei Raumtemperatur durch experimentelle Ergebnisse gerechtfertigt [60, 76] (für die Beschreibung der ET-Raten siehe Abschnitt 1.1). Wie in bakteriellen RC [60, 77–79] werden zunächst nicht-aktivierte ET-Reaktionen angenommen ($\Delta G_{ij} = \lambda_{ij}$).

In natürlichen RC können die ET-Raten wie folgt zugeordnet werden: die Rate γ_{12} ¹ beschreibt den ET im aktiven Zweig vom Special Pair *P*, als initialer Elektronendonator, zum benachbarten Bacteriochlorophyll *B_A*. Die Rate γ_{23} entspricht dem Ladungstransfer von *B_A* zum Bacteriopheophytin *H_A* und γ_{34} ist dem Transfer von *H_A* zum

¹Zur besseren Lesbarkeit wird die Vorwärts-Notation und nicht Einstein-Notation verwendet, die Rate γ_{12} beschreibt also den Transfer 1→2.

Quinon Q_A zugeordnet (siehe Abb. 2.1,b). Während des Ladungsseparations-Prozesses werden n intermediäre Radikalpaar-Zustände gebildet und ein Energiebetrag ΔG_{RC} dissipiert. Die Reaktion ist beendet, wenn ein Radikal-Ionen-Paar gebildet ist, dessen Ladungen über die gesamte Länge L getrennt sind. Die Energie wird stabilisiert, wenn mindestens eines der Radikale durch sekundären Ladungstransfer durch externe Kontakte neutralisiert wird. Hierfür wird eine irreversible, abschliessende Rate γ_{chem} definiert, welche im RC der Neutralisierung durch Cytochrome entspricht [49]. Die Effizienz des Ladungsseparations-Prozesses ist durch die Quantenausbeute Φ und die dissipierte Energie ΔG_{RC} definiert. Das gesamte gekoppelte Gleichungs-System aller ET-Prozesse wird als Ratenmatrix (siehe Abschnitt 1.2, Gl. 1.11) implementiert und die Quantenausbeute Φ als Funktion der freien Variablen d_{ij} und ΔG_{ij} unter Verwendung des CMA-ES-Algorithmus [69] optimiert.

Die bakterielle Photosynthese arbeitet bei charakteristischen Parametern, welche durch die ökologische Nische sowie die physikalischen Anforderungen gegeben sind. Hierzu gehören die kleinst mögliche absorbierbare Photonenenergie $h\nu_g$, die intrinsische Lebensdauer des angeregten Zustands $\tau_{P^*} = 1/\gamma_{P^*}$ des primären Elektronendonors P , die abschliessende Rate γ_{chem} der reduktiven Neutralisierung des Radikal-Kations P^+ durch Cytochrom c , sowie die Nutzenergie $\Delta G_{chem} = \Delta G_{h\nu_g} - \Delta G_{RC}$ welche für die Dunkelreaktion zur Verfügung steht (siehe Tabelle 2.1).

Die globalen Parameter zur Charakterisierung der ET-Raten (Gl. 1.3 - 1.10) umfassen in Bezug auf die elektronischen Kopplungen V_{ij} die maximale Kopplung V_0 bei Van-der-Waals Kontakt, den Dämpfungsparameter β sowie den Chromophorendurchmesser W . Die $FC_{HT,ij}$ sind vollständig durch die Frequenz der hochfrequenten Mode ω_H , die elektronisch-vibronische Kopplungsstärke S_H sowie die intramolekulare Reorganisationsenergie λ_{in} beschrieben.

Die Parameter der verwendeten evolutionären Algorithmen (Populationsgrösse, Mutationswahrscheinlichkeit u.a.) sind im Anhang dargestellt (Tab. A.1)

2.1.2 Optimierter Elektronentransfer in bakteriellen Reaktionszentren

Die Modell-Parameter sind auf die Organismen *Blastochloris viridis* (*B. viridis*) und *Rhodobacter sphaeroides* (*Rb. sphaeroides*) mit $n = 5$ Elektronen-Trägern angepasst (Special Pair P^* - 1, Bacteriochlorophyll B_A - 2, Bacteriopheophytin H_A - 3, Quinon Q_A - 4 und Cytochrom c als sekundärer Elektron-Donor - 5). Die Ergebnisse der CMA-ES-Optimierung sind in Tabelle 2.1 und Abb. 2.2 dargestellt. Hierbei werden Quantenausbeuten Φ von 95 % (*B. viridis*) und 98 % (*Rb. sphaeroides*) in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erreicht [91, 92]. Eine ebenso gute Übereinstimmung wird für die schnellen ET Lebenszeiten gefunden. Wie in der Natur ist der zweite ET-Schritt in beiden Arten von RC der schnellste (ca. 0.7 ps) und eine Konsequenz der angepassten und kürzeren Tunnel-Abstände d_{ij} sowie optimaler Energiegradienten ΔG_{ij} . Der dritte Schritt ist der langsamste, der theoretische Wert ist um den Faktor 3-4 schneller als im Experiment beobachtet. Durch *multi-objective* Simulationen kann jedoch gezeigt werden, dass die Quantenausbeuten Φ nicht sensitiv auf Variationen in

Tabelle 2.1: CMA-ES optimierte Quantenausbeute Φ

* Daten aus Tieftemperatur-Experimenten, keine verlässlichen Daten verfügbar bei Raumtemperatur.

** Summe der ersten beiden Elektronentransfer-Schritte -160meV [47].

*** berechnet aus $\Delta G_{23} = \Delta G_{13} - \Delta G_{12} = -160 \text{ meV} - (-56 \text{ meV})$ [47, 80].

† die minimalen inter-Chromophor Abstände geben nicht direkt die Tunnelabstände wieder (d_{ij} = Abstände zwischen π - Systemen benachbarter Chromophore). Die minimalen inter-Chromophor Abstände sind den Kristallstrukturen von *B. viridis* [75] und *Rb. sphaeroides* [81] entnommen.

‡ V_0 wird gemäß Gl. 1.1-1.3 berechnet; Für den ersten ET-Schritt wird ein Tunnelabstand von $d_{12} = 3.33 \text{ \AA}$, $\Delta G_{12} = -223 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx -250 \text{ meV}$ [43]), $\lambda_{12} = 800 \text{ cm}^{-1}$ [82] und $\tau_{12} = 3 \text{ ps}$ [82] angenommen.

	<i>B. viridis</i>		<i>Rb. sphaeroides</i>		reference
	simulation	observation	simulation	observation	
model parameters					
$\tau_{chem} = 1/\gamma_{chem}$ [ns]		190		1000	[49, 83]
$\Delta G_{h\nu}$ [eV]	1.30	(957 nm)	1.44	(861 nm)	[84, 85]
ΔG_{chem} [eV]		-0.88		-0.70	[86, 87]
$\tau_{P^*} = 1/\gamma_{P^*}$ [ps]		80 *		190 *	[50, 88]
global parameters					
β [Å]			0.7		[47, 89, 90]
V_0 [cm ⁻¹]			457.0 ‡		[43, 82]
S_H			2		[65]
ω_H [cm ⁻¹]			1500		[65]
free parameters					
quantum yield Φ	0.95	0.97	0.98	0.98	[91, 92]
<i>energies</i>					
ΔG_{12} [meV]	-2	—	-2	-56	[80]
ΔG_{23} [meV]	-158	-160 **	-178	-104 ***	[47]
ΔG_{34} [meV]	-253	-280	-519	-490	[86, 87]
<i>distances</i>					
d_{12} [Å]	4.47	3.58 †	4.65	3.66 †	[75, 81]
d_{23} [Å]	2.34	3.83 †	2.43	3.75 †	[75, 81]
d_{34} [Å]	5.36	6.46 †	5.46	6.91 †	[75, 81]
<i>time constants</i>					
$\tau_{12} = 1/\gamma_{12}$ [ps]	1.65	2.2	1.90	2.3	[44, 50]
$\tau_{23} = 1/\gamma_{23}$ [ps]	0.61	0.65	0.74	0.9	[44, 50]
$\tau_{34} = 1/\gamma_{34}$ [ps]	53.1	220	88.2	220	[44, 50]

diesem ET Schritt reagiert (die entsprechende Pareto-Front ist Abb. A.1 und Ref. [93] dargestellt).

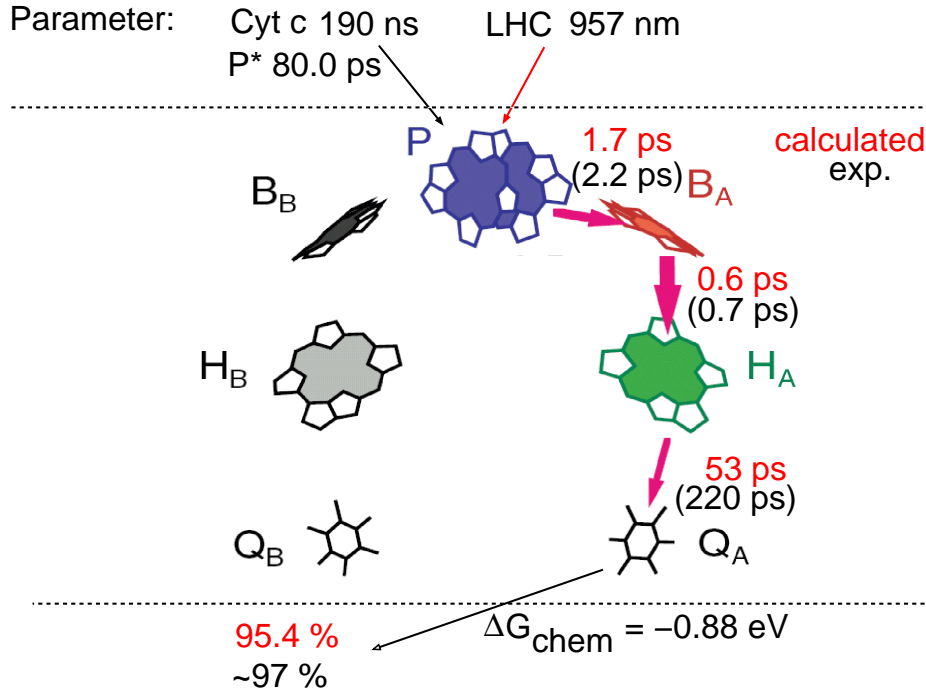


Abbildung 2.2: Vergleich der optimierten berechneten Lebenszeiten $\tau_{ij} = 1/\gamma_{ij}$ (rot) sowie der experimentell beobachteten Lebensdauern (schwarz) [44, 50]; Parameter-Regime: *B. viridis*.

Einen kritischen Einfluss auf die Quantenausbeuten Φ hat jedoch die Anzahl der Redox-Zentren n . Eine Verminderung auf $n = 4$ verringert Φ um mehr als 17 % ($\Phi = 80 \%$). Ein zusätzliches Chromophor ($n = 6$) erhöht Φ geringfügig um $\approx 1\%$. Die Anzahl von fünf Redox-Zentren genügt jedoch vollkommen um Φ nahe 100 % im Parameterregime der natürlichen RC aufrecht zu erhalten.

In Abb. 2.3 ist die Optimierungs-Historie des besten Individuums im Parameterregime von *B. viridis* (siehe Tabelle 2.1) dargestellt. Die ideale Lösung von $\Phi = 95.4\%$ wird asymptotisch während der Generationen 24-100 erreicht. Aus der Optimierungs-Historie wird deutlich, dass $\Phi = 80\%$ für mehrere Konfigurationen der Chromophore erreichbar ist. Hierfür muss hauptsächlich eine genügend grosse räumliche Trennung des initialen Elektronendonors und der darauf folgenden Akzeptoren gewährleistet sein (siehe Abb. 2.3, Generation 1-17). Andererseits nimmt Φ ab, wenn die Summe aller Tunnel-Abstände einen Grenzwert überschreitet (Abb. 2.3, Generation 18). Die Steigerung von Φ auf 91 % wird durch schnelle Ladungsseparation im ersten und zweiten Transfer-Schritt erreicht, zusammen mit der Optimierung des dritten Schrittes hin zu grösseren Abständen (Abb. 2.3, Generation 19-23). Diese Strategie liefert langsame

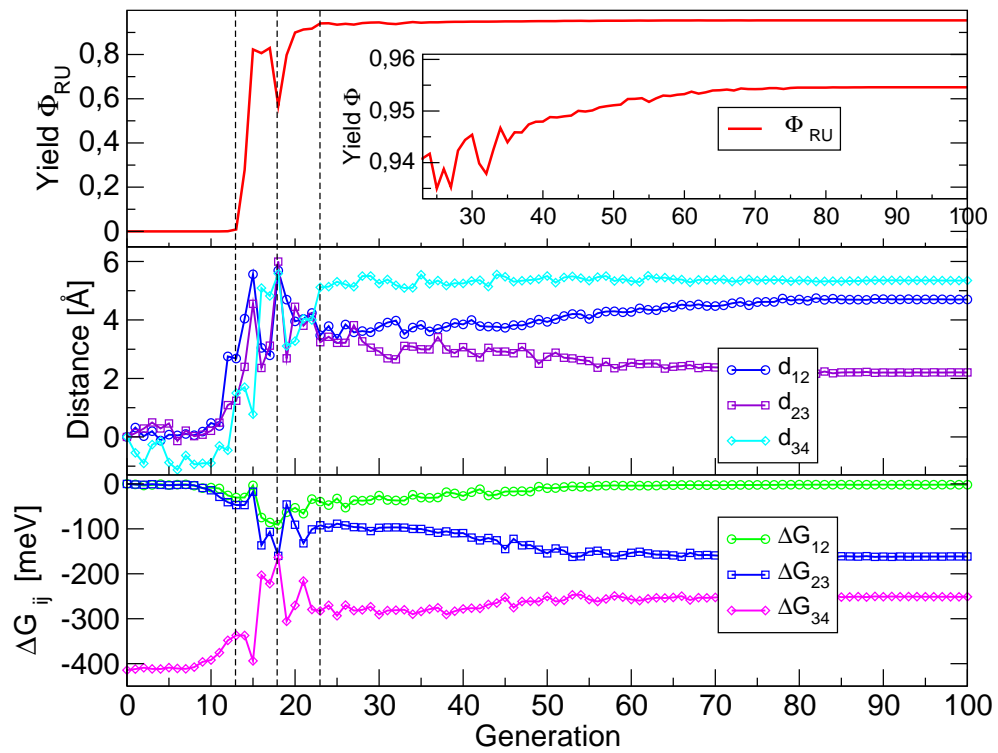


Abbildung 2.3: Optimierungsstrategie des CMA-ES - Algorithmus.

Rückreaktionen, erlaubt aber die schnelle, initiale Ladungsseparation, um vor allem die anfängliche Ladungsrekombination zu vermeiden (γ_{P^*} und γ_{20}).

2.2 Künstliche Energiewandlung: Anforderungen an artifizielle Systeme

Bei Optimierung der Quantenausbeute Φ wurde, wie in der bakteriellen Photosynthese, ein schnellerer sekundärer ET Schritt auf der sub-ps Zeitskala ermittelt (siehe Tabelle 2.1 und Abb. 2.2). Störungen dieses optimalen Szenarios, z. B. durch Mutationen im natürlichen RC oder begrenzte technische Möglichkeiten, können durch *multi-objective* Optimierungen (NSGA-II [72]) simuliert, sowie der tolerierte Parameterraum erkundet werden. Hiefür werden die Transferlebenszeiten τ_{12} und τ_{23} als zusätzliche Objectives definiert. Die erhaltene 3D-Pareto-Front für optimale Quantenausbeute Φ ist in Abb. 2.4 dargestellt (Modell-Parameter: *B. viridis*, siehe Tabelle 2.1; die Parameter des NSGA-II Algorithmus sind in Tabelle A.1 angegeben).

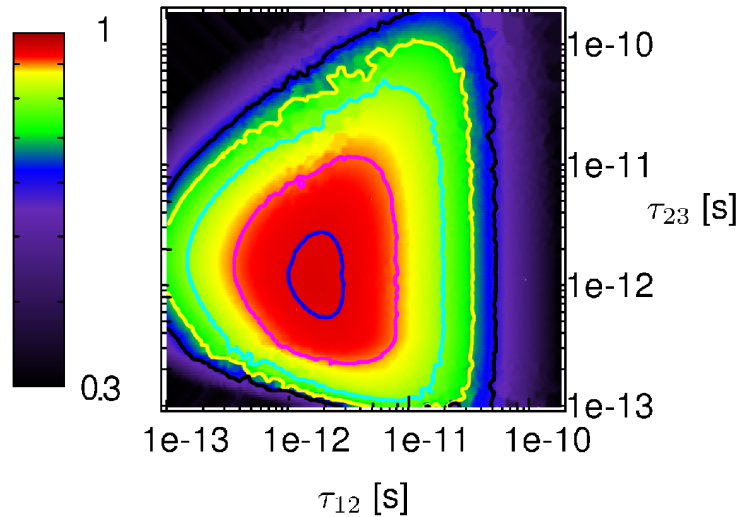


Abbildung 2.4: Zusammenhang zwischen Elektronentransfer-Raten $k_{ij} = 1/\tau_{ij}$ und Quantenausbeute Φ .

Hohe Quantenausbeuten $\Phi \approx 94.5\%$ können für Lebenszeiten τ_{12} im Bereich von 0.9-3 ps und für τ_{23} im Bereich von 0.5-2.5 ps erreicht werden. Die maximale Quantenausbeute liegt in einem Bereich unterhalb der Diagonalen der Pareto-Front, was implizit bedeutet, dass die besten Lösungen einen schnelleren zweiten ET Schritt beinhalten. Die Form der 3D-Pareto-Front gleicht einem Dreieck, dessen Seiten durch die dominanten Verlust-Kanäle vorgegeben werden: für grosse Zeitkonstanten τ_{12} wird die Lebensdauer τ_{P^*} des elektronisch angeregten primären Elektronendonors dominant. Eine grosse Lebensdauer τ_{23} führt zu zunehmender Ladungsrekombination vom Redox-

Zentrums 2 (B_A) mit dem Grundzustand 0 (P). Diese Rekombinationsrate τ_{20} wird zusätzlich verstärkt für abnehmende τ_{12} . Im Falle sehr kurzer Lebensdauern in beiden ET Schritten dominiert die Rekombination vom Zentrum 3 (H_A).

Die konvexe Form der Pareto-Front zeigt, dass durch graduelle Optimierung, also systematische Variation der freien Parameter (d_{ij} bzw. ΔG_{ij} zwischen den Redox-Zentren) sowohl im biologischen System, als auch im simulierten evolutionären Prozess das Optimum der Quantenausbeute Φ erreicht werden kann.

Das zentrale ET Motiv (erster und zweiter ET Schritt) spiegelt die in natürlichen RC gefundenen Lebenszeiten eindeutig wieder, Abweichungen bestehen jedoch in der ET Lebensdauer vom Bacteriopheophytin H_A zum Quinon Q_A (exp. 200 ps [94] verglichen mit $\tau_{34} = 53\text{-}88$ ps, siehe Tabelle 2.1) und somit in der Lebensdauer des Ladungsseparierten Zustandes $P^+Q_A^-$ (τ_{40}). Um den Einfluss des letzten (dritten) Schrittes auf die ET Kaskade zu untersuchen wird eine *multi-objective* Optimierung (NSGA-II [72], Parameter-Regime: *Rb. sphaeroides*, siehe Tabelle 2.1) durchgeführt, die resultierende 2D-Pareto-Front ist in Abbildung A.1 dargestellt. Die Simulationen zeigen, daß Quantenausbeuten $\Phi > 94.5\%$ unter den experimentellen Bedingungen aufrecht erhalten werden können, die Pareto-Front weist nur eine geringe Abhängigkeit von der ET Lebensdauer τ_{34} auf (für Lebenszeiten $\tau_{34} = 1$ ns sind Quantenausbeuten $\Phi > 93\%$ möglich). Die im Modell gezeigte moderate Abhängigkeit wurde experimentell durch gezielte Mutation der Quinone Q_A und somit der Variation der Triebkraft ΔG_{34} , gezeigt [87]. Entscheidend für eine optimierte ET Kaskade ist somit optimale Ladungsseparation in den ersten beiden ET Schritten ($P^* B_A H_A \rightarrow P^+ B_A^- H_A \rightarrow P^+ B_A H_A^-$).

Alle bisherigen Optimierungen wurden im Parameter-Bereich der natürlichen RC *B. viridis* und *Rb. sphaeroides* durchgeführt, die Quantenausbeute Φ ist somit parametrisch (bei konstanter Anregungs-Energie $\Delta G_{h\nu}$) von der intrinsischen Lebensdauer τ_{P^*} des initialen Elektronendonors, der dissipierten Energie ΔG_{RC} , sowie der Re-Reduktionsrate γ_{chem} abhängig (siehe Tabelle 2.1 und Abb. 2.1). Systematische Variationen dieser System-spezifischen Parameter zeigen, dass für große Dissipationsenergien ($\Delta G_{RC} > 0.4$ eV) die tolerierten Lebensdauern des initial angeregten Zustands (P^*) im Bereich von $\tau_{P^*} \approx 100\text{-}300$ ps liegen muss, eine typische Lebensdauer des angeregten Zustands von Phtalocyaninen [95]. Die reduktive Deaktivierung von P^+ (vermittelt durch γ_{chem}) muss auf der ns- μ s Zeitskala erfolgen, eine Vorgabe die in bakteriellen RC durch ET von Cytochromen erfüllt wird [49, 83]. In künstlichen Systemen kann die Re-Reduktion durch einen organischen Lochleiter (wie z.B. OMeTAD in der Grätzel-Zelle) [96] innerhalb von 40 ns erfolgen, was die Anforderungen des hier entwickelten Modell-RC vollständig erfüllt. Die parametrische Abhängigkeiten sind quantitativ in Abb. A.2 in Form von Iso-Konturflächen dargestellt.

Aktivierte ET Reaktionen: Die bisher dargestellte Realisierung einer optimalen ET-Kaskade unterlag der Bedingung, dass die einzelnen ET-Schritte *nicht-aktiviert* ablaufen ($\Delta G_{ij} = \lambda_{ij}$, siehe Gl. 1.3). Diese Anforderung an artifizielle Energiewandlungssysteme stellt eine anspruchsvolle, wenn nicht unlösbare Aufgabe der Synthese dar.

Störungen über dieses Szenario hinaus (z.B. durch eine nicht optimale lokale dielektrische Umgebung (Gl. 1.5) und somit $\Delta G_{ij} \neq \lambda_{ij}$) haben entscheidenden Einfluss auf die Quantenausbeute Φ der Ladungsseparation [51, 61]. Diese nicht-optimalen Bedingungen können durch die Kombination von *multi-objective* Optimierungen und ET-Theorie untersucht werden.

Im folgenden werden zwei Störungen des optimalen ET Szenarios diskutiert, der Einfluss der Aktivierungs-Energie ΔG_{ij}^* (definiert in Gl. 1.3), sowie die dielektrische lokale Umgebung ε_i der verschiedenen Ladungsträger (definiert in Gl. 1.5). Zu diesem Zweck wird eine 3D-Pareto-Front für die gegenläufigen Objectives Quantenausbeute Φ und maximale Aktivierungs-Energie ΔG_{ij}^* im ersten und zweiten ET Schritt berechnet ($P^* B_A H_A \rightarrow P^+ B_A^- H_A \rightarrow P^+ B_A H_A^-$), siehe Abb. 2.5; Parameter-Regime: *B. viridis*, siehe Tabelle 2.1).

Die maximale Quantenausbeute Φ wird für $\Delta G_{12}^* = \Delta G_{23}^* \approx 0$ meV erreicht, die Pareto-Front erreicht hier ihr Maximum (siehe Abb. 2.5). Die Reorganisations-Energie λ_{ij} als zusätzlicher Freiheitsgrad der Optimierung ist nicht in der Lage, die Quantenausbeute Φ weiter zu erhöhen. Aus der Asymmetrie der Pareto-Front (man beachte die verschiedenen Achsen in Abb. 2.5) ist ersichtlich, dass der erste ET Schritt nahezu optimal (*nicht-aktiviert*) ablaufen muss, um effiziente Ladungsseparation über die gesamte ET Kaskade zu gewährleisten. Nur geringe Aktivierungs-Energien $\Delta G_{12}^* = 40$ meV werden für $\Phi > 90\%$ toleriert, der sekundäre ET Schritt toleriert hierbei $\Delta G_{23}^* = 120$ meV. Diese Sensitivität der primären Ladungsseparation wurde von Williams *et al.* experimentell im natürlichen RC demonstriert, wobei gezeigt wurde, dass mit zunehmender Polarität der Aminosäuren in der direkten Umgebung des primären Elektrendonors die Quantenausbeute Φ drastisch reduziert wird [97].

Ein qualitatives Verständniss dieses Verhaltens ergibt sich aus der Krümmung der Marcus-Parabeln. Der erste, nahezu iso-energetische ET Schritt ($\Delta G_{12} = -20 - -50$ meV, siehe Abb. 2.3, grüne Linie und Tabelle 2.1) erfordert kleine Reorganisationsenergien λ_{12} für eine optimale ET Reaktion. Kleine λ_{12} führen zu einer großen Krümmung der entsprechenden Marcus Parabel. Die resultierende ET Rate zeigt somit eine starke Abnahme mit steigender Reorganisationsenergie ($\log(k_{ij}) \sim 1/\lambda_{ij}$). Hieraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die initiale ET Reaktion im Hinblick auf die Änderung der freien Energie ΔG_{12} sowie die Reorganisationsenergie λ_{12} fein ausbalanciert sein muss. Im aktivierten ET Szenario bei Raumtemperatur sind die tolerierten Differenzen $|\Delta G_{ij} + \lambda_{ij}| = 40$ meV für $i = 1$ and $j = 2$, sowie 86 meV für $i = 2$ and $j = 3$ um Quantenausbeuten $\Phi > 90\%$ zu erreichen. Die tolerierten Reorganisationsenergien für λ_{12} und λ_{23} betragen 90 bzw. 225 meV.

Der tolerierte Wertebereich für ΔG_{ij}^* und λ_{ij} hat weitreichende Konsequenzen für das Design von artifiziellen photochemischen Energiewandlungssystemen (= *photochemical unit PU*), insbesondere im Hinblick auf die benötigte dielektrische Umgebung der einzelnen Chromophore. In artifiziellen und natürlichen Systemen in wässriger Umgebung muss eine finale dielektrische Umgebung $\epsilon_{final} = 40 - 80$ erreicht werden. Der erste Ladungsseparationsschritt muss jedoch bei einer niedrigen lokalen Dielektrizi-

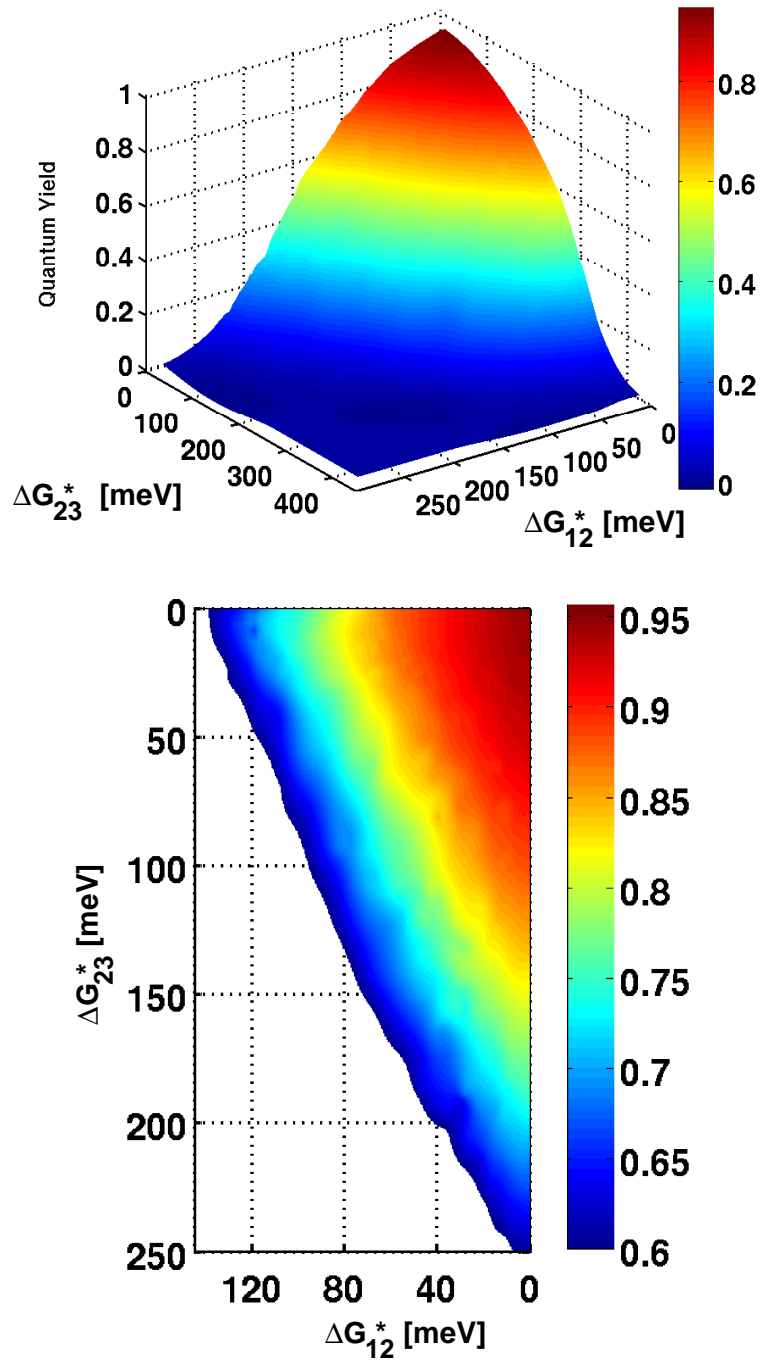


Abbildung 2.5: 3D-Pareto-Front der Objectives Quantenausbeute Φ und maximale Aktivierungs-Energie ΔG_{ij}^* für $ij = 12$ und $ij = 23$ zur Darstellung des Zusammenhangs zwischen Aktivierungs-Energien ΔG_{ij}^* und Quantenausbeute Φ .

tätskonstante $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 2.5$ erfolgen, um die Reorganisationsenergie λ_{12} zu minimieren (siehe vorheriger Absatz, sowie Gl. 1.5). Demzufolge ist ein Gradient in der lokalen Dielektrizitätskonstante des zweiten ET Schrittes nötig, um ϵ_{final} näher zu kommen. Die mögliche Lösung ($\epsilon_1 = 2.5, \epsilon_2 = 4.0, \epsilon_3 = 19.98$) erlaubt Quantenausbeuten Φ bis zu 90 %. Eine vergleichbare Progression wurde in natürlichen RC berichtet [68]. Die Mikroumgebung der ET-Zentren in einem optimierten Photosystem muss also durch polare/unpolare Gruppen der umgebenden Aminosäuren justiert werden.

2.3 Thermodynamisches Effizienz-Limit in künstlicher Photosynthese

Die bis zu diesem Punkt dargelegten Optimierungen beschreiben die Konversion der Energie eines Photons ($h\nu_g$) in einer ET-Kaskade in eine Nutzenergie ΔG_{chem} , welche bei einer bestimmten Quantenausbeute operiert. Für die Herleitung des thermodynamischen Effizienz-Limits eines photochemischen Energiewandlungssystems muss die Energiekonversion unter Gleichgewichtsbedingungen bei stetiger Beleuchtung ablaufen (*steady state solution*). Darüber hinaus muss sich das Energiewandlungssystem im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befinden (Wärmebad der Temperatur $T = 298K$), und das *principle of detailed balance* erfüllt wird [98]. Dieses besagt, dass die Wahrscheinlichkeit aller Vorwärts- und Rück-Prozesse gleichbedeutend ist und so das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität erfüllt [99].²

Das thermodynamische Effizienz-Limit in Photosynthese wurde bereits in den frühen Arbeiten von Knox und Parson für monochromatische Energiekonversion diskutiert [100, 101]. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem Design von *multi-step* ET-Einheiten, die durch synthetische Fortschritte zunehmend realisierbar werden [53–56]. Ziel dieses Abschnittes ist es, die Energie-effizienz eines realistischen photochemischen Energiewandlungssystems im *detailed balance* Limit abzuleiten. Hierfür wird zunächst die energetische Beschränkung zur Aufrechterhaltung einer ET-Kaskade diskutiert. Anschließend wird ein Vergleich von photochemischen Energiewandlungssystemen und Halbleiter-basierten Solarzellen gegeben und deren Energiekonversions-Effizienz η verglichen. Hierfür wird das bisher abgeleitete Modell eines RC auf eine gesamte photochemische Zelle (*photochemical unit PU*) erweitert, welche aus einer reaktiven Einheit (*reactive unit RU*, das bisher betrachtete RC) besteht, die an einen Energiespeicher-Zustand (*energy storage state ESS*) gekoppelt ist. Die Energie-Effizienz der *RU* wird durch η_{total} charakterisiert, die Effizienz der gesamten PU durch η .

²Diese mikroskopische Reversibilität ist eine direkte Konsequenz der Zeitinvarianz der klassischen Bewegungsgleichungen bei Zeitumkehr.

2.3.1 Energetik der Ladungsseparation

Die relevanten Grössen eines solar betriebenen Energiewandlungssystems sind die Quantenausbeute Φ , die Energiekonversions-Effizienz für monochromatisches Licht η_{mono} , sowie die totale Energiekonversions-Effizienz η_{total} . η_{mono} ist definiert durch

$$\eta_{mono} = \Phi \cdot \frac{\Delta G_{chem}}{\Delta G_{hv}}. \quad (2.1)$$

η_{total} stellt die relevante Größe für photosynthetische Systeme dar, in welchen hoch-energetische Photonen durch das Antennensystem auf ΔG_{hv} herab konvertiert werden. Die totale Energiekonversions-Effizienz η_{total} kann aus η_{mono} durch Multiplikation mit der ultimativen Effizienz $u(x_g)$ des Sonnenemissions Spektrums bei der Emissions-Temperatur T_s (siehe Gl. 2.3 und Abb. 2.6 C, inlay) berechnet werden, wobei $x_g = h\nu_g/k_B T_s$ die Energie der Bandlücke darstellt.

Natürliche RC nutzen Licht im nah-Infrarot Bereich bis hinab zu Energien von 1.2 eV ($\lambda = 1\mu\text{m}$). In dieser Arbeit wurde die Anregungs-Energie ΔG_{hv} im Bereich von 1.1-1.6 eV, sowie die Nutzenergie ΔG_{chem} im Bereich 0.7-1.4 eV variiert. In Abb. 2.6 sind die optimierten Effizienzen Φ , η_{mono} und η_{total} als Funktion von ΔG_{chem} und ΔG_{hv} dargestellt. Niedrige Quantenausbeuten Φ werden im Bereich von großen ΔG_{chem} -Werten

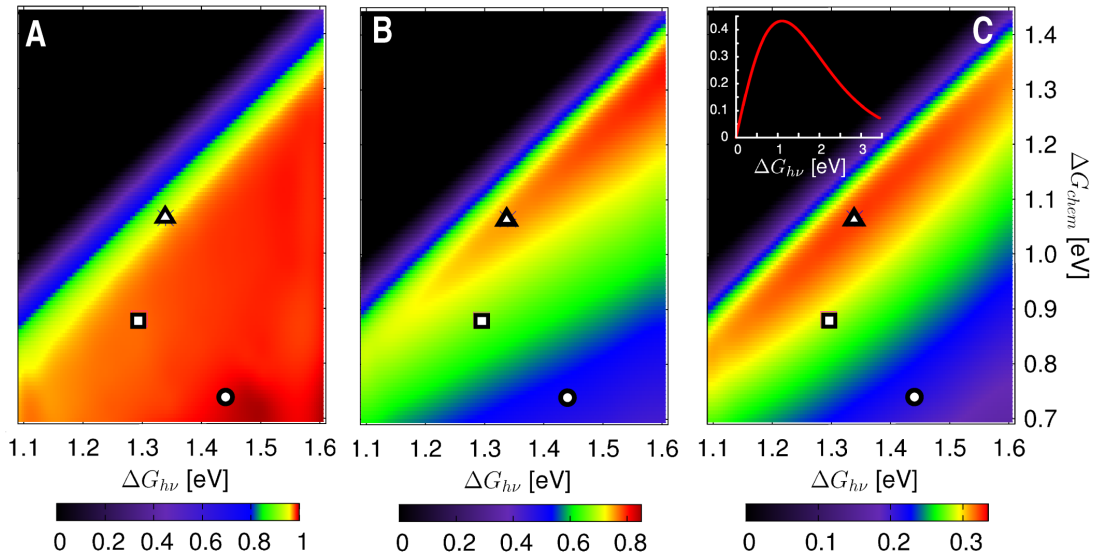


Abbildung 2.6: Variation der Anregungsenergie ΔG_{hv} sowie der nutzbaren Energie ΔG_{chem} der reaktiven Einheit RU im Parameter Bereich von *B. viridis* (siehe Tabelle 2.1). A) Quantenausbeute Φ . B) monochromatische Energie-Effizienz η_{mono} . C, inlay) absolute Konversions-Effizienz (Gl. 2.3) bei 300 K, berechnet für einen schwarzen Strahler bei 6000 K [1]. C) totale Effizienz η_{total} . Die Quadrate entsprechen *B. viridis*, die Kreise *Rb. sphaeroides*, die Dreiecke einem artifiziellem Energiewandlungssystem.

gefunden (Abb. 2.6, A). Der Übergang von niedrigen zu hohen Φ wird durch eine scharfe Grenze charakterisiert, welche als Diagonale bei $\Delta G_{chem} = \Delta G_{h\nu} - \Delta G_{RC,min}$ auftritt. Jenseits dieses Grenzwertes erreicht Φ Werte nahe Eins (Abb. 2.6, A). Es wird eine minimale dissipierte Energie $\Delta G_{RC,min} = 0.25$ eV benötigt, um die effiziente Ladungsseparation zu gewährleisten. Ein geringfügig höherer Grenzwert von 0.35 eV wurde in experimentellen Studien ermittelt [87]. Oberhalb der Diagonale dominiert die Ladungsrekombination über die thermische Wiederbesetzung von P^* , unterhalb der Diagonale ist zwar Φ hoch, die verfügbare Nutzenergie ΔG_{chem} jedoch gering.

Die beiden natürlichen RC sind auf dem Plateau hoher Quantenausbeute Φ angesiedelt. Der Organismus *B. viridis* ist auf geringe Anregungsenergien $\Delta G_{h\nu}$ angewiesen und nähert sich somit der Grenze zu niedriger Quantenausbeute Φ an, um eine höchstmögliche Nutzenergie ΔG_{chem} aufrecht zu erhalten (siehe Abb. 2.6 A, Quadrat).

Die monochromatische Energiekonversions-Effizienz η_{mono} (Gl. 2.1) definiert die Nutzenergie ΔG_{chem} und ist in Abb. 2.6 B dargestellt. Hierbei wird hohe η_{mono} nur für große Photonen-Energie und angemessen große ΔG_{chem} erreicht.

Da photosynthetische Systeme auf dem solaren Emissions-Spektrum (angenähert als thermische Emissionsquelle bei 6000 K, Gl. 2.3) beruhen, ist der Bereich an $\Delta G_{h\nu}$ endlich. Für den Betrieb wird ein minimales $\Delta G_{h\nu}$ benötigt, da alle niederenergetischen Photonen ungenutzt verloren gehen. Photonen mit höherer Energie können genutzt werden, wenn eine Herabkonvertierung z.B. durch Antennen-Systeme erfolgt. Dies limitiert die ultimative Effizienz $u(x_g)$ der Sonnenlichtnutzung auf einen Maximalwert von 44 % bei $\Delta G_{h\nu} = 1.1$ eV [1] (siehe Abb. 2.6 C, rote Linie). Die resultierende totale Energiekonversions-Effizienz η_{total} ist in Abb. 2.6 C dargestellt. Der Bereich effizienter Energiekonversion ist nun begrenzt und weist ein Maximum $\eta_{total,max} = 33.5$ % bei $\Delta G_{h\nu} = 1.34$ eV (925 nm) auf. Die dissipierte Energie ΔG_{RC} beträgt 0.28 eV. Die beiden betrachteten natürlichen Organismen (Abb. 2.6 Quadrat und Kreis) befinden sich nicht im Bereich höchster Energiekonversion-Effizienz, sie sind für höchste Quantenausbeuten Φ optimiert um die nachfolgende Dunkelreaktion bei definiertem ΔG_{chem} zu betreiben (siehe Tabelle 2.1)

2.3.2 Detailed balance Limit von single-junction Solarzellen

Die von Shockley und Queisser entwickelte *detailed balance*-Theorie der maximalen photovoltaischen Energieeffizienz [1] stellt einen Ansatz dar, welcher für alle Arten von *single-junction* Solarzellen die idealisierte Situation beschreibt. Diese allgemeine Gültigkeit resultiert aus der Tatsache, dass ausschließlich die über das Prinzip der *detailed balance* verknüpfte Absorption, sowie Emission von Licht berücksichtigt werden. Die Herleitung basiert auf der Annahme, dass die Details der Anregung, der Ladungstrennung, sowie des Transports innerhalb der Photovoltaik-Einheit vernachlässigt werden (die Zelle wird als *black box* betrachtet). Dem liegt das Postulat zugrunde, dass die gesamte Lichtabsorption zur Erzeugung von Ladungsträgern führt, welche unter Kurzschluss- (= *short-circuit*) Bedingungen vollständig von den elektrischen Kontakten der Einheit gesammelt werden [102]. Das Prinzip der *detailed balance* garantiert

dass solch eine perfekt absorbierende Zelle zugleich eine perfekte Licht emittierende Diode (LED) darstellt. Das Gleichgewicht aus Lichtabsorption und Emission definiert hierbei das strahlende Effizienz-Limit. Folglich wird die Solarzelle in der Shockley-Queisser Theorie von ausserhalb betrachtet. Dieser Ansatz ist in erster Näherung elegant, die Vernachlässigung interner Details führt jedoch zu einer Entkopplung von allen Modellen, welche die interne Funktionsweise einer Solarzelle berücksichtigen.

Annahmen der Shockley-Queisser Theorie: Das idealisierte Zellendesign von Shockley und Queisser erlaubt die Berechnung der Effizienz im thermodynamischen *detailed balance* Limit und beruht auf mehreren Annahmen [1]:

1. Die Absorption eines Photons erzeugt ein Elektron-Loch-Paar, die Quantenausbeute der Ladungsseparation beträgt also $\Phi = 1$
2. Nur Photonen der Energie $h\nu > E_g$ werden absorbiert.
3. Strahlende (radiative) Rekombination stellt den einzigen Rekombinations-Mechanismus dar.
4. Heiße Elektronen-Loch-Paare relaxieren instantan bis zur Bandkante.
5. Die Separation auf der Energie des quasi-Fermi Niveaus ist konstant innerhalb der gesamten Zelle, die Elektronen-Loch-Paare besitzen also unendliche Mobilität.

Mit diesen Annahmen kann die Effizienz η als Funktion von vier Variablen x_g, x_c, t_s, f ausgedrückt werden

$$\eta(x_g, x_c, t_s, f) = \frac{I[U_{max}]U_{max}}{P_{inc}} = t_s \cdot u(x_g) \cdot v(f, x_g, x_c) \cdot m(v, x_g/x_c). \quad (2.2)$$

Hierbei berücksichtigt $x_c = (T_c = 298K)/T_s$ die Temperatur der Zelle und $t_s = 1$ stellt die Wahrscheinlichkeit dar, dass ein auf die Oberfläche auftreffendes Photon der Energie $h\nu > E_g$ ein Elektronen-Loch-Paar erzeugt (siehe Annahme 1, oben). Die ultimative Effizienz $u(x_g)$ ist gegeben durch

$$u(x_g) = \left[x_g \int_{x_g}^{\infty} [e^x - 1]^{-1} x^2 dx \right] / \int_0^{\infty} [e^x - 1]^{-1} x^3 dx \quad (2.3)$$

mit $x_g = h\nu_g/k_B T_s$

und der Gap-Energie $E_g = h\nu_g$. Der Term $u(x_g)$ beschreibt das Verhältniss der theoretisch nutzbaren Leistung zur einfallenden Leistung P_{inc} , wobei nur Photonen der Energie $h\nu > E_g$ von der Solarzelle absorbiert und konvertiert werden können (Annahme 2). In dieser Arbeit wird, um die Vergleichbarkeit mit der Originalarbeit von Shockley *et al.* zu gewährleisten, das globale AM1.5 Spektrum durch die Planck-Verteilung (Emissionsspektrum) eines schwarzen Strahlers bei $T_s = 6000K$ genähert. $u(x_g)$ erreicht

einen maximalen Funktionswert von 44% bei einer Bandlückenenergie von 1.09 eV (siehe Abb. 2.6 C, rote Linie und Abb. 2.8, schwarze Linie)

Weitere Zellenparameter wie die Geometrie, unter welcher die Zelle bestrahlt wird, sowie die Transmission der strahlenden Rekombinationsstrahlung aus der Zelle sind in der Variable $f = 0.5 \cdot f_\omega \cdot C_{mat}$ enthalten. Im *detailed balance* Limit wird für f nur der geometrische Faktor $f_\omega = 2.19 \cdot 10^{-5}$ berücksichtigt, alle anderen Größen, welche von Materialeigenschaften abhängen, werden auf den Maximalwert $C_{mat} = 1$ gesetzt (für eine Diskussion hierzu siehe Abschnitt 2.3.4). Die Funktion $v(x_g, x_c, f)$ berücksichtigt die maximale Leerspannung U_{oc} der Zelle bei endlicher Temperatur T_c :

$$v(x_g, x_c, f) \equiv \frac{U_{oc} e}{E_g} = \left(\frac{k_B T_c}{E_g} \right) \ln \left(f \frac{Q_s}{Q_c} \right) \quad (2.4)$$

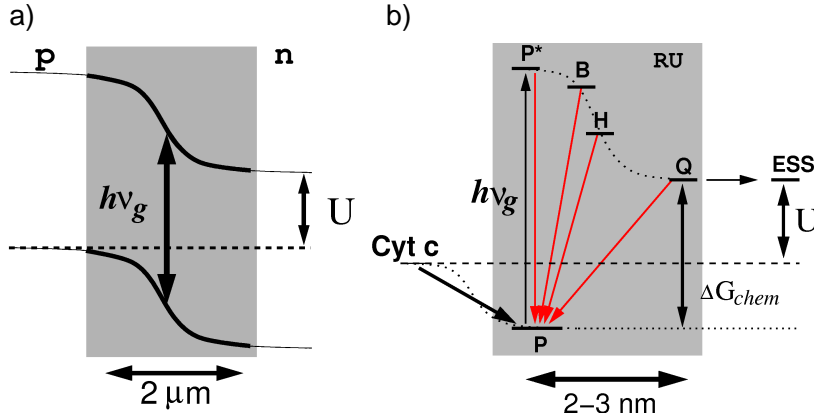
mit $\frac{Q_s}{Q_c} = x_c^{-3} \int_{x_g}^{\infty} \frac{x^2 dx}{(e^x - 1)} / \int_{x_g/x_c}^{\infty} \frac{x^2 dx}{(e^x - 1)}$

Der Impedanz-Anpassungsfaktor $m(v, x_g/x_c)$, gegeben als

$$m(v, x_g/x_c) = \frac{I[U_{max}] U_{max}}{I_{sh} \cdot U_{oc}} = \frac{z_m^2}{(1 + z_m - e^{-z_m}) [z_m + \ln(1 + z_m)]} \quad (2.5)$$

mit $z_{oc} = \frac{U_{oc} e}{k_B T_c} = \frac{v(x_g, x_c, f) x_g}{x_c}$ und $z_m = \frac{U_{max} e}{k_B T_c}$,

erreicht Werte zwischen 0.25 für kleine und 1.0 für große Werte von z_{oc} . U_{max} stellt hierbei die Spannung am *maximum power point* der Zelle dar, I_{sh} ist als Kurzschlussstrom definiert.



Schema 2.1: Vergleich des Aufbaus von Halbleiter-basierten Solarzellen (a) und Photochemischen Zellen (b).

Für diesen idealisierten Zellaufbau mit nur einer Bandlücke (siehe Gl. 2.2 - 2.5 und Schema 2.1, a) kann die solare Energiekonversions-Effizienz η berechnet werden [1], auch bekannt als Shockley-Queisser-Limit. Die temperaturabhängige Strom-Spannungs-(I-U) Beziehung der Diode erlaubt eine ideale Energieeffizienz von 31.8% bei

einer optimalen Absorptionsenergie von $h\nu_g = 1.3$ eV bei voller Sonneneinstrahlung. Der limitierende Hauptprozess ist hierbei der Verlust der Photonen-Überschussenergie für $h\nu > h\nu_g$. Auf Grund des von Shockley und Queisser verwendeten, idealisierten Zellendesigns ist eine Verbesserung der Effizienz nur durch Veränderung des prinzipiellen Aufbaus der quantisierten Energiekonversions-Einheit möglich. In Solarzellen der dritten Generation wird die Photonen-Überschuss-Energie durch Auger-Erzeugung von Ladungsträgern genützt [103, 104], die Minimierung der Überschuss-Energie in *multi-junction* Solarzellen erlaubt ebenfalls eine Intensitätserhöhung [105]. Weitere Solarzellen der dritten Generation profitieren von konzentrierter Sonnenlicht-Einstrahlung [106] und Thermophotonik [2]. Ein Überblick über die Effizienzlimits von Solarzellen der dritten Generation ist in Ref. [107] dargestellt. Die limitierenden Faktoren von Farbstoff sensibilisierten Solarzellen (*dye-sensitized solar cells* = DSC oder Grätzel Zellen) wurden in Ref. [108] herausgearbeitet.

Analogien und Unterschiede zwischen Halbleiter-basierten und photochemischen Solarzellen: In photochemischen Energiewandlungssystemen können Analogien und Unterschiede zu Halbleiter-basierten Solarzellen identifiziert werden. In letzteren stellt eine *pn-junction* das Schlüsselement dar, wodurch eine Inversionsschicht mit einer Dicke von einigen Mikrometern gebildet wird. Die Absorption eines kürzerwelligen Photons als die Bandlückenenergie erzeugt in der Inversionsschicht ein Elektron-Loch-Paar, deren hohe Mobilität führt zu schneller Ladungstrennung über große Abstände und somit zu kleinen Rekombinationsverlusten.

Die photochemische Energiekonversion beruht auf ähnlichen Prinzipien, jedoch mit unterschiedlicher Realisierung (siehe Schema 2.1, b). Die exzitonische Anregung ist auf eine molekulare Einheit lokalisiert (Größenordnung <1 nm). Der Energieverlust durch interne Konversion und Ladungsrekombination wird durch schnelle Ladungstrennung über benachbarte Moleküle mit angepassten Redox-Potentialen vermieden [48].

Im Unterschied zu Halbleitern deckt das Absorptionsspektrum des anfänglich populierten angeregten Zustands nicht das gesamte Sonnenspektrum ab. Deshalb werden Lichtsammel-Einheiten (=Antennen) benötigt, um die Herabkonvertierung von Photonen mit höherer Energie als die Energielücke $h\nu_g$ zu gewährleisten und einen großen Bereich des Sonnenspektrums zur Verfügung zu stellen. Zusätzlich erfüllen Antennensysteme die Aufgabe, den Photonenfluss zum Reaktionszentrum RC zu kontrollieren. Eine optimierte Lichtsammleinheit muss in der Lage sein, den Energiefluss zum Reaktionszentrum auszugleichen. Unter Bestrahlungsbedingungen mit geringer Energiedichte (z. B. Schatten) führt das ausgedehnte Antennensystem zu einer Erhöhung des gesamten Absorptionsquerschnitts und kann in erster Näherung als ein Verstärkungsfaktor Θ betrachtet werden. Unter Bestrahlungsbedingungen mit hoher Energiedichte (z.B. Mittagszeit ohne Schatten) müssen Regulationsmechanismen das RC als nicht-photochemischer Quencher abschirmen, eine Funktion, die durch Carotinoide vermittelt wird [109, 110].

Es ist Ziel des folgenden Abschnitts, die Energiekonversions-Effizienz von, durch bakterielle Photosynthese inspirierte, photochemischen Systemen herzuleiten und unter Berücksichtigung der molekularen Funktionalität einen Vergleich mit den thermodynamischen Rahmenbedingungen der Shockley-Queisser Theorie darzustellen.

2.3.3 Strom-Spannungs-(I-U) Beziehung von photochemischen Energiewandlungssystemen im detailed balance Limit

Zur Herleitung der Strom-Spannungs-(I-U) Beziehung in photochemischen solaren Energiewandlungssystemen wird eine photochemische Einheit (PU) betrachtet, welche aus einer reaktiven Einheit (RU) und einem Energie-Speicher System (ESS) besteht (siehe Abb. 2.7). Innerhalb der RU wird initialer Ladungs-Transfer und Separation gewährleistet, nachfolgender Ladungs-Transport und die Energiespeicherung erfolgen im ESS . Die Designkriterien der RU sind in Abschnitt 2.2 und 2.3.1 dargelegt. Für die Beschreibung des gesamten PU wird die reaktive Einheit RU mit dem Energiespeicher-System ESS gemäss dem Prinzip der *detailed balance* gekoppelt.

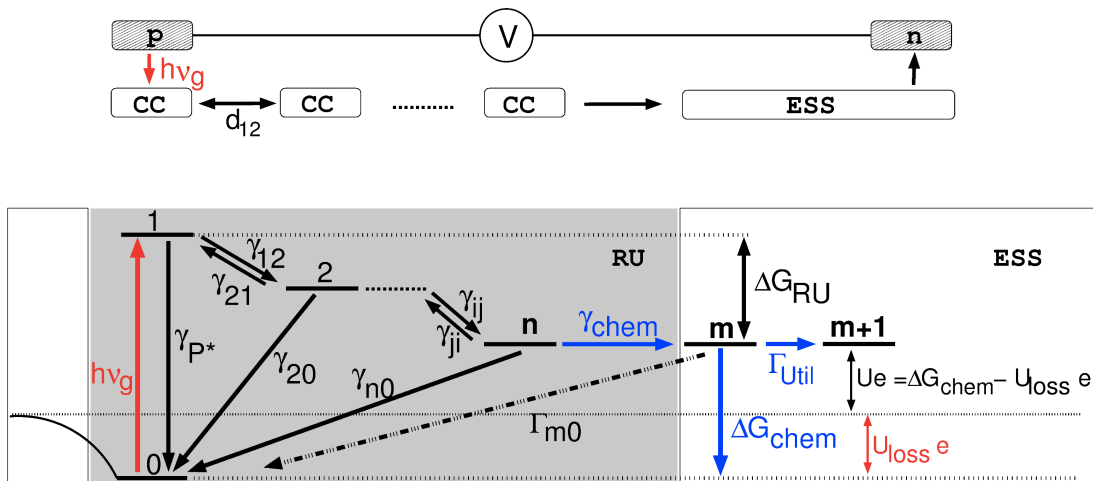


Abbildung 2.7: Modell des Aufbaus einer photochemischen Zelle mit Ankopplung von thermischen Wiederbesetzungs-Prozessen.

Die ET-Kaskade innerhalb der RU erzeugt eine reduzierte molekulare Spezies bei einer Nutzenergie ΔG_{chem} . Demzufolge ist die thermische Repopulierung von intermediären Radikalpaar-Zuständen und die daran gekoppelte Ladungsrekombination bei einer Rate Γ_{m0} möglich. Die Berücksichtigung von Γ_{m0} liefert eine korrekte Beschreibung der Population der reaktiven Spezies m und gewährleistet ein thermisches Gleichgewicht zwischen der RU und dem ESS . Für diese stationären Bedingungen können photochemische Energiewandlungssysteme mit *single-junction* Solarzellen verglichen werden. Im folgenden wird die Strom-Spannungs-(I-U) Beziehung solch eines photochemischen

Energiewandlungssystem unter Bestrahlungsbedingungen abgeleitet, sowie der Einfluss unterschiedlicher Beleuchtungsbedingungen berücksichtigt.

Zur Berechnung der Generationsrate Γ_{gen} wird ein Gleichgewicht zwischen erzeugten und verwendeten (bzw. rekombinierten) Ladungsträgern mit den jeweiligen Raten Γ_{Util} bzw. Γ_{m0} angenommen (*steady state* Bedingung, die thermische Selbsterzeugung von Elektronen-Loch-Paaren am initialen Donor 0 wird hierbei vernachlässigt). Die *RU* als das *front-end* der Energiekonversions-Einheit *PU* ist in der Lage, Elektronen-Loch-Paare bei einer Generationsrate Γ_{gen} pro Zeiteinheit zu erzeugen:

$$\Gamma_{gen} = \Gamma_{Ex} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\Gamma_{Ex}}{\gamma_{chem}}} \cdot \Phi \quad (2.6)$$

Hierbei wird berücksichtigt, dass die *RU* nur in der Lage ist, einen ladungsseparierten Zustand zu erzeugen, wenn die vorhergehende Ladungsseparation mit der entsprechenden Rate γ_{chem} abgeschlossen ist. Die sekundäre Anregung des primären Elektronendonors muss durch nicht-photochemische Regulationsmechanismen innerhalb des Antennensystems unterbunden werden. Folglich resultiert eine Sättigung der Generationsrate Γ_{gen} . Die Anregungsrate Γ_{Ex} durch eingestrahelte Photonen ist gegeben durch:

$$\Gamma_{Ex} = P_{Photon} \cdot \sigma_{RU} \cdot \Theta \quad (2.7)$$

Hierbei entspricht P_{Photon} dem nutzbaren Photonenfluss ($h\nu > h\nu_g$) in $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$, welcher aus der eingestrahelten Leistung des globalen AM1.5 Spektrums ($P_{inc} = 1000 \text{ Wm}^{-2}$) berechnet werden kann. Der effektive Absorptionsquerschnitt σ_{RU} des Reaktionszentrums *RU* (in m^2) wird durch den initial angeregten Farbstoff festgelegt (z.B. Chlorophylle). Der Verstärkungs-Faktor Θ wird eingeführt, um den Anstieg des Absorptionsquerschnitts durch ein Antennensystem, sowie eine Variation der Sonnenbestrahlung relativ zur AM1.5 Situation zu berücksichtigen. Die entscheidende Größe der Berechnungen ist die effektive Anregungsrate Γ_{Ex} in der Größenordnung von $\simeq 10^1 - 10^5 \text{ s}^{-1}$ (für Details siehe Abschnitt 2.3.4).

Die Elektronen-Loch-Rekombination zwischen dem Zustand m hohen chemischen Potentials und dem initialen Donor 0 erfolgt durch thermische Wiederbesetzung von intermediären Radikalpaar-Zuständen gemäß dem Prinzip des *detailed balance* bei einer Rate Γ_{m0} . Im Halbleiterfall mit nur einer definierten Bandlücke wird der Rekombinationsprozess durch die Diodengleichung beschrieben [1]. Die thermische Rekombinationsrate Γ_{m0} eines photochemischen Systems ähnelt einem System von mehreren parallel geschalteten Dioden. Alle intermediären Radikalpaar-Zustände n tragen unabhängig voneinander zum Rekombinationsprozess bei:

$$\begin{aligned} \Gamma_{m0} &= \sum_i^n \left(\gamma_{i0} \cdot \frac{[i^- m]}{[i m^-]} \cdot \frac{[0^+ ESS^-]}{[0 ESS]} \right) \\ &= \sum_i^n \gamma_{i0} \cdot \exp \left(\frac{(\Delta G_{mi} + U_{loss} \cdot e)}{k_B T} \right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Die Rate Γ_{m0} berücksichtigt die Rückreaktion über das gesamte RU auf der ms- bis s- Zeitskala. Hierbei stellen $[i^-m]/[im^-]$ und $[0^+ESS^-]/[0ESS]$ die Wahrscheinlichkeiten der Elektronen-Loch-Paar Erzeugung von intermediären Ladungsträger-Zuständen bei der Temperatur T dar. Die freien Energieunterschiede folgen der Beziehung $\Delta G_{mi} + U_{loss}e = \Delta G_{i0} - Ue$. In einer optimierten photochemischen Energiekonversions-Einheit PU stellt γ_{10} den dominanten Verlustkanal dar, das System weist somit ähnliche Eigenschaften wie Halbleiter-basierte Solarzellen auf (für Einzelheiten siehe Abschnitt 2.3.4). Die nutzbare Spannung U steht für nachfolgende Prozesse, wie die Dunkelreaktion, Redox-Reaktionen zur Erzeugung energiereicher Verbindungen oder zur Erzeugung eines elektrischen Stromes zur Verfügung. Das dissipierte Potential U_{loss} beschreibt die benötigte Triebkraft innerhalb des Energiespeicher-Prozesses, die hierfür verfügbare Rate Γ_{Util} ist gegeben durch

$$\Gamma_{Util} = \Gamma_{gen} - \Gamma_{m0}, \quad (2.9)$$

mit dem resultierenden Strom $I_{Util} = \Gamma_{Util}e$. Die *open-circuit* Spannung U_{oc} wird durch die Nebenbedingung $\Gamma_{Util} = 0$ definiert. Die resultierende Strom-Spannungs-(I-U) Beziehung eines photochemischen Energiewandlungssystems hat folglich die Form

$$I_{Util} = \Gamma_{Ex} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\Gamma_{Ex}}{\gamma_{chem}}} \cdot \Phi \cdot e - \sum_i^n \gamma_{i0} \cdot \exp\left(\frac{(\Delta G_{i0} - U \cdot e)}{k_B T}\right) \cdot e, \quad (2.10)$$

und hängt von der Fähigkeit des Antennen/ RU Komplexes ab, Elektronen-Loch-Paare bei einer Quantenausbeute Φ zu erzeugen. Die gesamte Quantenausbeute Φ_{PU} des Energiekonversions-Systems PU ist gegeben durch:

$$\Phi_{PU} = I_{norm} = \frac{\Gamma_{Util}e}{\Gamma_{Ex}e} \quad (2.11)$$

und entspricht dem normierten Strom I_{norm} . Die Gesamteffizienz ist definiert als:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{inc}} = \frac{I_{Util}[U_{max}]U_{max}}{P_{inc}} \quad (2.12)$$

mit der Leistung des einfallenden Lichts P_{inc} . Mit der dargestellten Herleitung sind die charakteristischen elektrochemischen Größen des photochemischen Energiewandlungssystems definiert, womit ein direkter Vergleich mit Halbleiter-basierten Solarzellen ermöglicht wird.

Implementierung der Strom-Spannungs-(I-U) Beziehung für multi-objective Optimierungen: Es ist Ziel der *multi-objective* Optimierungen, die maximale Energiekonversions-Effizienz η einer photochemischen Energiekonversions-Einheit zu ermitteln. Die Gesamteffizienz η ist hierbei eine Funktion der gesamten Quantenausbeute Φ_{PU} (definiert in Gl. 2.11), der verfügbaren Spannung U (siehe Gl. 2.8 und 2.10), der Bandlücken-Energie $h\nu_g$ des initialen Elektronendonors 0 (siehe Abb. 2.7),

sowie der ultimativen Effizienz $u(h\nu_g/k_B T)$ (definiert in Gl. 2.3). Die Effizienz η wird berechnet als:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{inc}} = \Phi_{PU} \cdot \frac{Ue}{h\nu_g} \cdot u(h\nu_g/k_B T). \quad (2.13)$$

Analysiert man die monochroatische Effizienz η_{mono} der gesamten photochemischen Einheit PU ($=RU + ESS$, siehe Abb. 2.7), so kann diese als Verhältniss der nutzbaren Leistung P_{out} zur monochromatischen Leistung, welche durch den anfänglichen Donor θ ($=P^*$) zur Verfügung gestellt wird, betrachtet werden.

$$\eta_{mono} = \Phi_{PU} \cdot \frac{Ue}{h\nu_g} = \frac{IU}{\Gamma_{Ex} \cdot h\nu_g} = P_{norm} \quad (2.14)$$

Um die Strom-Spannungs-(I-U) Beziehung der PU im Beleuchtungszustand zu ermitteln, wird der normierte Strom $I_{norm} = \Phi_{PU}$ (siehe Gl. 2.11) als zusätzliches Objective optimiert. Diese drei Objectives ermöglichen es, die zugehörige Strom-Spannungs-(I-U) Beziehung zusammen mit der spektralen Effizienz η (siehe Gl. 2.13) der PU in nur einem Optimierungslauf zu ermitteln. Zusätzlich zu den frei optimierbaren Variablen d_{ij} und ΔG_{ij} (siehe Kapitel 1.1 und Tabelle 2.1) werden die Anregungsenergie $\Delta G_{h\nu}$, die innerhalb des reaktiven Zentrums RU dissipierte Energie ΔG_{RU} , sowie der Spannungsverlust U_{loss} innerhalb der Energiespeicher- und Transport-Einheit ESS als optimierbare Variablen kodiert. Es wird also die optimale Anregungsenergie $h\nu_g$ der PU während des Optimierungsverfahrens angepasst, um die größtmögliche Effizienz η zu gewährleisten. Die Parameter des NSGA-II Algorithmus [72] sind in Tabelle A.1 angegeben.

2.3.4 Optimierte Strom-Spannungs-(I-U) Beziehung im detailed balance Limit

Eine optimierte Ladungsseparation innerhalb der reaktiven Einheit RU ist eine Grundvoraussetzung für ein hocheffizientes künstliches Energiewandlungssystem und muss gemäss den in Abschnitt 2.2 abgeleiteten Designkriterien eine Quantenausbeute der Ladungsseparation $\Phi > 90\%$ gewährleisten. Während der *multi-objective* Optimierung (NSGA-II) [72] wird die ideale Anregungsenergie $h\nu_g$ angepasst, sowie der Einfluss verschiedener Antennengrößen durch Verwendung unterschiedlicher *gain*-Faktoren Θ untersucht (siehe Gl. 2.7). Hierfür wird der einfallende Photonenfluss des globalen AM1.5 Spektrums angenommen. Bei einer Gap-Energy von $h\nu_g = 1.3$ eV entspricht dies einem genäherten Photonenfluss $P_{photon} = 3.01 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Die berichteten molaren Extinktionskoeffizienten des initialen Elektronendonors in bakteriellen Reaktionszentren sind im Bereich von 26400 - 142600 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. [111, 112]. Dies entspricht einem Streuquerschnitt der Größenordnung $\sigma_{RU} = 1.01 - 5.45 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$, mit einer resultierenden Rate $\Gamma_{Ex,Ru} = 3 - 16 \text{ s}^{-1}$. In den Berechnungen wird eine Anregungsrate des RU $\Gamma_{Ex,Ru} = P_{photon}\sigma_{RU} = 10 \text{ s}^{-1}$ angenommen. Verschiedene *gain*-Faktoren Θ im Bereich von $1 - 10^4$ werden getestet. Die Ergebnisse aller drei Objectives (siehe Gl. 2.11, 2.13 und 2.14), optimiert durch *multi-objective* Optimierungen, sind in den

Abb. 2.8 und 2.9 dargestellt. Die Energie-Effizienz η als Funktion der Anregungsenergie $h\nu_g$ stellt für jeden *gain*-Faktor Θ eine Pareto-Front dar (Abb. 2.8).

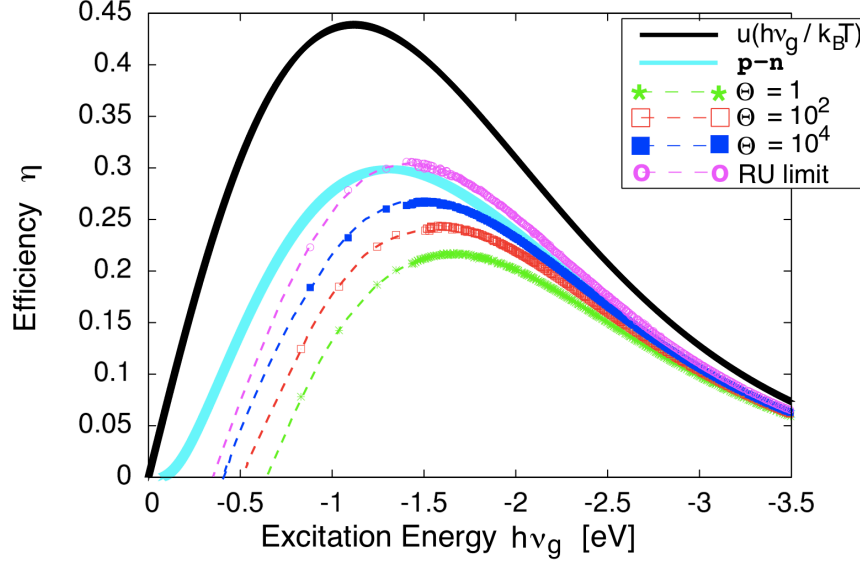


Abbildung 2.8: NSGA-II optimierte Ergebnisse: *detailed balance* Effizienz-Limit von Photochemischen Zellen verglichen mit dem Shockley-Queisser-Limit in Halbleiter-basierten Solarzellen.

Das Effizienzlimit der Ladungsseparations-Einheit (*RU*) beträgt 33.5% bei einer optimalen Anregungsenergie $h\nu_g = 1.45$ eV (8.55 nm) (Abb. 2.8, magenta Linie und Abb. 2.6, C). Für Antennensysteme mit einem *gain*-Faktor $\Theta = 10^2$ ist eine maximale Energieeffizienz $\eta = 24.4$ % möglich (Abb. 2.8, rote Linie), die optimale Anregungsenergie $h\nu_g$ des primären Elektronendonors 0 beträgt 1.55 eV (800 nm). Diese Effizienz η eines *PU* kann mit der einer hypothetischen, idealen Halbleiter-basierten *single-junction* Photodiode mit 100% Quanteneffizienz der Photonen-zu-Ladungs Konversion im *detailed balance* Limit verglichen werden (Abb. 2.8, cyanfarbene Linie, $\eta_{pn,max} = 31.8$ %) [1]. Die maximale publizierte Energieeffizienz von Silizium-basierten Solarzellen beträgt 25 % [2].

Falls keine Verstärkung durch ein Antennensystem möglich ist, wird die optimale Anregungsenergie $h\nu_g$ um 0.1 eV zu höheren Energien verschoben (Abb. 2.8, grüne Linie, $h\nu_{g,max} = 1.65$ eV), die *PU* ist in der Lage, eine Energieeffizienz $\eta = 21.7$ % zu liefern. Der Effizienzabfall wird durch den Anstieg des dissipierten Potentials U_{loss} verursacht, welches benötigt wird um die thermischen Rekombinationsverluste effektiv zu unterdrücken. Im Regime von geringen Anregungsraten (geringe Beleuchtung und/oder kleine Antennengröße) unterliegen die Ladungsträger im *ESS* einer anteilig höheren thermischen Rekombination über die *RU*. Diese Rekombination muss durch ein erhöhtes U_{loss} kompensiert werden. Die Ergebnisse für kleine Generationsraten Γ_{gen} verdeutlichen den Einfluß von Antennensystemen in der photochemischen Energiekon-

version: die Überhöhung der effektiven Anregungsrate Γ_{Ex} des RU durch große Werte für Θ verbessert die Effizienz der Energiekonversions-Einheit. Für große Antennensysteme mit Verstärkungsfaktoren in der Größenordnung von $\Theta = 10^4$ (Abb. 2.8) kann ein Effizienz-Limit $\eta = 26.8\%$ erreicht werden. Ein weiterer Anstieg in Θ führt zu einer Sättigung in der Generationsrate Γ_{gen} (siehe Gl. 2.6 und 2.10) und somit zu einer Verringerung der Effizienz η .

Aus den in Abb. 2.8 dargestellten Ergebnissen kann, für gegebene Werte von Θ , die optimale Gap-Energie ermittelt werden. Dies legt die benötigte elektronische Struktur des initialen Elektronendonors fest und hat somit Auswirkungen auf die elektrischen Parameter der gesamten PU . Für die angepassten Gap-Energien ($h\nu_g = 1.45\text{-}1.64$ eV, 855-751 nm) können nun die normierte Leistung P_{norm} , sowie der normierte Strom $I_{norm} = \Phi_{PU}$ als Funktion der nutzbaren Spannung U ermittelt werden (siehe Abb. 2.9). Dies legt den optimalen Betriebspunkt der gesamten PU fest. Die normierte Leistung P_{norm} der PU ist in Abb. 2.9, oben als Funktion der nutzbaren Spannung U für die verwendeten *gain*-Faktoren Θ dargestellt. Die jeweiligen optimalen Betriebspunkte sind $P_{max} = 67.2\%$ ($\Theta = 10^4$) bei einer Spannung $U = 1.08$ eV, $P_{max} = 61.9\%$ ($\Theta = 10^2$) bei einer Spannung $U = 1.05$ eV und $P_{max} = 57.4\%$ ($\Theta = 1$) bei einer Spannung $U = 1.01$ eV. Die zugehörigen Strom-Spannungs-(I-U) Beziehungen der PU sind in Abb. 2.9, unten abgebildet. Die PU liefert im stationären Zustand einen normierten Strom $I_{norm} = 92 - 95\%$. Bei großer Überhöhung durch das Antennensystem (Abb. 2.9, blaue Symbole) beginnt die Sättigung gemäß Gl. 2.6 und somit eine Verringerung des Stroms I_{norm} , sichtbar für kleine Spannungen U . Die Leerlaufspannung U_{oc} erreicht Werte von 1.07 - 1.19 V und ist somit signifikant höher als in Silizium basierten Solarzellen (0.9 V) [1].

Die verwendeten Verstärkungsfaktoren Θ des Antennensystems stellen Grenzfälle mit verschiedenen dominierenden Verlustkanälen dar. Im Falle großer Überhöhung ist die Ladungsrekombination innerhalb der RU der einzige dominierende Verlustkanal, welcher durch eine optimale Konfiguration des RU (siehe Abschnitt 2.2) unterdrückt werden muss. In diesem Grenzfall kann das nutzbare Potential U genähert werden als $Ue = h\nu_g - \Delta G_{RU}$, allerdings unterliegt der Strom einer Sättigung ($I_{norm} = 92\%$). Das Fehlen eines Antennensystems muss durch eine erhöhte Quanteneffizienz kompensiert werden ($I_{norm} = 95\%$), da nun eine optimale Gesamtquantenausbeute Φ_{PU} für ein effizientes PU unerlässlich ist. Die effektive Unterdrückung der thermischen Wiederbesetzung von intermediären Radikalpaar-Zuständen (siehe Gl. 2.8 und 2.10) benötigt jedoch einen zusätzlichen Potentialgradienten $U_{loss} = 260$ meV, welcher die Gesamteffizienz der PU verringert.

Abschließender Vergleich: Abschließend ist ein Vergleich der Hauptverlustkanäle in Halbleiter-basierten Systemen und Photochemischen Reaktionszentren von Interesse. Das *detailed balance* Limit von Halbleitern wurde für einen idealen Zellenaufbau, also für eine perfekt absorbierende Zelle mit 100% Photonen-zu-Ladungs Konversionseffizienz abgeleitet [1]. Eine angemessene Abschätzung der unvermeidbaren zusätzlichen

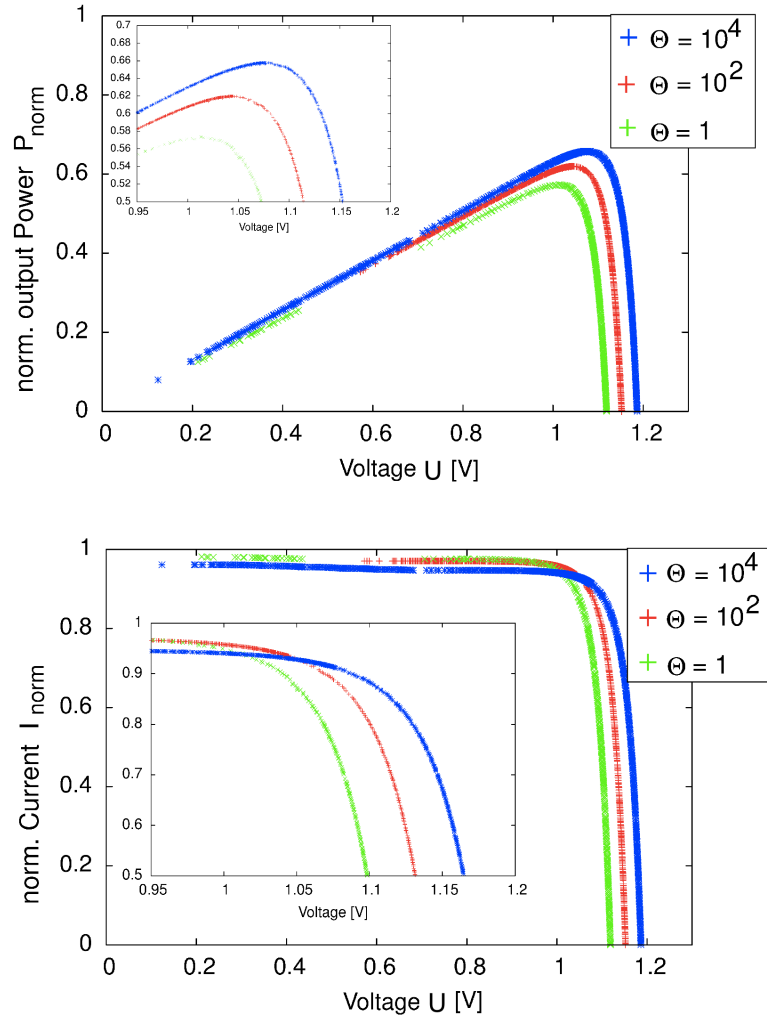


Abbildung 2.9: NSGA-II optimierte Ergebnisse: Normierte Leistung P_{norm} als Funktion der verfügbaren Spannung (oben). Strom-Spannungs-(I-U) Beziehung der photochemischen Energiekonversions-Einheit (unten).

Verluste (insbesondere der Betrieb bei $\simeq 90\%$ Photonen-zu-Ladungs Konversionseffizienz) vermindert die Effizienz auf 26–27%. Die Berücksichtigung von zusätzlichen Rekombinationsprozessen führt zu einer weiteren Effizienzminderung, nahezu identisch zur besten technisch realisierten Effizienz von 25% [2]. Dies deutet an, dass das theoretische Effizienz-Limit einer *single-junction* Solarzelle bereits nahezu erreicht wird und dass Ladungsrekombination nur einen geringfügigen Verlustkanal darstellt. Die räumliche Trennung der mobilen Elektronen-Loch-Paare in der Inversionsschicht erfolgt auf der μm -Skala, die hohe dielektrische Konstante des Halbleitermaterials ($\epsilon > 12$) führt zu einer effektiven Abschirmung des attraktiven Coulombpotentials.

In artifiziiellen *PU* erfolgt die Ladungsseparation auf der molekularen Skala, also innerhalb weniger nm, und Ladungsrekombination zwischen intermediären Radikalpaar-Zuständen ist somit unvermeidbar. Diese muss durch schnelle Ladungsseparation, realisiert durch geeignete Energiedifferenzen und Tunnelabstände, minimiert werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten, quantitativen Berechnungen im *detailed balance* Limit von künstlichen *PU* berücksichtigen die Verlustkanäle der Ladungsrekombination, sowie der thermischen Wiederbesetzung aller intermediären Radikalpaar-Zustände und zeigen Strategien auf, diese zu minimieren. Die Ladungsseparation auf der nm-Skala erlaubt es die Lichtabsorption durch einen vergrößerten Wirkungsquerschnitt in speziell angepassten Farbstoffen und Antennensystemen zu verbessern. Speziell im Grenzfall niedriger Sonneneinstrahlung sind Antennensysteme für hohe Energieeffizienz von essentieller Bedeutung.

Zusammenfassung:

Natürliche photosynthetische Reaktionszentren sind auf eine hohe Quantenausbeute Φ der Ladungsseparation optimiert und arbeiten bei einem definierten elektrochemischen Potential ΔG_{chem} , welches durch die nachfolgende Dunkelreaktion vorgegeben wird. Sie sind nicht auf höchste Energiekonversion optimiert. Die verwendeten evolutionären Algorithmen erlauben es Designkriterien für die initialen Reaktionsschritte einer photochemischen Energiekonversions-Einheit zu entwickeln, welche als *front-end* einer chemischen Solarzelle agiert und bei höchster Energiekonversions-Effizienz operiert.

Unter Verwendung typischer biologischer oder chemischer Rahmenbedingungen, welche die Neutralisationszeit τ_{chem} der *RU* durch externe Kontakte innerhalb von 1 μs erlauben, wurden die folgenden Anforderungen entwickelt: Das *RU* muss aus einer Kette von mindestens fünf Redox-Zentren bestehen, deren primäre Elektronen-Träger in naher räumlicher Umgebung (unter 5 Å) und sorgfältig ausbalancierte freie Energiedifferenzen ΔG_{ij} aufweisen sollten. Der lichtabsorbierende primäre Elektronendonator muss für effizienten ET mit geringen Verlustraten konstruiert sein ($\gamma_{P^*} < 1/500$ ps).

Die optimierte photochemische *RU*, welches das Sonnenemissions-Spektrum durch eine ideale Lichtsammel-Antenne abdeckt, besitzt eine optimale Gap-Energy $\Delta G_{hv} = 1.34\text{-}1.65$ eV und liefert eine Nutzenergie ΔG_{chem} von 1.07-1.19 eV. Photochemische Energiekonversions-Einheiten, welche diese Kriterien erfüllen, arbeiten bei einer mono-

chromatischen Energie-Effizienz von bis zu $\eta_{mono} = 76\%$ und einer Quantenausbeute $\Phi = 92-95\%$.

Die gesamte artifizielle *PU* besitzt das Potential, die Sonnenenergie direkt in energiereichen Verbindungen zu speichern. Der Ansatz der photochemischen Energiekonversion durch optimierte Reaktionszentren ermöglicht es, vergleichbare Energieeffizienzen wie photovoltaische Solarzellen zu erzielen. Die Simulationen sollen hierbei einen Entwurf für zukünftige artifizielle Systeme darstellen und die direkte Verbesserung bestehender experimenteller Ansätze [56, 113, 114] inspirieren. In dieser Arbeit wurde das theoretische Effizienzlimit photochemischer Energiekonversion unter *detailed balance* Bedingungen durch eine Kombination von evolutionärer Optimierung und ET-Theorie abgeleitet. Das realistische Modell gibt die ET-Lebenszeiten und Quantenausbeuten von bakteriellen RC mit hoher Genauigkeit wieder und bildet die Grundlage Designstrategien für artifizielle Ladungsseparations-Einheiten zu entwickeln. Die Simulationen legen nahe, dass insbesondere die initialen ET Schritte durch eine niedrige dielektrische Umgebung, und somit geringe Reorganisationsenergien, besonderer Optimierung erfordern. Erst dies gewährleistet die Funktionsweise einer effizienten *PU*. Für einen optimierte Ladungsseparations-Prozess wurde der Einfluss des Antennensystems auf die Energiekonversions-Effizienz η gezeigt. Die optimierte *PU* erlaubt eine theoretische Obergrenze der Energiekonversions-Effizienz η im Bereich von 21.7-26.8%.

Teil II

**Umgebungseffekte in reaktiver
Moleküldynamik:
T(6-4)T \rightarrow T(Dew)T
Valenz-Isomerisierung und
photogetriggerte S_N1 Reaktion**

Einführung:

Die dynamische Beschreibung ultraschneller, also auf der Femtosekunden-Zeitskala ablaufender Prozesse, stellt eine Herausforderung an die theoretische Chemie dar. Insbesondere der Einfluss der unmittelbaren Umgebung auf die Reaktionsdynamik kann die intrinsischen Eigenschaften molekularer Systeme beeinflussen und sogar kontrollieren [32, 115, 116]. Allgemein kann diese Umgebung in intramolekulare Anteile, also sterische und elektronische Effekte, sowie intermolekulare Anteile wie Lösungsmittel- oder Enzymumgebungen unterteilt werden. In Teil II dieser Arbeit werden anhand zweier exemplarischer Photoreaktion die intra- und intermolekulare Wirkung auf ein Zentralmolekül untersucht. In beiden Reaktionen sollen Strategien entwickelt werden um die ablaufende Dynamik im elektronisch angeregten Zustand und im Grundzustand zu erfassen, wobei unmittelbare, kontrollierende Umgebungseffekt berücksichtigt werden sollen.

Hierbei wird zunächst der Mechanismus der lichtinduzierten Isomerisierungsreaktion vom 6-4 Photoschaden zu seinem Dewar-Valenz-Isomer untersucht (Kapitel 4). Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Klärung, ob die Photoreaktion eine intrinsische Eigenschaft der monomeren, modifizierten DNA-Base 5-Methyl-2-Pyrimidinon (5M2P) darstellt und inwiefern die Verknüpfung im DNA-Strang zur Schadensbildung beiträgt. Ausgehend von einer statischen Beschreibung des Reaktionsmechanismus wird der vorhergesagte Mechanismus anhand von in der Arbeitsgruppe von Prof. Zinth realisierten zeitaufgelösten Experimenten und nicht-adiabatschen on-the-fly Simulationen überprüft.

Die lichtinduzierte S_N1 Reaktion, deren Reaktionsdynamik, trotz der fundamentalen Bedeutung in der organischen Chemie, auf einer mikroskopischen Skala bis jetzt ungeklärt ist, wird als weiteres System von theoretischer Seite untersucht (Kapitel 5). Hierbei wird der Einfluss der Lösungsumgebung auf die spektrale Signatur des naszierenden Benzhydryl Kations analysiert. Ein weiterer Fokus liegt auf dem photochemisch induzierten Bindungsbruch von Diphenylmethylenchlorid (DPMCl) als Precursor-Molekül zur Erzeugung der Benzhydryl Kationen. Letztendlich reagiert das intermediäre, elektrophile Kation in einer folgenden Kombinationsreaktion mit einem nukleophilen Lösungsmittel-Molekül und komplettiert so die gesamte S_N1 Reaktion. In dieser Arbeit werden hierzu on-the-fly *first principles* moleküldynamische (MD) Simulationen durchgeführt, welche in einem Mikrosolvations-Ansatz die intermolekulare Dispersions-Wechselwirkung berücksichtigen und geeignet sind, die verschiedenen parallelen Prozesse zu beschreiben (i.e. intramolekulare Relaxation, initiale (libronische) Solvatation, Bindungsbildung sowie nachfolgender Protonen-Transfer). Der Ansatz wird durch die Bestimmung der Solvations-Korrelationsfunktion $C_{Solv}(t)$

mit Ergebnissen der transienten optischen Spektroskopie überprüft. Insbesondere dieses wechselseitige Zusammenspiel von Simulationen und Pump-Probe Experimenten mit ultrakurzer Zeitauflösung (UV-Pump - IR-Probe bzw. UV-Pump - VIS-Probe) erlaubt es, die experimentellen Beobachtungen zu erklären und den Mechanismus von chemischen Reaktionen auf molekularer Ebene aufzudecken. Demzufolge stellt die Analyse von experimentellen Observablen, sowie deren mikroskopischer Ursprung für beide Photoreaktionen einen wichtigen Gesichtspunkt dieser Arbeit dar.

Im folgenden Kapitel 3 werden zunächst die theoretischen Grundlagen zur quantenchemischen Beschreibung angeregter Zustände dargelegt, sowie die Konzepte der reaktiven Moleküldynamik auf der Femtosekunden-Zeitskala entwickelt.

3 Theoretische Grundlagen

In der dynamischen Beschreibung molekularer Prozesse existiert eine wohldefinierte Hierarchie an Näherungen, welche sich von der klassischen bis hin zur vollkommen quantenmechanischen Beschreibung von Systemen erstreckt. Im klassischen Grenzfall (Moleküldynamik = MD) wird die Wechselwirkung der Elektronen vollständig parametrisiert. Diese Parametrisierung wird durch die quantenmechanische Beschreibung der Elektronen in der ab-initio (on-the-fly) MD eliminiert, wobei die Kernbewegungen nach wie vor durch die Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik beschrieben werden. Durch die zusätzliche Definition quantenmechanischer Freiheitsgrade können in diesem Formalismus jedoch auch quantenmechanische Phänomene erfasst werden (z.B. nicht-adiabatische Relaxation von elektronischen Zuständen und Tunneleffekte) [117]. Quantendynamische (QD) Simulationen berücksichtigen auch das quantenmechanische Verhalten der Atomkerne, sind jedoch in der Regel auf Grund des Rechenaufwands auf einige wenige Freiheitsgrade beschränkt. Approximative QD-Methoden (z.B. *full multiple spawning* (FMS) [118] und *multi-configuration time dependent Hartree* (MC-TDH) [119]) vergrößern die Zahl der möglichen berücksichtigten Freiheitsgrade und seien der Vollständigkeit halber erwähnt.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die theoretischen Grundlagen für eine quantenmechanische Beschreibung der Elektronen in molekularen Systemen gegeben. Ein Schwerpunkt liegt auf der Beschreibung von elektronisch angeregten Zuständen. Hierauf basierend werden Konzepte der semi-klassischen on-the-fly Moleküldynamik behandelt.

3.1 Schrödingergleichung und die Born-Oppenheimer-Näherung

Die Zeitentwicklung eines quantenmechanischen Systems ist vollständig durch die zeitabhängige Schrödingergleichung gegeben

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t). \quad (3.1)$$

Diese beschreibt die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion Ψ unter dem Einfluss des Hamiltonoperators \hat{H} . Durch Integration der Differentialgleichung 1. Ordnung im Zeitintervall Δt erhält man

$$\Psi(t + \Delta t) = e^{-i\hat{H}\Delta t} \Psi(t) = \hat{U}(t, t + \Delta t) \Psi(t), \quad (3.2)$$

mit dem Propagator $\hat{U}(t, t + \Delta t) = e^{-i\hat{H}\Delta t}$. Dieser beschreibt die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion Ψ . Für einen zeitabhängigen Hamiltonoperator $\hat{H}(t)$ (z.B. durch den Einfluss eines Laserfeldes) muss ein genügend kleiner Zeitschritt Δt verwendet werden, so dass im Zeitintervall Δt der Hamiltonoperator als konstant angesehen werden kann.

Die stationäre Schrödingergleichung wird durch einen Separationsansatz erhalten:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{mit} \quad \hat{H} = \hat{T}_{nuc} + \underbrace{\hat{T}_{el} + \hat{V}_{el,el} + \hat{V}_{nuc,nuc} + \hat{V}_{nuc,el}}_{\hat{H}_{el}} \quad (3.3)$$

Hierbei stellen \hat{T}_{nuc} und \hat{T}_{el} die Operatoren der kinetischen Energie der Atomkerne bzw. Elektronen dar. Die Operatoren $\hat{V}_{el,el}$, $\hat{V}_{nuc,nuc}$ und $\hat{V}_{nuc,el}$ beschreiben die attraktiven und repulsiven Coulombwechselwirkungen der Elektronen und Kerne. Diese können zusammen mit \hat{T}_{el} zum elektronischen Hamiltonoperator \hat{H}_{el} in der vollständigen, zeitunabhängigen Basis aller elektronischen Zustände $\{\Phi_i(x_{el}; x_{nuc})\}$ zusammengefasst werden. Die Wellenfunktion Ψ der stationären Schrödingergleichung (Gl. 3.3) ist von den Koordinaten aller Kerne x_{nuc} und Elektronen x_{el} abhängig, was zu einer Kopplung der Bewegung aller Teilchen führt. Dies wird als nicht-adiabatisches Bild bezeichnet. Es ist möglich die Gesamtwellenfunktion als Produktansatz in der Basis der elektronischen Eigenfunktionen $\{\Phi_i(x_{el}; x_{nuc})\}$ zu entwickeln:

$$\Psi(x_{nuc}, x_{el}) = \sum_{i=1}^n \psi_i(x_{nuc}) \Phi_i(x_{el}; x_{nuc}), \quad (3.4)$$

wobei $\psi_i(x_{nuc})$ den Kernanteil und $\Phi_i(x_{el}; x_{nuc})$ den elektronischen Anteil der Wellenfunktion des n -ten elektronischen Zustands dar stellt. Letzterer hängt parametrisch von den Kernkoordinaten x_{nuc} ab. Wendet man den Hamiltonoperator auf diese Produktwellenfunktion an, so führt dies zu einer exakten Beschreibung des Systems mit vollständig gekoppelter Kern- und Elektronenbewegung. Nachfolgende Multiplikation mit $\sum_{j=1}^n \Phi_j^*(x_{el}; x_{nuc}) = \langle \Phi_j |$ ¹ und Integration über alle Koordinaten der Elektronen x_{el} ergibt

$$\sum_i \sum_j \left\{ H_{i,j} |\psi_i\rangle + \langle \Phi_j | \hat{T}_{nuc} | \Phi_i \psi_i \rangle = E \sum_i |\psi_i\rangle \right\} \\ \text{mit} \quad H_{i,j} = \langle \Phi_j | H_{el} | \Phi_i \rangle. \quad (3.5)$$

Hierbei entspricht die Matrix H_{ij} der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung. Auf Grund der Orthonormalität der elektronischen Zustände ($\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$) ist H_{ij} diagonal, die Lösungen konstruieren die adiabatischen Born-Oppenheimer Potentialflächen $V_i(x_{nuc})$ (s.u.). Das Integral $\langle \Phi_j | \hat{T}_{nuc} | \Phi_i \psi_i \rangle$ berücksichtigt die Wirkung des kinetischen Anteils des Kernhamiltonians \hat{T}_{nuc} sowohl auf die Kernwellenfunktion $|\psi_i\rangle$,

¹ Parallel zur Formulierung in Wellenfunktionen $\Phi(x_{el})$ wird in dieser Arbeit auch der Bra-Ket-Formalismus eingesetzt.

als auch auf die elektronische Wellenfunktion $|\Phi_i\rangle$ und koppelt die elektronischen Zustände $|\Phi_i\rangle$ und $|\Phi_j\rangle$. Es kann ein Kopplungsoperator definiert werden, der diese nicht-adiabatischen Kopplungen \hat{C}_{ji} beinhaltet. Die gekoppelte Kern-Schrödingergleichung stellt sich dar als:

$$\left\{ \hat{T}_{nuc} + V_i + \sum_j \hat{C}_{ji} \right\} |\psi_i\rangle = E|\psi_i\rangle \quad (3.6)$$

Bis hier ist die Beschreibung des Systems exakt, es wurden keine Näherungen in der Wellenfunktion oder im Hamiltonoperator angenommen, sofern eine vollständige elektronische Basis zu Grunde gelegt wird. Der Kopplungsoperator $\sum_j \hat{C}_{ji}$ kann in Matrix-Form dargestellt werden, welche in der adiabatischen Basis (Gl. 3.4) in der Regel nicht diagonal ist.

$$\hat{C}_{ji} = 2T_{ij}^{(1)} \cdot \nabla + T_{ij}^{(2)} = 2\langle \Phi_i | \nabla \Phi_j \rangle \nabla + \langle \Phi_i | \nabla^2 \Phi_j \rangle \quad (3.7)$$

Hierbei stellt ∇ die mehr-dimensionale Ableitung nach den massegewichteten Kernkoordinaten q dar. Der erste Term $T_{ij}^{(1)}$ in Gl. 3.7 stellt einen Vektor im n -dimensionalen Koordinatenraum dar und wird als *derivative coupling* Vektor bezeichnet. Die Matrix $T_{ij}^{(1)}$ ist anti-Hermitesch ($T_{ij}^{(1)} = -T_{ij}^{(1)*}$). Der zweite skalare Term $T_{ij}^{(2)}$ kann aus $T_{ij}^{(1)}$ genähert werden [120].

Vernachlässigt man die Außerdiagonalelemente von \hat{C}_{ji} so entspricht dies der adiabatischen Näherung und liefert ein ungekoppeltes Gleichungssystem. Eine vollständige Vernachlässigung des Kopplungsoperator \hat{C}_{ji} entspricht der in der Molekülphysik und Quantenchemie häufig verwendeten Born-Oppenheimer-Näherung, welche für energetisch deutlich getrennte Zustände (d.h. eine Energieseparation größer als die vibronischen Energiedifferenzen) gerechtfertigt ist. An Entartungspunkten zwischen elektronischen Zuständen (= konische Durchschneidung, siehe Abschnitt 3.2.3) verliert die Born-Oppenheimer-Näherung ihre Gültigkeit. Hier weisen insbesondere die *derivative coupling* Vektoren $T_{ij}^{(1)}$ (Gl. 3.7) ein divergierendes Verhalten auf. Die der Born-Oppenheimer-Näherung zu Grunde liegende physikalische Vorstellung ist, dass die gegenüber den Kernen sehr viel leichteren Elektronen der Bewegung der schweren Kerne instantan folgen. Die Schrödingergleichung in der Born-Oppenheimer-Näherung ergibt sich somit als

$$\hat{H}\Psi = \sum_{i=1}^n \left\{ \Phi_i(x_{el}; x_{nuc}) \hat{T}_{nuc} \psi_i(x_{nuc}) \right\} + \sum_{i=1}^n \left\{ \psi_i(x_{nuc}) \hat{H}_{el} \Phi_i(x_{el}; x_{nuc}) \right\} \quad (3.8)$$

Dies ermöglicht eine getrennte Betrachtung der Elektronen- und Kernbewegung, woraus sich die elektronische Schrödingergleichung ergibt:

$$\hat{H}_{el} \Phi_i(x_{el}; x_{nuc}) = V_i(x_{nuc}) \Phi_i(x_{el}; x_{nuc}) \quad (3.9)$$

Diese beinhaltet die Kern-Kern-Abstoßung und ist parametrisch von den Kernkoordinaten abhängig. Durch Lösung der elektronischen Schrödingergleichung für verschiedene Kernanordnungen werden die Eigenwerte $V_i(x_{nuc})$ als Potentialfläche des i -ten

elektronischen Zustands berechnet. Diese dienen als Grundlage von quantendynamischen Simulationen (siehe Abschnitt 5.1). Da on-the-fly dynamischen Simulationen (siehe Abschnitt 3.3) nur lokale Informationen der Potentialfläche benötigen, kann deren vorherige Konstruktion umgangen werden. Dies erfordert jedoch die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung zu jedem Zeitschritt.

3.2 Quantenchemische Methoden für elektronisch angeregte Zustände

Das zentrale Thema der Quantenchemie ist die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung im Feld fester Kernegeometrien (Gl. 3.9), ihre Lösungen für verschiedene Kernegeometrien liefern die Potentialflächen des i -ten Zustandes. Hierbei spielt das *Hartree-Fock*-Verfahren und *post-Hartree-Fock*-Verfahren eine zentrale Rolle.

3.2.1 Hartree-Fock-Theorie

Die elektronische Wellenfunktion wird in der *Hartree-Fock*-Theorie als eine *Slater*-Determinante aus den Einteilchen-Wellenfunktionen χ_μ (bestehend aus Ortswellenfunktion $\phi_\mu(x_{el})$ und einer Spinwellenfunktion σ_μ) aufgestellt, welche das Antisymmetrie-Prinzip bezüglich Vertauschung zweier Teilchen erfüllt:

$$\Phi(x_{el}) = \Phi^{HF}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \dots & \chi_1(N) \\ \chi_2(1) & \dots & \chi_2(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \chi_N(1) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.10)$$

Die Wellenfunktion Φ^{HF} beinhaltet die Austausch-Korrelation zweier Elektronen mit parallelem Spin, die Korrelation von Elektronen mit anti-parallelem Spin wird jedoch nicht berücksichtigt. Daher stellt sie die exakte Wellenfunktion eines Systems nicht-wechselwirkender Fermionen dar und ist keine Eigenfunktion des Hamiltonoperators \hat{H}_{el} , die Eigenwertgleichung 3.9 ist somit nicht direkt lösbar. Der Energieerwartungswert der *Hartree-Fock*-Theorie ist gegeben durch

$$E_{HF} = \langle \Phi^{HF} | H_{el} | \Phi^{HF} \rangle. \quad (3.11)$$

Durch Funktionalvariation von Gl. 3.11 bezüglich der verschiedenen Spinorbitalen χ_μ im Formalismus der Lagrange-Multiplikatoren erhält man einen Satz von Gleichungen, die nicht-kanonischen *Hartree-Fock*-Gleichungen:

$$\hat{f}|\chi_\mu\rangle = \sum_{\nu} \theta_{\nu,\mu} |\chi_\nu\rangle \quad (3.12)$$

Die Eigenwerte dieses Gleichungssystems $\theta_{\nu,\mu}$ stellen die Einteilchen-Energien dar. Der Fock-Operator \hat{f} besteht aus dem Einteilchen-Operator \hat{h}_0 als Hamiltonoperator eines Elektrons im Feld der Kerne, und einem effektiven Potential V_{eff} :

$$\hat{f} = \hat{h}_0 + \hat{V}_{\text{eff}} = \hat{h}_0 + \sum_{\mu=1}^N (\hat{J}_{\mu} - \hat{K}_{\mu}) \quad (3.13)$$

Dieses beschreibt das Feld, welches das i -te Elektron im gemittelten Feld aller anderen Elektronen erfährt (*mean field* Theorie). Der lokale Coulomb-Operator \hat{J}_{μ} beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung des i -ten Elektrons im gemittelten Feld aller anderen Elektronen. Der nicht-lokale, rein quantenmechanische Austausch-Operator \hat{K}_{μ} resultiert aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion Φ^{HF} .

Die Eigenwerte $\theta_{\nu,\mu}$ stellen eine hermitesche Matrix dar, welche durch eine unitäre Transformation diagonalisiert werden kann. Man erhält ein neues Gleichungssystem mit transformierten Orbitalen $|\chi'_{\mu}\rangle$ und dem invarianten Fock-Operator:

$$\hat{f}|\chi'_{\mu}\rangle = \epsilon_{\mu}|\chi'_{\mu}\rangle. \quad (3.14)$$

Diese werden als kanonische *Hartree-Fock*-Gleichungen bezeichnet und stellen ein Pseudo-Eigenwert-Problem dar. Da der Fock-Operator selbst von den Orbitalenergien abhängt, werden diese Gleichungen iterativ bis zur Selbstkonsistenz (nicht garantiert) gelöst (*Self-Consistent-Field*-Methode). Die Eigenwerte ϵ_{μ} werden als Orbitalenergien interpretiert. Die Spinorbitale χ'_{μ} können als Linearkombination in der Basis von Atomorbitalen $\{\varphi_n\}$ konstruiert werden (LCAO-Ansatz), in der Praxis werden jedoch meist quadratisch integrierbare Funktionen (z.B. Gaußfunktionen) gewählt.

$$\chi_{\mu}(x) = \sum_{n=1}^N c_{n,\mu} \varphi_n(x). \quad (3.15)$$

Da die Basis nicht beliebig groß gewählt werden kann, ist die Auswahl einer ausreichenden Basis in der Quantenchemie von entscheidender Bedeutung.

Verwendet man die Einteilchenorbitale in den kanonischen *Hartree-Fock*-Gleichungen, erhält man ein spinunabhängiges Matrixeigenwertproblem, die *Roothan*-Gleichungen

$$\tilde{F}C = \epsilon SC, \quad (3.16)$$

mit der Fockmatrix \tilde{F} und der Überlapp-Matrix S . Die *Roothan*-Gleichungen werden iterativ gelöst und so die Hartree-Fock-Wellenfunktion Φ^{HF} , sowie die minimale Grundzustandsenergie berechnet.

Durch die in der *Hartree-Fock*-Theorie durchgeführte Eindeterminaten-Näherung der Wellenfunktion wird nur die Korrelation zweier Teilchen mit parallelem Spin berücksichtigt (siehe oben). Der systematische Fehler als Differenz zwischen der niedrigsten *Hartree-Fock*-Energie E_{HF} und der exakten (nicht-relativistischen) Energie E_{el} wird als Korrelationsenergie E_{corr} definiert [121].

$$E_{corr} = E_{el} - E_{HF} \quad (3.17)$$

Diese beträgt im Normalfall etwa 1 % der Gesamtenergie und liegt somit in der Größenordnung von Bindungsenergien. Grundsätzlich wird bei der Berechnung von E_{corr} zwischen statischer Elektronenkorrelation und dynamischer Elektronenkorrelation unterschieden. Hierbei ist der statische Anteil auf die begrenzte Gültigkeit der Eindeterminaten-Näherung der Wellenfunktion Φ^{HF} , z.B. in Dissoziationsproblemen oder in der Nähe von Entartungspunkten verschiedener Potentialflächen, zurück zu führen. Der dynamische Anteil resultiert aus der kurzreichweitigen, abstoßenden Wechselwirkungen der Elektronen, wenn sich diese in lokalisierten Orbitalen nahe kommen. Die folgenden Abschnitte 3.2.2 und 3.2.4 zeigen Möglichkeiten auf, beide Arten von E_{corr} zu erfassen.

3.2.2 Multi-Konfigurations-Methoden

Zur Berücksichtigung der Korrelationsenergie E_{corr} kann die elektronische Wellenfunktion durch eine Linearkombination mehrerer *Slater*-Determinaten mit verschiedener Konfigurationen entwickelt werden, diese Methoden werden auch als *Configuration Interaction*- (=CI-) Methoden bezeichnet.

$$|\Phi^{CI}\rangle = c_0|\Phi^{HF}\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{a,b,r,s} c_{a,b}^{r,s} |\Phi_{a,b}^{r,s}\rangle + \dots = \sum_{i=1}^N c_i |\Phi_i\rangle \quad (3.18)$$

Die Gesamtenergie des Systems wird durch den Variationsansatz

$$E_{exakt} \leq \frac{\langle \Phi^{CI} | \hat{H}_{el} | \Phi^{CI} \rangle}{\langle \Phi^{CI} | \Phi^{CI} \rangle} = E^{CI} \quad (3.19)$$

beschrieben und durch Variation der Koeffizienten c_i minimiert. Eine *full-CI*-Entwicklung der Wellenfunktion berücksichtigt alle möglichen Konfigurationen in der Basis der Spinorbitale und liefert für eine unendlich große Basis die exakte atomare oder molekulare (nicht-relativistische) Wellenfunktion. Das große Problem stellt die schnell anwachsende Zahl der möglichen Determinanten einer *full-CI*-Entwicklung dar, wodurch der Rechenaufwand für n Elektronen und m -fache Anregungen in etwa mit n^{m+2} skaliert [122]. Es ist zwar möglich, die Anzahl der relevanten Matrixelemente $H_{i,j} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$ auf Grund des Brillouin-Theorems sowie der Slater-Condon-Regeln zu reduzieren, trotz allem ist eine *full-CI*-Entwicklung der Wellenfunktion $|\Phi^{CI}\rangle$ nur für sehr kleine molekulare Systeme möglich.

Zur Behandlung größerer Systeme wurden Abwandlungen der CI-Verfahren entwickelt, wozu als wichtige Variante das MCSCF-Verfahren (*multi-configuration self consistent field*) zählt. Die am häufigsten, und in dieser Arbeit ausschließlich verwendete MCSCF-Methode ist die *complete active space SCF*- (CASSCF-) Methode [123]. Hier werden die Einelektronenorbitale χ_μ in *besetzte*, *aktive* und *unbesetzte* Orbitale unterteilt. Die besetzten Orbitale bleiben während des gesamten SCF-Verfahrens doppelt besetzt und tragen somit nicht zur Konfigurationsentwicklung bei. Die Elektronen

der *aktiven* Orbitale bilden alle möglichen Konfigurationen durch Anregungen innerhalb der *aktiven* Orbitale, und somit eine *full-CI*-Entwicklung in einem Unterraum der Orbitale, dem aktiven Raum:

$$|\Phi^{CAS}\rangle = c_0|\Phi^{HF}\rangle + \sum_i^N c_i|\Phi_i\rangle. \quad (3.20)$$

Zur Optimierung des Energieerwartungswertes nach dem Variationsprinzip (Gl. 3.19) werden sowohl die Koeffizienten c_i der CI-Entwicklung (Gl. 3.20), als auch die Koeffizienten $c_{n,\mu}$ der *besetzten* und *aktiven* Spinorbitale in einem iterativen Prozess simultan variiert, wobei ein Konvergenzverhalten zweiter Ordnung erreicht wird [124, 125].² Hierbei werden die CI-Koeffizienten direkt minimiert, wogegen die Änderung der MO-Koeffizienten $c_{n,\mu}$ durch eine unitäre Transformation beschrieben wird:

$$|\Phi'_i\rangle = \sum_r^N |\Phi_r\rangle U_{ri}, \quad (3.21)$$

wobei \mathbf{U} in Exponentialform dargestellt wird

$$\mathbf{U}(\mathbf{R}) = \exp(\mathbf{R}) = \mathbf{1} + \mathbf{R} + \frac{1}{2}\mathbf{R}\mathbf{R} + \dots \quad \text{mit} \quad \mathbf{R} = -\mathbf{R}^\dagger. \quad (3.22)$$

Die Matrixelemente R_{ri} ($r > i$) der antisymmetrischen Matrix \mathbf{R} stellen einen Satz an unabhängigen, variationellen Parametern dar, welche Orbitalrotationen beschreiben. Durch die Nachoptimierung der Orbitale genügt eine Entwicklung der Wellenfunktion mit relativ wenigen Konfigurationen zur guten Beschreibung der statischen Elektronenkorrelation. MCSCF-Methoden eignen sich besonders, wenn die Wellenfunktion nicht durch eine Konfiguration dominiert wird, sondern mehrere Konfigurationen wichtige Beiträge zur Wellenfunktion liefern. Dies ist z.B. im Bereich kreuzender Potentialkurven und im Dissoziationsbereich molekularer Systeme der Fall [126].

Ein Problem von CASSCF-Berechnungen ist, dass die Anzahl der Konfigurationen (CSF = *configuration state functions*) mit zunehmender Systemgröße schnell ansteigt. Es besteht eine faktorielle Abhängigkeit von der Anzahl N der berücksichtigten *aktiven* Elektronen und insbesondere von der Anzahl M der *aktiven* Orbitale des aktiven Raumes. Die Anzahl der CSF ist gegeben durch die Weyl-Robinson Formel [127]

$$n_{CSF} = \frac{2S+1}{M+1} \binom{M+1}{M-(N/2)-S} \binom{M+1}{(N/2)-S} \quad (3.23)$$

wobei S den Gesamtspin darstellt. So ergeben sich für einen aktiven Raum aus 12 Elektronen in 12 *aktiven* Orbitalen (=CAS(12,12)) einer Singulett-Wellenfunktion bereits

²Die unbesetzten Orbitale werden im CASSCF Verfahren nicht nachoptimiert und tragen nicht zur CI-Entwicklung bei.

226512 CSF's, die praktische Limitierung für Energieberechnungen liegt mit heutigen Computern etwa bei CAS(16,16).³ Aus diesem Grund erfordert die Beschreibung elektronisch angeregter Zustände großer Moleküle (≈ 12 Schweratome) weiterführende Näherungsstrategien (siehe Abschnitt 3.2.5).

3.2.3 Konische Durchschneidungen als Entartungspunkte zwischen Potentialflächen

In molekularen Systemen mit n internen Freiheitsgraden können sich elektronische Zustände gleicher Symmetrie entlang einer $(n - 2)$ -dimensionalen Hyperlinie schneiden [130, 131] (das Kreuzungsverbot gilt hierbei nur für 2-atomige Moleküle [132, 133]). Am energetisch niedrigsten Punkt der Hyperlinie, der konischen Durchschneidung (= CoIn), ist die Energie des angeregten (bzw. energetisch höheren) Zustands in allen $(n-2)$ Freiheitsgraden minimal, der Gradient der Potentialfläche im $(n-2)$ dimensionalen Raum ist Null. Am Punkt der CoIn können zwei Koordinaten \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 definiert werden, die den *branching space* aufspannen [131, 134]. Auslenkungen in der $\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$ -Ebene heben die Entartung auf, die resultierende potentielle Energie besitzt die Gestalt eines Doppelkonus. Für Auslenkungen entlang aller verbleibender $(n-2)$ Freiheitsgrade (der *intersection space*) bleibt die potentielle Energie der beiden elektronischen Zustände entartet. Die orthogonalen Vektoren \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 sind Parallelen des *gradienten difference* Vektors

$$\mathbf{x}_1 = \nabla(E_1 - E_2), \quad (3.24)$$

sowie des bereits in Gl. 3.7 definierten *derivative coupling* Vektors

$$\mathbf{x}_2 = \langle \Phi_1 | \nabla | \Phi_2 \rangle = (E_2 - E_1)^{-1} \langle \Phi_1 | \nabla \hat{H}_{el} | \Phi_2 \rangle. \quad (3.25)$$

mit den Eigenvektoren Φ_1 und Φ_2 einer MCSCF bzw. CASSCF Berechnung (siehe Gl. 3.20) und der mehr-dimensionalen Ableitung nach den massegewichteten Kernkoordinaten $\nabla = \partial/\partial q$.

Optimierung von konischen Durchschneidungen (CoIn): Die Optimierung des energetisch niedrigsten Punktes der Kreuzungs-Hyperlinie erfordert eine Energieminimierung im $(n - 2)$ -dimensionalen Raum, welcher orthogonal zur $\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$ -Ebene ist. Hierfür kann entweder eine Nebenbedingung in Form eines Lagrange-Multiplikators eingeführt werden [135], oder direkt die Energiedifferenz $E_2 - E_1$ in der $\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$ -Ebene, sowie die Projektion der Energie E_2 im verbleibenden $(n - 2)$ -dimensionalen Raum minimiert werden [136]. Eine hinreichende Bedingung zur Minimierung von $E_2 - E_1$ in der $\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$ -Ebene stellt

$$\nabla(E_2 - E_1)^2 = 2(E_2 - E_1)\mathbf{x}_1 = 0 \quad (3.26)$$

³Mit den Programmpaketen GAUSSIAN03 [128] und MOLPRO2006.1 [129] kann ein aktiver Raum von bis zu 14 bzw. 32 Orbitalen behandelt werden.

dar. Da der Term $(E_2 - E_1)^2$ in der Umgebung der CoIn ein gleichmäßigeres Verhalten zeigt ist die Bedingung in Gl. 3.26 geeignet für eine quasi-Newton Minimierung. Da der Länge des *gradienten difference* Vektors \mathbf{x}_1 keine Bedeutung zukommt, muss dieser renormiert werden

$$f = 2(E_2 - E_1) \frac{\mathbf{x}_1}{\sqrt{\mathbf{x}_1 \cdot \mathbf{x}_1}}. \quad (3.27)$$

Das in der Optimierung verwendete Funktional besitzt die Form

$$\tilde{g} = g + f \quad \text{mit} \quad g = P\nabla E_2 \quad (3.28)$$

wobei P einen Projektionsoperator des n -dimensionalen Gesamtgradienten ∇E_2 auf den $(n - 2)$ -dimensionalen *intersection space* darstellt. Der Optimierungsalgorithmus zur Lokalisierung einer CoIn erfordert die Berechnung von \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 , sowie des *intersection space* Gradienten g . Diese stellen Ableitungen erster Ordnung der Wellenfunktion nach den Kernkoordinaten dar, dem beschriebenen Algorithmus liegt somit die erste Ordnung einer Taylor-Entwicklung um den Punkt der CoIn zu Grunde.

Eine darüber hinaus gehende Beschreibung zweiter Ordnung erlaubt es, einen Saum von konischen Durchschneidungen, also die minimale $(n - 2)$ -dimensionalen Hyperlinie, zu lokalisieren [137–140], die zwei lokale Minima im *intersection space* verbinden. Durch eine approximative Beschreibung zweiter Ordnung, welche die explizite Berechnung der Hessematrix (=Ableitung der zweiten Ordnung der Wellenfunktion nach den Kernkoordinaten) umgeht, ist das Auffinden von CoIn-Säumen recheneffizient möglich [141].

Die konsequente Weiterentwicklung des Konzeptes von CoIn-Säumen auf drei elektronische Zustände hat die Existenz von 3-Zustands-CoIn zu Folge [142]. Diese energetisch minimalen Entartungspunkte dreier elektronischer Zustände konnten in aktuellen Arbeiten lokalisiert [143, 144], sowie ihre Beteiligung in strahlungslosen Relaxationsprozessen gezeigt werden [145]. Die in dieser Arbeit optimierte 3-Zustands-CoIn (siehe Abschnitt 4.1) wurde mit dem Programmpaket COLUMBUS [146] basierend auf Funktionalvariation unter Verwendung von Nebenbedingungen im Formalismus der Lagrange-Multiplikatoren durchgeführt [142]. Hierbei werden die Anforderungen

$$\begin{aligned} \Delta E_{12}(q) + \mathbf{x}_1^{12}(q) \cdot \partial q &= 0 \\ \mathbf{x}_2^{12}(q) \cdot \partial q &= 0 \\ \Delta E_{23}(q) + \mathbf{x}_1^{23}(q) \cdot \partial q &= 0 \\ \mathbf{x}_2^{23}(q) \cdot \partial q &= 0 \\ \mathbf{x}_2^{13}(q) \cdot \partial q &= 0 \\ \nabla E_3 &= 0 \end{aligned} \quad (3.29)$$

als Nebenbedingungen eingeführt, die beiden ersten sind relevant zum Auffinden einer CoIn zwischen zwei Zuständen.

3.2.4 Dynamische Elektronenkorrelation

Die multi-Konfigurations-Methode CASSCF ist in der Lage, die statische Elektronenkorrelation zu erfassen und erlaubt es, die Form von Potentialflächen sehr genau zu beschreiben. Die akkurate Berechnung von quantitativen Werten, wie Anregungsenergien oder Barrierenhöhen wird jedoch maßgeblich durch die dynamische Elektronenkorrelation beeinflusst, welche als Differenz des exakten (nicht-relativistischen) Eigenwerts des elektronischen Hamilton-Operators und der CASSCF-Energie definiert ist [147]. Die dynamische Elektronenkorrelation im Grundzustand lässt sich effizient mit Hilfe der Møller-Plesset Störungstheorie bestimmen. Eine Möglichkeit, die dynamische Elektronenkorrelation von elektronisch angeregten Zuständen zu berücksichtigen, liefert die Multi-Referenz Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie. Hierbei werden die Vorteile des CASSCF-Verfahrens und der Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) zur MRPT2 Methode vereint [148].

In der Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) wird der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_{el} aus einem Hamiltonoperator \hat{H}_0 nicht-wechselwirkender Teilchen als Summe von Ein-Teilchen *Fock*-Operatoren konstruiert, die Wechselwirkung der fermionischen Elektronen ist im Störoperator \hat{H}_1 enthalten.

$$\begin{aligned}\hat{H}_{el} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \\ &= \sum_i \left[\hat{h}_0(i) + \hat{V}_{eff}(i) \right] + \hat{H}_1\end{aligned}\quad (3.30)$$

Hierbei stellt die HF-Energie (siehe Gl. 3.11 und 3.13) die Störungsenergie erster Ordnung dar. Die Berücksichtigung der Störungsenergie zweiter Ordnung $E_0^{(2)}$ ermöglicht die Verbesserung der Gesamtenergie über das HF-Limit hinaus:

$$E_0^{(2)} = \langle \Phi^{HF} | \hat{H}_1 | \Phi^{(1)} \rangle. \quad (3.31)$$

Die gestörte Wellenfunktion erster Ordnung $|\Phi^{(1)}\rangle$ wird in der Basis der ungestörten Wellenfunktionen durch Anregungen aus $|\Phi^{HF}\rangle$ in alle virtuellen Orbitale entwickelt. Aufgrund des Brillouin-Theorems reduzieren sich die zu berücksichtigenden Anregungen auf die zweifach angeregten Konfigurationen $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$. Es ergibt sich für die Störungsenergie zweiter Ordnung:

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b, r < s} \frac{\left| \langle \Phi^{HF} | \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle \right|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}. \quad (3.32)$$

Die Berechnung von $E_0^{(2)}$ erfordert die Auswertung von Matrixelementen zwischen der *Hartree-Fock*-Wellenfunktion $|\Phi^{HF}\rangle$ und allen zweifach angeregten Konfigurationen $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$, wobei nun, im Gegensatz zum CASSCF-Ansatz, alle virtuellen Orbitale berücksichtigt werden. Deren anti-bindender und delokalierter Charakter erlaubt die verbesserte Delokalisierung der sich abstoßenden Elektronen und erfasst somit einen Großteil

der dynamischen Elektronenkorrelation. Stellt die *Hartree-Fock*-Wellenfunktion $|\Phi^{HF}\rangle$ auf Grund der Ein-Determinanten-Näherung eine unzureichende Beschreibung der Referenzwellenfunktion dar (wie z.B. an Kreuzungspunkten von Potentialflächen), so muss ein Multi-Konfigurationsansatz verwendet werden.

Der Formalismus der Multi-Referenz Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie zweiter Ordnung (MRPT2) leitet sich aus der MP2-Theorie ab. Als ungestörte Referenzwellenfunktion dient eine MCSCF oder CASSCF Wellenfunktion $|\Phi^{CAS}\rangle$ (Gl. 3.20), welche bereits die statische Elektronenkorrelation berücksichtigt. Die Berechnung der MRPT2-Energie erfordert in Analogie zu Gl. 3.30 und 3.31 die Konstruktion eines Hamilton-Operators nullter Ordnung \hat{H}_0 , des Störoperators \hat{H}_1 sowie der gestörten Wellenfunktion erster Ordnung $|\Phi^{(1)}\rangle$. Der Hamilton-Operator nullter Ordnung \hat{H}_0 wird als eine Summe Fock-artiger Eielektronen-Operatoren aufgestellt und soll die Bedingung erfüllen, dass im Grenzfall einer einzigen Determinante als Referenzfunktion \hat{H}_0 der Møller-Plesset-Form erhalten wird. Durch Ein- und Zweifachanregung der CASSCF-Wellenfunktion in virtuelle Orbitale außerhalb des aktiven Raums wird der *first order interaction space* (FOI) V_{SD} erzeugt, welcher den Störoperator \hat{H}_1 definiert. V_{SD} kann als Analogon der zweifach-angeregten Konfigurationen $|\phi_{ab}^{rs}\rangle$ der MP2-Theorie betrachtet werden. Die Wellenfunktion erster Ordnung

$$|\Phi^{(1)}\rangle = \sum_j C_j |j\rangle, \quad |j\rangle \in V_{SD} \quad (3.33)$$

wird durch die iterative Optimierung der Koeffizienten C_j im linearen Gleichungssystem

$$\sum_{j=1}^M C_j \langle i | \hat{H}_0 - E_0 | j \rangle = -\langle i | \hat{H}_{el} | \Phi^{CAS} \rangle \quad \text{mit} \quad |i\rangle, |j\rangle \in V_{SD} \quad (3.34)$$

bestimmt, da $|j\rangle$ nicht notwendigerweise orthogonal in \hat{H}_0 sind [148].

Die MRPT2-Methode erlaubt eine quantitative Berechnung molekularer Größen (z.B. Anregungsenergien), wenn die statische Elektronenkorrelation durch die Referenzwellenfunktion $|\Phi^{CAS}\rangle$ gut beschrieben wird. Hierbei kann es jedoch, z.B. bei diffusen Orbitalen im Basissatz oder energetisch nahe liegenden Zuständen, zu zwei verschiedenen Arten von unphysikalischem Verhalten kommen. Zum einen können *intruder states* auftreten. Diese werden durch FOI-Zustände verursacht, die eine ähnliche Energie wie der Referenzzustand aufweisen und somit Singularitäten in der Matrix $\langle i | \hat{H}_0 - E_0 | j \rangle; |i\rangle, |j\rangle \in V_{SD}$ verursachen. Effektive Abhilfe schafft in diesen Fällen ein Shift-Parameter in \hat{H}_0 (= *level shift*) [149], der die Energie des gewünschten Zustands verschiebt und in der Störungsrechnung systematisch berücksichtigt werden kann.

Darüberhinaus kann ein unphysikalischer Verlauf von nahezu entarteten elektronischen Zuständen auftreten, welche auf MRPT2 Niveau ein doppeltes Kreuzungsverhalten aufweisen können (*double crossing* Problem). Hierbei schafft die Verwendung der

multi-state (= MS)-MRPT2 Methode Abhilfe [150]. Die MS-MRPT2 Wellenfunktion ist hierbei definiert als

$$|\Phi_I^{MS-MRPT2}\rangle = \sum_{p=1}^M C_{Ip} |\Phi_p^{SS-MRPT2}\rangle = \sum_{p=1}^M C_{Ip} |\Phi_p^{(1)}\rangle \quad (3.35)$$

wobei $|\Phi_p^{SS-MRPT2}\rangle$ *single-state* (= SS)-MRPT2 Wellenfunktionen darstellen, deren Linearkombination die MS-MRPT2 Wellenfunktion $|\Phi_I^{MS-MRPT2}\rangle$ bilden. M stellt die Gesamtzahl der berücksichtigten elektronischen Zustände dar und C_{Ip} sind die Misch-Koeffizienten der gebildeten Linearkombination. Zur Berechnung der MS-MRPT2 Eigenwerte wird eine effektive Hamilton-Matrix $\mathbf{H}^{MS-MRPT2}$ sowie die Überlappmatrix $\mathbf{S}^{MS-MRPT2}$ im Raum der SS-MRPT Wellenfunktionen konstruiert und durch Lösung des verallgemeinerten Eigenwert Problems die Misch-Koeffizienten C_{Ip} bestimmt [150, 151]. Die MS-MRPT2 Eigenwerte weisen einen energetischen Verlauf parallel zum entsprechenden *full-CI* Verlauf auf.

Neben der hohen Genauigkeit der MRPT2 Methode liegt ein großer Vorteil in der Verfügbarkeit von analytischen Gradienten [152, 153]. Dies erlaubt die Optimierung stationärer Punkte in elektronisch angeregten Zuständen. Darüberhinaus existieren Algorithmen, welche eine Lokalisierung von CoIn auf MS-MRPT2 Niveau erlauben [145, 151].

3.2.5 ONIOM

Die Methode ONIOM (= *our own N-layered integrated molecular orbital + molecular mechanics*) [154] stellt eine *Hybridmethode* dar, welche die Beschreibung großer Systeme durch Kombination verschiedener Rechenmethoden erlaubt. Hierbei wird das gesamte System in Schalen unterteilt, welche jeweils auf einem angemessenen theoretischen Niveau behandelt werden. Dem liegt die Philosophie zu Grunde, dass verschiedene Regionen des Systems eine unterschiedliche Rolle im ablaufenden chemischen Prozess spielen (z.B. elektronische und sterische Einflüsse). So sind hierfür Reaktionen geeignet, welche in einer lokalisierten Region eines Moleküls ablaufen, die Berücksichtigung des verbleibenden Restes jedoch eine Verbesserung der Genauigkeit oder eine Veränderung im Reaktionsmechanismus verursacht. Ein bekanntes Beispiel hierfür stellen reaktive Zentren von Enzymen dar, in welchen die Reaktion lokalisiert erfolgt, die Tertiärstruktur des Proteins die katalytische Reaktivität jedoch entscheidend beeinflusst.

Die Aufteilung des Moleküls in ein reaktives Modellsystem, welches auf einem hohen theoretischen Niveau behandelt wird (*high level Region*), sowie ein Restbestandteil, welcher auf niedrigerem Niveau behandelt wird (*low level Region*), gewährleistet eine angemessene Genauigkeit für die verschiedenen Regionen des Gesamtsystems (siehe Abb. 3.1) bei überschaubarem Rechenaufwand. Die meisten *Hybridmethoden* kombinieren quantenmechanische und klassische Methoden (QM:MM, z.B. MMVB [155]), die Grundidee der ONIOM-Methode erlaubt jedoch allgemeinere Kombinationen von

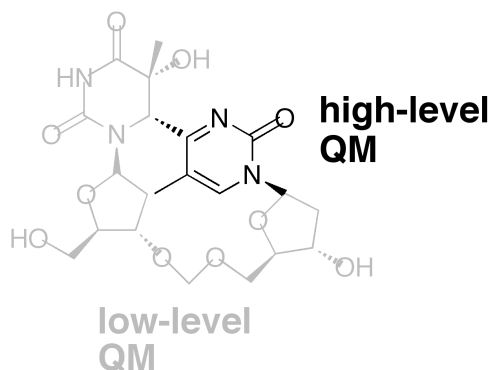


Abbildung 3.1: Beispiel einer ONIOM-Partitionierung: Das delokalisierte π -System wird auf hohem quantenchemischen Niveau beschrieben, während der Einfluss des Restmoleküls auf niedrigerem quantenchemischen Niveau erfasst wird.

theoretischen Methoden (z.B. QM:QM oder QM:QM:MM) [156]. Somit können verschiedenen Ansätze zur Beschreibung elektronisch angeregter Zustände kombiniert werden [157]. Dieser ganzheitliche Charakter der ONIOM-Methode erlaubt es, dass eine delokalisierte Anregung im elektronischen π -System aus der *high-level* Region in die *low-level* Region hinausreicht, und somit die Grenze der Regionen überschreitet [158]. Ein weiterer Vorteil im Gegensatz zu QM/MM-Methoden ist, dass Energiegradienten der verschiedenen Methodenkombinationen eindeutig definiert sind (siehe unten).

Die Energie einer *two-layer* ONIOM Rechnung wird durch eine Extrapolation erhalten und ist gegeben durch (die Erweiterung auf z.B. drei Layers ist straight-forward)

$$E(\text{ONIOM}) = E(\text{high}, \text{model}) + E(\text{low}, \text{real}) - E(\text{low}, \text{model}). \quad (3.36)$$

Für die ONIOM-Energie sind somit insgesamt drei Rechnungen nötig, eine Berechnung für das Model-System auf hohem theoretischen Niveau ($E(\text{high}, \text{model})$), sowie eine Berechnung für das gesamte System und das Modellsystem auf niedrigem theoretischem Niveau ($E(\text{low}, \text{real})$ bzw. $E(\text{low}, \text{model})$), für ein Beispiel einer möglichen Partitionierung siehe Abb. 3.1). Ziel der ONIOM-Berechnung ist es, das Gesamtsystem auf einem hohen theoretischen Niveau ($E(\text{high}, \text{real})$) zu reproduzieren. Hierbei wird die absolute Energie $E(\text{high}, \text{real})$ nicht erreicht, für relative Energien besteht jedoch eine gute Reproduzierbarkeit

$$\Delta E(\text{high}, \text{real}) \approx \Delta E(\text{ONIOM}). \quad (3.37)$$

Die Wirkungsweise von ONIOM-Berechnungen lässt zwei Interpretationen zu: zum einen werden durch den Term ($E(\text{low}, \text{real}) - E(\text{low}, \text{model})$) Substituenten-Effekte im Modellsystem berücksichtigt. Desweiteren kann eine Berechnung auf niedrigem theoretischen Niveau für das reale Gesamtsystem in der Modellregion systematisch verbessert werden ($E(\text{high}, \text{model}) - E(\text{low}, \text{model})$).

Elektronisch angeregte Zustände und Gradienten: Elektronisch angeregte Zustände können mit der ONIOM-Methode als relative Energiedifferenzen berechnet werden [157, 159], die Anregungsenergie einer two-layer ONIOM Rechnung ist somit gegeben durch

$$\begin{aligned}\Delta E(ONIOM) &= E^{S_1}(ONIOM) - E^{S_0}(ONIOM) \\ &= \Delta E(high, model) + \Delta E(low, real) - \Delta E(low, model)\end{aligned}\quad (3.38)$$

Dies beinhaltet die Polarisation der Wellenfunktion des angeregten Zustands im Modell durch das umgebende Gesamtsystem (z.B. ONIOM(CAS:CIS)). Im Falle einer lokalisierten Anregung auf ausschließlich das Modellsystem kann die Anregungsenergie genähert werden als [159]

$$\Delta E(ONIOM) = E^{S_1}(ONIOM) - E^{S_0}(ONIOM) \approx \Delta E(high, model). \quad (3.39)$$

Die *constrained low-level state* (=CLS) Näherung beinhaltet nur die Polarisation der Wellenfunktion im Modellsystem durch den Grundzustand des Gesamtsystems.

Die Energiegradienten $\nabla E(ONIOM)$ sind eindeutig definiert als:

$$\nabla E(ONIOM) = \nabla E(high, model) + \nabla E(low, real) - \nabla E(low, model) \quad (3.40)$$

Dieses ONIOM Potential kann für Geometrie-Optimierungen oder andere Verfahren zur Erkundung der Potentialhyperfläche verwendet werden. Da die individuellen Wellenfunktionen nicht direkt gekoppelt sind, berücksichtigt Gl. 3.40 drei unabhängige Terme. Die Wellenfunktionen beeinflussen sich jedoch indirekt über die vom Gesamtsystem vorgegebene Geometrie. Wendet man die CLS Näherung an, so können Energiegradienten von elektronisch angeregten Zuständen ($\nabla E^{S_i}(ONIOM)$) berechnet werden.

$$\nabla E^{S_i}(ONIOM) \approx \nabla E^{S_i}(high, model) + \nabla E(low, real) - \nabla E(low, model) \quad (3.41)$$

In dieser CLS Näherung können konische Durchschneidungen ebenfalls effizient durch den in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Algorithmus lokalisiert werden. Der modifizierte Gradient $\tilde{\mathbf{g}}$ des Suchalgorithmus lautet

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{g}}^{\text{ONIOM,CLS}} &= 2 \left(E^{S_1}(model, high) - E^{S_0}(model, high) \right) \cdot \frac{\mathbf{x}_{1,model}^{\text{high}}}{|\mathbf{x}_{1,model}^{\text{high}}|} \\ &\quad - P \nabla E^{S_1}(ONIOM),\end{aligned}\quad (3.42)$$

mit dem bereits definierten Projektionsoperator P (Gl. 3.28) und dem auf das Modellsystem lokalisierten *gradienten difference* Vektor $\mathbf{x}_{1,model}^{\text{high}}$. Der Unterschied zur CoIn-Suche im isolierten Modell-System besteht im zweiten Term von Gl. 3.42, welcher durch $\nabla E^{S_1}(ONIOM)$ den Gradienten des angeregten Zustands im Gesamtsystem berücksichtigt (vs. $\nabla E^{S_1}(model, high)$).

3.3 On-the-fly Moleküldynamik

On-the-fly Moleküldynamik basiert auf der Annahme, dass sich die Kerne vollkommen klassisch auf einer Potentialhyperfläche bewegen. Ausgehend von der Zeitentwicklung eines quantenmechanischen Systems, definiert durch den Hamilton-Operator \hat{H} (Gl. 3.3), wird im klassischen Grenzfall die Bewegungsgleichung der Kerne erhalten, indem der Impulsoperator durch eine klassische Impuls-Variable ersetzt wird ($-i\hbar\nabla \rightarrow \mathbf{p}$). Somit ist die Zeitentwicklung in der Hamilton Mechanik gegeben durch

$$\begin{aligned}\dot{R} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}}{M} \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\partial H}{\partial R} = -\frac{\partial V}{\partial R},\end{aligned}\quad (3.43)$$

Die gleichbedeutenden Newton'schen Bewegungsgleichungen der Kerne lauten:

$$\ddot{R} = -\frac{1}{M} \frac{\partial V(R)}{\partial R} \quad (3.44)$$

On-the-fly MD Simulationen erfordern somit eine Energie- und Gradienten-Berechnung auf dem jeweiligen theoretischen Niveau in jedem Zeitschritt Δt . Die Konstruktion globaler Potentialhyperflächen wird dabei umgangen, die Dynamik der Moleküle wird im gesamten Koordinatenraum verfolgt. Die Zeitintegration der Newton'schen Bewegungsgleichungen erfolgt in dieser Arbeit mit dem Programm *Newton-X* [160] unter Verwendung des Velocity-Verlet Algorithmus [161]. Alternative Verfahren beruhen auf der Zeitintegration der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen (Gl. 3.43) [162].

Die quantenmechanische Natur von elektronischen (nicht-strahlenden) Übergängen, wie sie in Relaxationsprozessen in der Nähe von konischen Durchschneidungen auftreten wird durch die klassische Moleküldynamik nicht erfasst. Die Beschreibung dieser nicht-adiabatischen Effekte innerhalb von MD-Simulationen wird durch *surface-hopping* Methoden ermöglicht, welche die gekoppelten elektronischen Zustände als quantenmechanische Freiheitsgrade beschreiben, während sich die Atome klassisch bewegen.

3.3.1 Nicht-adiabatische Dynamik in der Nähe des Kreuzungssaums

Der in dieser Arbeit verwendete *fewest switches surface hopping* Algorithmus [117, 163] basiert auf dem in Gl. 3.3 abgeleiteten Gesamthamiltonian \hat{H} des Systems aus Elektronen- und Kernbewegung

$$\hat{H} = \hat{T}_{nuc} + \hat{H}_{el}(r; R). \quad (3.45)$$

Hierbei beschreibt r die Elektronenkoordinaten, oder allgemeiner quantenmechanisch quantisierte Koordinaten, und R stellt die klassischen (Kern-) Koordinaten dar (zur

Lösung von $\hat{H}_{el}(r; R)$ bei festen Koordinaten R siehe Abschnitt 3.2.1 - 3.2.5). \hat{T}_{nuc} beschreibt die kinetische Energie der Kernbewegung (siehe Gl. 3.3). Die Wahl eines orthonormalen Satzes an elektronischen Basisfunktion $\{\Phi_i(r; R)\}$, welche parametrisch von den Atompositionen abhängen (z.B. adiabatische Born-Oppenheimer Wellenfunktion), erlaubt die Definition der elektronischen Matrixelemente des Hamiltonian $\hat{H}_{el}(r; R)$

$$V_{ij}(R) = \langle \Phi_i(r; R) | \hat{H}_{el}(r; R) | \Phi_j(r; R) \rangle. \quad (3.46)$$

Die nicht-adiabatischen Kopplungsvektoren $d_{ij}(R)$ sind definiert als (vgl. Gl. 3.25 und 3.7)

$$d_{ij}(R) = \mathbf{x}_2 = \langle \Phi_i(r; R) | \nabla | \Phi_j(r; R) \rangle, \quad (3.47)$$

wobei ∇ den Gradienten nach den Atomkoordinaten R darstellt. Nimmt man nun an, dass die Atombewegung durch eine Trajektorie $R(t)$, also eine kontinuierliche Funktion der Zeit beschrieben werden kann (siehe oben), so wird der elektronische Hamiltonian $\hat{H}_{el}(r; R)$ zu einem zeitabhängigen Operator. Die Entwicklung der Wellenfunktion $\Psi(r, R, t)$ des elektronischen Zustands zum Zeitpunkt t in elektronischen Basisfunktionen $\{\Phi_j(r; R, t)\}$ ergibt

$$\Psi(r, R, t) = \sum_j c_j(t) \Phi_j(r; R, t) \quad (3.48)$$

mit den komplexen Entwicklungskoeffizienten $c_j(t)$. Das Einsetzen von Gl. 3.48 in die zeitabhängige elektronische Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r, R, t)}{\partial t} = \hat{H}_{el} \Psi(r, R, t), \quad (3.49)$$

Multiplikation von links mit $\Phi_i(r; R)$ und Integration über r liefert unter Berücksichtigung der Kettenregel $\langle \Phi_i | \frac{\partial \Phi_j}{\partial t} \rangle = \dot{R} \cdot d_{ij}(R)$

$$i\hbar \dot{c}_i = \sum_j c_j (V_{ij} - i\hbar \dot{R} \cdot d_{ij}(R)). \quad (3.50)$$

Diese gekoppelte Differentialgleichung kann für beliebige Trajektorien $R(t)$ numerisch integriert werden um die Amplituden c_j der verschiedenen elektronischen Zustände zu ermitteln. Die Terme, welche Übergänge zwischen elektronischen Zuständen bewirken, sind die Außerdiagonalelemente V_{ij} des elektronischen Hamiltonians ($V_{ij} = 0$ für elektronische Basisfunktionen in adiabatischer Darstellung), sowie das Skalarprodukt aus Geschwindigkeits- und nicht-adiabatischem Kopplungs-Vektor $\dot{R} \cdot d_{ij}$. Die Gl. 3.50 kann mit der Definition

$$a_{ij} = c_i c_j^* \quad (3.51)$$

in der gleichbedeutenden Dichtematrix-Formulierung dargestellt werden

$$i\hbar \dot{a}_{ij} = \sum_l \left[a_{lj} (V_{il} - i\hbar \dot{R} \cdot d_{il}(R)) - a_{il} (V_{lj} - i\hbar \dot{R} \cdot d_{lj}(R)) \right], \quad (3.52)$$

welche auch nicht-reine (Superpositions-) Zustände als Anfangszustand berücksichtigt. Hierfür wurden folgende Eigenschaften eines Satzes orthonormaler Basisfunktionen $\{\Phi_j(r; R)\}$ verwendet:

$$d_{ij}^* = -d_{ij} \quad \text{und} \quad d_{jj} = 0. \quad (3.53)$$

Die Diagonalelemente a_{jj} stellen die Populationen der elektronischen Zustände dar, die Außerdiagonalelemente a_{ij} definieren die Kohärenzen. Die Populationen a_{jj} erfüllen die Bedingung

$$\dot{a}_{jj} = \sum_{i \neq j} b_{ji} \quad \text{mit} \quad b_{ji} = 2\hbar^{-1} \text{Im}(a_{ji}^* V_{ji}) - 2\text{Re}(a_{ji}^* \dot{R} \cdot d_{ji}(R)). \quad (3.54)$$

Eine Grundannahme des Algorithmus ist, dass sich jede Trajektorie auf nur einer einzelnen Potentialhyperfläche bewegt, unterbrochen durch abrupte Sprünge von einer Fläche auf eine andere. Der Algorithmus reproduziert für niederdimensionale Modellsysteme die quantenmechanischen Wahrscheinlichkeiten $|c_j(t)|^2$ unter Verwendung einer minimalen Anzahl quantisierter Übergänge [117]. Die Hopping-Wahrscheinlichkeit g_{ij} ist gegeben durch:

$$g_{ij} = \frac{\Delta t b_{ji}}{a_{ii}}. \quad (3.55)$$

Wenn g_{ij} negativ ist, wird die Wahrscheinlichkeit auf Null gesetzt. Die Entscheidung, ob ein Zustandswechsel stattfindet erfolgt über eine Zufallszahl $\zeta \in [0; 1]$. Ist die Hopping-Wahrscheinlichkeit g_{i2} grösser ζ findet ein Zustandswechsel in den Zustand 2 statt, der Wechsel in weitere Zustände wird durch das Kriterium $g_{i2} < \zeta < g_{i2} + g_{i3}$ überprüft. Die numerische Integration der semi-klassischen zeitabhängigen Schrödingergleichung (Gl. 3.50) erfolgt mit Integrationsverfahren höherer Ordnung, in dieser Arbeit wird der in *Newton-X* implementierte Butcher Algorithmus 5ter Ordnung [164] verwendet.

Zur effizienten numerischen Behandlung wird ein zweiter Zeitschritt $\delta t = 1/20\Delta t$ eingeführt, welcher in der Integration der elektronischen Schrödingergleichung verwendet wird [163]

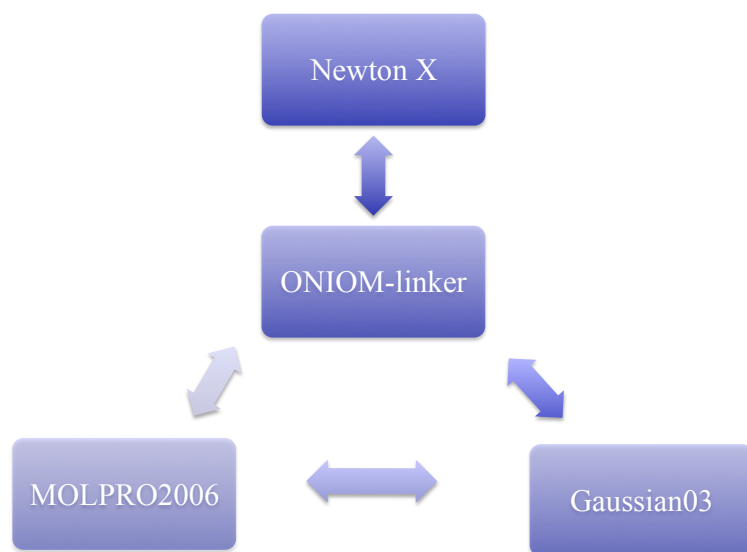
$$g_{ij} = \frac{\int_t^{\Delta t} dt b_{ji}(t)}{a_{ii}(t)}. \quad (3.56)$$

Dies erlaubt die Verwendung eines größeren Zeitschrittes $\Delta t = 0.5$ fs, wodurch der Rechenaufwand der quantenchemischen Auswertung von $V_{ij}(R)$, $\nabla V_{ij}(R)$ und $d_{ij}(R)$ verringert wird.

Um die Energieerhaltung nach einem Zustandswechsel zu gewährleisten (nur am Punkt der CoIn ist $V_{ii}(R) = V_{jj}(R)$), muss der Geschwindigkeitsvektor \dot{R} angepasst werden. Die Geschwindigkeits-Reskalierung erfolgt in Richtung des nicht-adiabatischen Kopplungs-Vektors $d_{ij}(R)$ (Gl. 3.47) [165], alternative Skalierungs-Richtungen können der Impuls-Vektor, der *gradient difference* Vektor oder ein definierter Winkel in der $\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$ -Ebene (Gl. 3.25) sein [166]. Der Zustandswechsel wird unterdrückt, wenn $V_{jj}(R) > V_{ii}(R)$ und die Geschwindigkeitsreduktion die Komponente der angepassten Geschwindigkeit übersteigt ('virtueller Übergang').

Verbesserte *surface-hopping* Algorithmen zur Reproduzierbarkeit von quantenmechanischen Wahrscheinlichkeiten berücksichtigen die Dephasierung nach dem Zustandswechsel [167] oder beruhen auf der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit im Phasenraum [162].

Implementierung von nicht-adiabatischer on-the-fly ONIOM Dynamik: Zur Beschreibung der Dynamik großer Moleküle (insbesondere eines Dinukleotids, siehe Kapitel 4) über mehrere elektronische Zustände hinweg, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein flexibles Linker-Programm entwickelt, welches als Interface zwischen verschiedenen quantenchemischen Programmen (Gaussian03 und MOLPRO) fungiert und die Eingabe des Programms zur Berechnung der Kerndynamik (*Newton-X*) liefert. Die Struktur der verwendeten Programmabläufe ist in Schema 3.1 dargestellt. Die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (Gl. 3.9) basiert auf der ONIOM-Methode (siehe Abschnitt 3.2.5), wobei die Partitionierung in verschiedene Layers, sowie alle low-Level Berechnungen durch das Programm Gaussian03 erfüllt werden. Alle high-Level Berechnungen basieren auf dem Programm MOLPRO und erlauben so den flexiblen Zugriff auf die gesamte Hierarchie von Korrelationsmethoden (CASSCF, MS-MRPT2), sowie die Berücksichtigung mehrerer elektronischer Zustände in der unmittelbaren Nähe von konischen Durchschneidungen. Gemäß der CLS-Näherung werden die Gradienten der elektronisch angeregten Zustände, sowie die *derivative coupling* Vektoren $d_{ij}(R)$ (Gl. 3.41 und 3.42) lokalisiert im Modell-System berechnet. Alle benötigten Infor-



Schema 3.1: Schematische Darstellung des Zusammenspiels verschiedener quantenchemischer Programme in der ONIOM-Dynamik

mationen werden anschließend an das Programm *Newton-X* übergeben, so dass die Kerndynamik und nicht-adiabatische Übergänge evaluiert werden. Wird in der Dyna-

mik das gesamte System auf *high-level* Niveau betrachtet, so kann der entwickelte Linker als Implementierung des Programms MOLPRO in den *Newton-X*-Formalismus verstanden werden.

Kombination von multi-state Multi-Referenz Störungstheorie (MS-MRPT2) und nicht-adiabatische on-the-fly Dynamik: Die *multi-state* Multi-Referenz Störungstheorie (MS-MRPT2) basiert auf den multi-Konfigurations Eigenschaften der CASSCF-Wellenfunktion und erlaubt durch die Berücksichtigung der dynamischen Elektronenkorrelation eine akkurate Beschreibung von elektronisch angeregten Zuständen (siehe Abschnitt 3.2.4). Die für on-the-fly MD benötigten analytischen Gradienten sind im Programm MOLPRO verfügbar, jedoch wurde eine analytische Berechnung von $d_{ij}(R)$ auf MS-MRPT2-Niveau bisher nicht implementiert, so dass deren Verwendung in on-the-fly Simulationen bisher nicht möglich ist.

In Arbeiten von Tao *et al.* wurde erstmals MS-MRPT2 in *ab initio multiple spawning* dynamischen Simulationen verwendet [168], welchen eine Projektion des nicht-adiabatischen Kopplungs-Vektors $d_{ij}(R)$ und dessen numerische Berechnung zu Grunde liegt. Eine analoge Projektionstechnik wurde in dieser Arbeit für nicht-adiabatische on-the-fly Dynamik implementiert. Mit der Definition der MS-MRPT2 Wellenfunktion

$$|\Phi_I^{MS-MRPT2}\rangle = \sum_{p=1}^M C_{Ip} |\Phi_p^{SS-MRPT2}\rangle \quad (3.35)$$

kann der nicht-adiabatische Kopplungs-Vektor $d_{ij}^{MS-MRPT2}(R)$ der MS-MRPT2 Wellenfunktion abgeleitet werden als

$$\begin{aligned} d_{ij}^{MS-MRPT2}(R) &= \langle \Phi_I^{MS-MRPT2} | \nabla | \Phi_J^{MS-MRPT2} \rangle \\ &= \sum_{p,q}^M (\nabla C_{Jq}) C_{Ip} \langle \Phi_p^{SS-MRPT2} | \Phi_q^{SS-MRPT2} \rangle + \\ &\quad C_{Ip} C_{Jq} \langle \Phi_p^{SS-MRPT2} | \nabla | \Phi_q^{SS-MRPT2} \rangle. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Das Integral des zweiten Termes in Gl. 3.57 kann umgeschrieben werden zu

$$\begin{aligned} &\langle \Phi_p^{SS-MRPT2} | \nabla | \Phi_q^{SS-MRPT2} \rangle = \\ &\langle \Phi_p^{CASSCF} + \delta\Phi_p^{SS-MRPT2} | \nabla | \Phi_q^{CASSCF} + \delta\Phi_q^{SS-MRPT2} \rangle = \\ &\langle \Phi_p^{CASSCF} | \nabla | \Phi_q^{CASSCF} \rangle + \langle \delta\Phi_p^{SS-MRPT2} | \nabla | \Phi_q^{CASSCF} \rangle + \\ &\langle \Phi_p^{CASSCF} | \nabla | \delta\Phi_q^{SS-MRPT2} \rangle + \langle \delta\Phi_p^{SS-MRPT2} | \nabla | \delta\Phi_q^{SS-MRPT2} \rangle \end{aligned} \quad (3.58)$$

Auf Grund des divergierenden Verhaltens des CASSCF nicht-adiabatischen Kopplungs-Vektors $\langle \Phi_p^{CASSCF} | \nabla | \Phi_q^{CASSCF} \rangle$ (siehe Gl. 3.25 in Abschnitt 3.2.3) in der unmittelbaren Nähe von CASSCF-konischen Durchschneidungen ist die Implementierung von Gl. 3.58 problematisch. Falls eine CASSCF-CoIn und MS-MRPT2-CoIn geometrisch

nicht identisch sind, müssen sich die verschiedenen Terme in Gl. 3.58 aufheben. Diese Bedingung kann durch Verwendung einer diabatischen Basis an CASSCF-Zuständen umgangen werden, in welcher sich die CASSCF-Orbitale und CASSCF-Konfigurations-Wechselwirkungs-Koeffizienten sanft mit der Molekülgeometrie verändern [169]. Diese Diabatisierung gewährleistet bei geringer Störung $\delta\Phi_p^{SS-MRPT2}$, dass alle Terme in Gl. 3.58 minimiert, und somit vernachlässigt werden können. Der dominante nichtadiabatische Beitrag zum nicht-adiabatischen Kopplungs-Vektor $d_{ij}^{MS-MRPT2}(R)$ erfolgt somit durch die Misch-Koeffizienten und kann genähert werden als

$$\begin{aligned} d_{ij}^{MS-MRPT2}(R) &= \langle \Phi_I^{MS-MRPT2} | \nabla | \Phi_J^{MS-MRPT2} \rangle \\ &\approx \sum_{p,q}^M (\nabla C_{Jq}) C_{Ip} \langle \Phi_p^{SS-MRPT2} | \Phi_q^{SS-MRPT2} \rangle \\ &= \sum_{p,q}^M (\nabla C_{Jq}) C_{Ip} \mathbf{S}_{pq}^{MS-MRPT2}. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Da in der nicht-adiabatischen on-the-fly Dynamik die Wirkung von $d_{ij}^{MS-PT2}(R)$ durch Projektion auf den Geschwindigkeits-Vektor \dot{R} berechnet wird (siehe Gl. 3.50) ist eine effiziente numerische Berechnung durch infinitesimale Auslenkung entlang des Geschwindigkeits-Vektors \dot{R} (anstatt insgesamt $3N$ Koordinaten) möglich. Die implementierte, projizierte Form von $d_{ij}^{MS-PT2}(R)_{proj}$ mit den numerisch abgeleiteten Misch-Koeffizienten lautet

$$\begin{aligned} d_{ij}^{MS-MRPT2}(R)_{proj} &= \sum_{p,q}^M \frac{\Delta C_{Jq}}{\Delta R} C_{Ip} \mathbf{S}_{pq}^{MS-MRPT2} \\ &= \sum_{p,q}^M \frac{C_{Jq}(R + \Delta R) - C_{Jq}(R)}{\Delta R} C_{Ip} \mathbf{S}_{pq}^{MS-MRPT2} \\ &= \sum_{p,q}^M \frac{C_{Jq}(R + \epsilon \mathbf{e}_{\dot{R}}) - C_{Jq}(R)}{\epsilon} C_{Ip} \mathbf{S}_{pq}^{MS-MRPT2}, \end{aligned} \quad (3.60)$$

wobei $\mathbf{e}_{\dot{R}}$ als Einheitsvektor des Geschwindigkeits-Vektors \dot{R} definiert ist

$$\mathbf{e}_{\dot{R}} = \frac{\dot{R}}{|\dot{R}|}. \quad (3.61)$$

In allen Berechnungen wird eine endliche Schrittweite $\epsilon = 0.01$ Bohr verwendet.

Nach einem erfolgten Zustandswechsel muss der Geschwindigkeitsvektor \dot{R} zur Energieerhaltung skaliert werden, was in der Regel entlang des *derivative coupling* Vektors \mathbf{x}_2 erfolgt [165]. Da dessen vollständige Richtung im dargestellten MS-MRPT2 Verfahren unbekannt ist, erfolgt die Reskalierung entlang des *gradienten difference* Vektors \mathbf{x}_1 (siehe Gl. 3.24) [166]. Ergebnisse der entwickelten nicht-adiabatische on-the-fly Dynamik unter Verwendung von *multi-state* Multi-Referenz Störungstheorie (MS-MRPT2) sind in der Masterarbeit von Sven Oesterling dargestellt.

3.3.2 Anfangsbedingungen

Die Anfangsbedingungen von (semi-) klassischen MD-Simulationen müssen das Ensemble eines Experiments bestmöglich reproduzieren [170]. Hiefür wird ein Ensemble von Startbedingungen erzeugt. Darüberhinaus ist die Verwendung einer Schar von Anfangsbedingungen inhärent nötig, da ein quantenmechanisches System (z.B. Molekül) auf Grund der Heisenberg'schen Unschärferelation nicht vollständig in Impuls und Ort definiert sein kann. Da in klassischen Trajektorien (Gl. 3.43 bzw. 3.44) beide Größen eindeutig definiert sind, muss zur Berechnung quantenmechanischer Observablen für eine definierte Geometrie eine Impulsverteilung in Betracht gezogen werden. Der quantenmechanische Charakter des Systems wird somit imitiert.

Unkorrelierte Wigner Verteilung $P(q_0, q_0)$: Zur Generierung von Startgeometrien um eine Gleichgewichtsgeometrie werden die Geometrien \mathbf{q} und Impulse \mathbf{p} gemäß der Wigner Verteilung bei $T=300$ K erzeugt :

$$P(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \prod_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{\pi \hbar} \exp -\frac{\alpha_i}{\hbar \omega_i} (\mathbf{p}_i^2 + \omega_i^2 \mathbf{q}_i^2) \quad (3.62)$$

mit $\alpha_i = \tanh(\hbar \omega_i / 2k_b T)$

wobei ω_i die Frequenz der i -ten Normalmode darstellt. Die so erzeugte Schar von Anfangsbedingungen stellt im Grenzwert von $\lim_{n \rightarrow \infty}$ Trajektorien ein kanonisches Ensemble dar.

Statistische Verteilung: Für on-the-fly MD Simulationen mit Startgeometrien fernab der Gleichgewichtsgeometrie, wie z.B. von naszierenden Benzhydryl Kationen (siehe Abschnitt 5.2) werden die Anfangsbedingungen durch eine statistische Verteilung erzeugt. Diese werden erzeugt, indem die Anregungsenergie eines hypothetischen Anregepulses $E_{h\nu} = 258$ nm (= 4.8 eV) als kinetische Energie gleichberechtigt in allen internen Freiheitsgraden deponiert wird [171]. Eine Gauss-verteilte Zufallszahl wird der Anfangsgeschwindigkeit v_i eines jeden Atoms i zugeordnet. Nach Eliminierung der Schwerpunkts-Bewegung und -Rotation wird die kinetische Energie aller Atome i reskaliert.

$$v_i^{ini} = \sqrt{\frac{2E_{Kin}}{\sum_k M_k v_k^2}} v_i, \quad \text{for } k \neq i, \quad (3.63)$$

wobei M_k die Masse aller anderen Atome k darstellt. Die Gauss-verteilten Anfangsgeschwindigkeiten v_i^{ini} beschreiben approximativ ein Ensemble fernab des Gleichgewichtes direkt nach der Photolyse. Diese Geschwindigkeitsverteilung ist durch den ultraschnellen Bindungsbruch in einem Lösungsmittelkäfig motiviert. Durch den dissoziativen Charakter des angeregten elektronischen Zustands wird der Großteil der Anregungsenergie direkt innerhalb von 200 fs in die kinetische Energie der Fragmente umgewandelt [172]. In einem Lösungsmittel sind die Fragmente räumlich durch die

erste Solvathülle begrenzt und die kinetische Energie wird durch elastische Stöße vom Solute auf die Solventmoleküle übertragen. In dieser Arbeit (siehe Abschnitt 5.2) wird die nachfolgende Äquilibration innerhalb der Solute- und Solventmoden untersucht.

3.3.3 Charakterisierung des Solvatationsprozesses

Für eine quantitative Analyse von MD Trajektorien werden passende Korrelationsfunktionen benötigt. Durch die System-Bad-Korrelationsfunktion $C_{E/SB}(t)$ besteht eine direkte Verbindung zu experimentellen Observablen des Solvatationsprozesses. Dies erlaubt eine Überprüfung des verwendeten Mikrosolvatations-Ansatzes durch den Vergleich zur charakteristischen librionischen Solvatationszeit.

Aus on-the-fly MD Simulationen kann die System-Bad-Korrelationsfunktion $C_{E/SB}(t)$ direkt berechnet werden

$$C_{E/SB}(t) = \frac{\langle E(t) - E(\infty) \rangle}{\langle E(0) - E(\infty) \rangle}, \quad (3.64)$$

wobei $E(t)$ die potentielle Energie des Modellsystems zum Zeitpunkt t und $E(\infty)$ die gemittelte Energie am Ende der Simulationsdauer darstellt. Durch $\langle \rangle$ wird die Mittelung über alle individuellen Trajektorien berücksichtigt. Die Fouriertransformierte von $C_{E/SB}(t)$ stellt die totale spektrale Dichte $C_{E/SB}(\omega)$ dar. Zur Ermittlung der experimentell zugänglichen Solvatations-Korrelationsfunktion $C_{Solv}(t)$ müssen die in $C_{E/SB}(\omega)$ enthaltenen intra-molekularen, hochfrequenten Komponenten des Chromophores und des Lösungsmittels durch einen *low-pass* Frequenzfilter (also eine *Heavyside* Stufenfunktion) im Frequenzraum eliminiert werden. Die resultierende spektrale Dichte $C_{Solv}(\omega)$ des Solvatationsprozesses ist durch inverse Fouriertransformation mit der Solvatations-Korrelationsfunktion $C_{Solv}(t)$ verknüpft, welche die makroskopische Solute-Solvent Reorganisation beschreibt.

$C_{Solv}(t)$ kann durch die spektrale Response-Funktion verschiedener Experimente abgebildet werden. Beispiele hierfür sind der zeitaufgelöste Stokes-Shift komplexer Moleküle [173–175]. In der spektralen Responsefunktion von elektronischen Photonen-Echo Experimenten [176–178] sind noch detailliertere Informationen über den Solvatationsprozess enthalten, da diese direkt die Fluktuation des elektronischen Überganges abbilden. Die Dynamik des Lösungsmittels wird so direkt erfasst und kann von der internen Dynamik des Systems unterschieden werden. In weiterentwickelten *time gated photon echo* Experimenten [179] ist es möglich die System-Bad-Korrelationsfunktion $C_{E/SB}(t)$ mit analytischen Modellen zu extrahieren [180].

Die Solvatations-Korrelationsfunktion $C_{Solv}(t)$ wird meist durch zwei Komponenten dominiert [176, 181], eine ultraschnelle, Gauss-förmige Komponente auf der sub-Pikosekunden Zeitskala, sowie eine langsamere Komponente auf der Piko- bis Nanosekunden Zeitskala. Alle in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen (siehe Abschnitt 5.2) beschränken sich auf die ultra-schnelle Komponente, welche überwiegend

durch die erste Lösungsmittelschicht vermittelt wird [181, 182]. Deshalb wird die Fit-Funktion

$$G(t) = A \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{t-t_0}{\sigma}\right)^2\right) + B, \quad (3.65)$$

an die Solvatations-Korrelationsfunktion $C_{Solv}(t)$ angepasst. Der Parameter B berücksichtigt einen Versatz von $C_{Solv}(t)$ welcher durch die untersuchte chemische Reaktion verursacht wird, t_0 stellt einen zeitlichen Shift dar, welche initiale, intramolekulare Prozesse modelliert.

Die ultra-schnelle Komponente des Solvatations-Prozesses wird durch die Solvatationszeit $t_{fast} = \sqrt{2ln2}\sigma$ charakterisiert. Der Vergleich der Zeit t_{fast} mit experimentellen Daten [183, 184] und klassischen, nicht-reaktiven MD Simulationen [181, 185, 186] erlaubt es, die Genauigkeit des verwendeten Mikro-Solvatations-Ansatzes zu überprüfen.

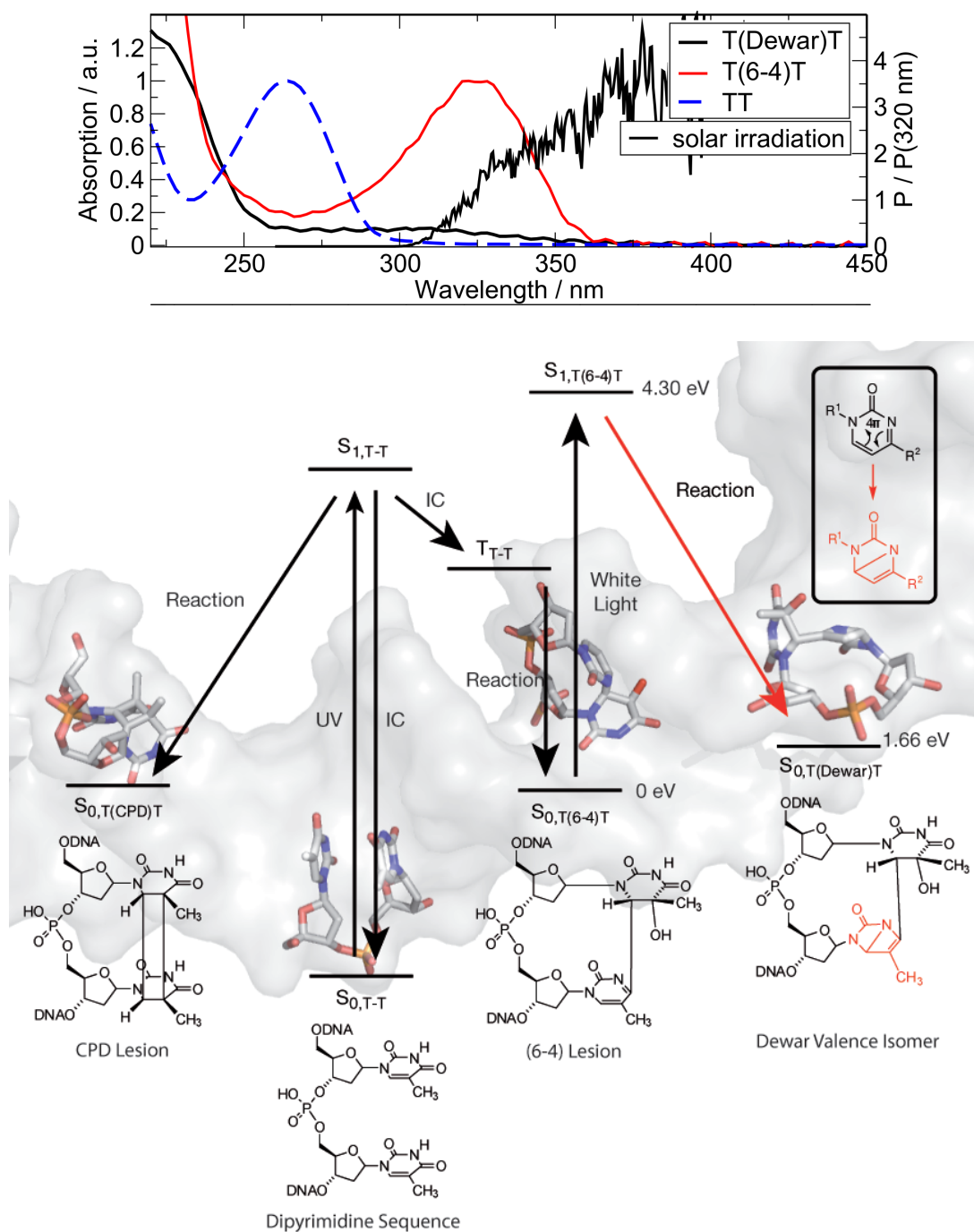
4 6-4-Photoschaden: Bildung des Dewar-Valenz-Isomers

In diesem Kapitel wird der Mechanismus der lichtinduzierten Dewar-Valenz-Isomerisierung des 6-4 DNA-Schadens untersucht. Der Schwerpunkt liegt auf dem mechanistischen Vergleich zwischen der monomeren, modifizierten DNA-Base 5-Methyl-2-Pyrimidinon (5M2P) und dem im Dinukleotid verbrückten 6-4 Photoschaden. Hierbei wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, welcher mehrerer elektronisch angeregter Zustände umfasst und entscheidend durch die sterischen Beschränkungen im Dinukleotid beeinflusst wird. Der Abschnitt endet mit der dynamischen Beschreibung der elektrozyklischen Dewar-Valenz-Isomerisierung, sowie spektroskopischen Vorhersagen, welche eine Überprüfung des Reaktionsmechanismus erlauben.

Biologische Relevanz des Dewar-(Dew)-Valenz-Isomes: Die Bildung von dimeren Pyrimidin-Photoproducten innerhalb der DNA durch UV-Strahlung (insbesondere UV-C und UV-B) ist der überwiegende Auslöser von Karzinogenen durch Sonnenlicht [188]. Die häufigsten primär gebildeten Läsionen sind hierbei Cyclobutan-Dimere (CPD-Schäden, Schema 4.1, links), sowie Pyrimidin (6-4) Pyrimidon Adukte ((6-4)-Schäden, Schema 4.1, mitte) an Dipyrimidin Sequenzen. In intakten Zellkulturen und in menschlicher Haut stellen CPD-Schäden, bedingt durch die DNA Sequenz, die am häufigsten gebildeten DNA-Läsionen dar [189]. Der in der Häufigkeit folgende (6-4)-Schaden kann durch die UV-A/B-Komponente des Sonnenlichts in einer sekundären Photoreaktion zum Dewar-(Dew)-Valenz-Isomer weiter reagieren (Schema 4.1, rechts, roter Pfeil). Diese formale 4π -Elektrozyklisierung (Schema 4.1, Inlay) führt zur Ausbildung zweier verbundener Vierringe innerhalb der DNA und stellt ein selten beobachtetes Strukturmotiv in der organischen Chemie dar.

Es wurde gezeigt, dass das Verhältniss von gebildeten (6-4) und (Dew)-Läsionen durch die Bestrahlung mit 'künstlichem' Sonnenlicht invertiert wird, so dass das (Dew)-Valenz-Isomer unter realistischen Beleuchtungsbedingungen in zellulärer DNA dominiert [190, 191]. Diese Umkehr der Produktverteilung kann durch die jeweiligen Absorptionsspektren von Dipyrimidin Sequenzen (TT), (6-4)-Schäden (T(6-4)T) und (Dew)-Valenz-Isomeren (T(Dew)T), sowie der spektralen Verteilung des einfallenden Sonnenlichtes erläutert werden (Schema 4.1, oben). Die Primärreaktion der (6-4)-Schadensbildung wird durch die hochenergetische UV-C Komponente des Sonnenlichtes in der (TT)-Sequenz initiiert ($\lambda_{max} = 260$ nm für TT, Schema 4.1, oben, blaue Linie), welche jedoch effektiv durch die Ozon-Schicht gefiltert wird. Die Sekundärreaktion zum T(Dew)T erfolgt nach Anregung mit UV-B/A-Photonen ($\lambda_{max} = 320$ nm für

4 6-4-Photoschaden: Bildung des Dewar-Valenz-Isomers



Schema 4.1: Unten: schematischer Überblick über die gebildeten dimeren Pyrimidin-Photoprodukte in DNA: Neben dem CPD- und dem 6-4-Photoschaden stellt das Dewar-Valenz-Isomer eine wichtige Schädigung in der DNA dar. Oben: Vergleich der Absorptionsspektren von Dithymin Sequenzen (TT), (6-4)-Schäden (T(6-4)T) und (Dew)-Valenz-Isomeren (T(Dew)T). Zusätzlich ist die spektrale Verteilung des einfallenden Sonnenlichtes unter AM1.5-Bedingungen [187] dargestellt.

T(6-4)T, Schema 4.1, oben, rote Linie) welche die Ozon-Schicht durchdringen können und in großer Zahl an der Erdoberfläche zur Verfügung stehen [187]. Die überwiegende Mehrheit experimenteller Studien zur Untersuchung der primären DNA-Schädigung verwenden monochromatisches UV-B Licht, wodurch, im Unterschied zu natürlicher Sonnenbestrahlung, die sekundäre Photoreaktion zu (Dew)-Valenz-Isomeren nur unzureichend berücksichtigt sind [190, 192, 193].

Insgesamt stellt das (Dew)-Valenz-Isomer den am wenigsten untersuchten DNA-Photoschaden dar. Der molekulare Mechanismus der (Dew)-Läsionenbildung ist bis jetzt nicht untersucht worden. Die hohe Mutagenität (insbesondere 3'T → C Mutationen) von (Dew)-Schäden [194–196] kann teilweise durch starke Deformationen der DNA-Doppelhelix-Struktur erklärt werden [197] (siehe Abb. 4.1). Diese Deformationen

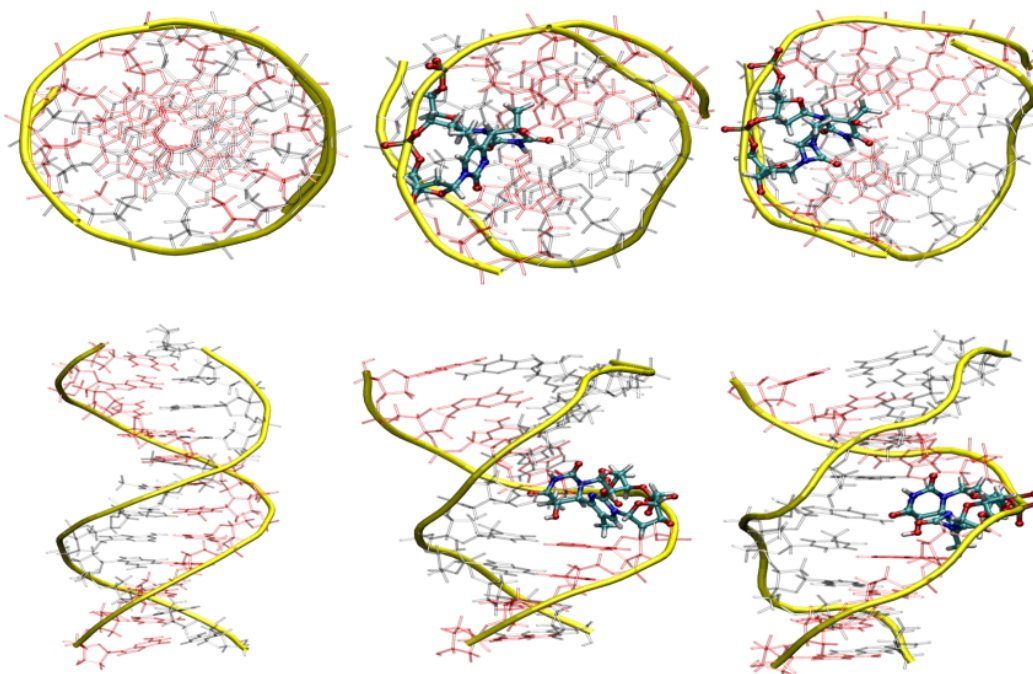


Abbildung 4.1: Induzierte geometrische Änderungen im DNA Doppelstrang: Dickerson-Dodecamer (links) [198], T(6-4)T (mitte) [199], T(DewT) (rechts) [197].

stellen eine physikalische Blockade der Replikations- und Transkriptions- Maschinerie dar [200], was bis zum direkten Zelltod durch Apoptosis führen kann [201].

Ein Vergleich der verschiedenen Schäden bezüglich ihrer Reparaturreffizienz zeigt, dass die Reparatur von (6-4)-Dinukleotiden weitaus effizienter erfolgt, als von CPD-Schäden [202, 203], wobei letztere höchst selektiv repariert werden [204]. (Dew)-Läsionen hingegen werden nur langsam [194, 205], in Photolyasen unter Rückbildung des (6-4)-Schadens [206], repariert. Im Gegensatz hierzu erfolgt die Reparatur von (6-4)-

Schäden mit hoher Effizienz und ist weitestgehend verstanden [207, 208]. Die hohe Affinität [209] der verschiedenen Reparaturmechanismen bezüglich des (6-4)-Schadens kann auf eine notwendige Unterdrückung von (Dew)-Läsionen in Organismen hindeuten. Im folgenden wird der molekulare Mechanismus der lichtinduzierten Dewar-Valenz-Isomerisierung des 6-4 DNA-Schadens untersucht.

Modellsystem T(6-4)^CT An Dinukleotiden und isolierten DNA-Doppelhelices konnte durch Bestrahlung mit UV-B/A Licht demonstriert werden, dass (6-4)-Verbindungen quantitativ zu den jeweiligen Dewar-Valenz-Isomeren reagieren [210]. In menschlichen Zellen wurden (Dew)-Valenz-Isomerausbeuten von 80 % erreicht [211]. Hierbei weist die Photoisomerisierung von T(6-4)T eine höhere Quantenausbeute als die T(6-4)C-Isomerisierung auf [212]. Basierend auf diesen Ergebnissen wird in dieser Arbeit ein Modell-Dinukleotid T(6-4)^CT verwendet, welches vom T(6-4)T-Schaden abgeleitet ist, jedoch anstelle der Phosphordiester-Verbrückung ($O - PO_2 - O$) eine bio-isosterische Formacetal-Verbrückung ($O - CH_2 - O$) im Desoxiribose-Rückrad aufweist (siehe Abb. 4.2, links).

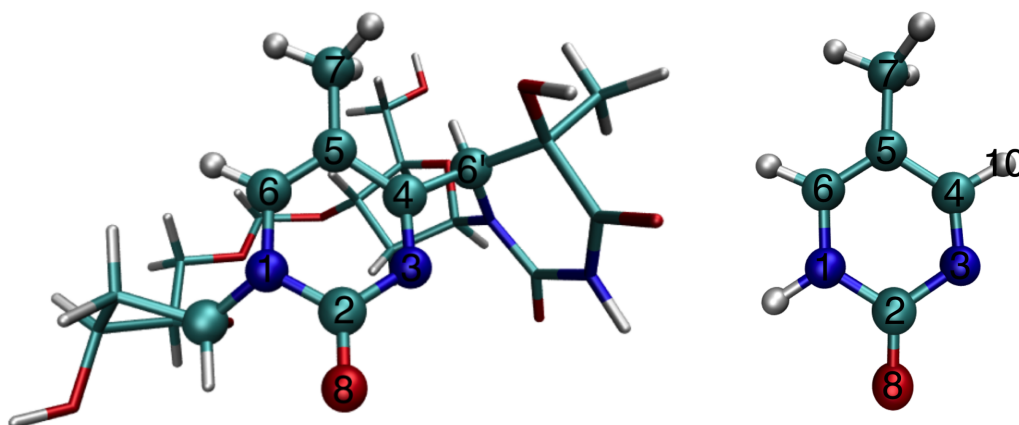


Abbildung 4.2: Optimierte Geometrie des T(6-4)^CT Dinukleotids (links) sowie optimierte Geometrie von 5-Methyl-2-Pyrimidinon (5M2P) (rechts). 5M2P weist C_s -Symmetrie auf.

Das experimentelle Absorptionsspektren von T(6-4)^CT und monomerem 5M2P ist nahezu identisch (vergleiche Abb. B.1, blaue und schwarze Linie), es wird somit eine lokalisierte Anregung im 5M2P-Fragment angenommen. Die CLS-Näherung (Gl. 3.39 in 3.2.5) zur theoretischen Behandlung von elektronisch angeregten Zuständen im Dinukleotids T(6-4)^CT ist somit gerechtfertigt.

4.1 5-Methyl-2-Pyrimidinon (5M2P)

Im Folgenden werden zunächst die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften des Monomeren 5-Methyl-2-Pyrimidinon (5M2P) untersucht, welches das Chromophor des primären 6-4 Photoproduktes von UV-geschädigter DNA darstellt (siehe Abb. 4.2, rechts). Hierbei steht die Valenz-Isomerisierungs-Reaktion von 5M2P zum Dewar-Isomer im Vordergrund. Während eine Vielzahl an theoretischen Arbeiten zur Photostabilität von monomeren Nukleinsäure-Basen und modifizierten Basen existiert (für einen Überblick hierzu siehe [15]) ist die photochemische Bildung von Dewar-Isomeren lediglich für substituierte 4-Pyrimidinone bei tiefer Temperatur experimentell belegt [213, 214], das Vorhandensein einer entsprechenden konischen Durchschneidung (CoIn) wurde theoretisch gezeigt [215].

In theoretischen Arbeiten von Kistler *et al.* wurden die photophysikalischen Eigenschaften von 5M2P bereits eingehend unter Verwendung der *MRCI*-Methode untersucht [19, 20, 216]. Hierbei wurden CoIn Säume lokalisiert, welche den optisch zugänglichen S_2 ($= 2^1A'$) mit dem S_1 ($= 1^1A''$) Zustand, sowie den S_1 mit dem elektronischen Grundzustand S_0 verbinden. Der Ursprung der Fluoreszenz des Moleküls im DNA-Doppelstrang [217, 218], was die Existenz eines Minimums im angeregten Zustand erfordert, konnte jedoch nicht zweifelsfrei geklärt werden, da das lokalisierte Minimum im angeregten Zustand einen zu rot verschobenen Übergang aufweist.

Vertikale Anregungsenergien: Zur Behandlung der ersten drei elektronisch angeregten Zustände werden sechs besetzte und drei unbesetzte Orbitale auf CASSCF-Niveau im aktiven Raum berücksichtigt (alle Berechnungen werden mit fünf gleichgewichteten Zuständen durchgeführt - *state average sa5*- *CAS(12/9)*- *Basissatz: split valence double ζ - 6-31G**). Der multi-Konfigurations-Charakter von CASSCF erlaubt es, den Charakter verschiedener elektronisch angeregter Zustände richtig zu beschreiben (siehe Kapitel 3.2.2). Alle sieben im aktiven Raum enthaltenen π - Orbitale weisen A'' Symmetrie auf, die n - Orbitale der freien Elektronenpaare besitzen A' Symmetrie bezüglich der vorhandenen Spiegelebene (siehe Abb. 4.3). Der optisch zugängliche S_2 ($= 2^1A'$) Zustand wird überwiegend durch die HOMO \rightarrow LUMO Anregung beschrieben ($\pi - \pi^*$), die symmetrieverbotenen Übergänge in S_1 ($= 1^1A''$) und S_3 ($= 2^1A''$) werden durch Anregungen aus den freien Elektronenpaaren charakterisiert ($n_N - \pi^*$ - HOMO-1 bzw. $n_O - \pi^*$ - HOMO-4). Eine Aufstellung der berechneten Anregungsenergien findet sich in Tabelle 4.1 und B.1. Ein Vergleich mit den experimentellen Anregungsenergien [219] zeigt, dass *sa5* - *CAS(12/9)/6-31G** Berechnungen die Anregungsenergie um ≈ 1 eV überschätzen.

Für akkurate absolute Anregungsenergien wird die Multi-Referenz Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie (MRPT2) verwendet (in allen Berechnungen wird ein *level-shift* $s = 0.3$ verwendet). Für eine systematische Berechnung der Anregungsenergie werden verschiedene Varianten der MRPT2-Methode verglichen, sowie die Verwendung verschiedener CASSCF-Referenzwellenfunktionen untersucht (siehe Tabelle 4.1 und B.1). Die MRPT2 Varianten *MRPT2-rs2c* und *NEVPT2* berücksichtigen die

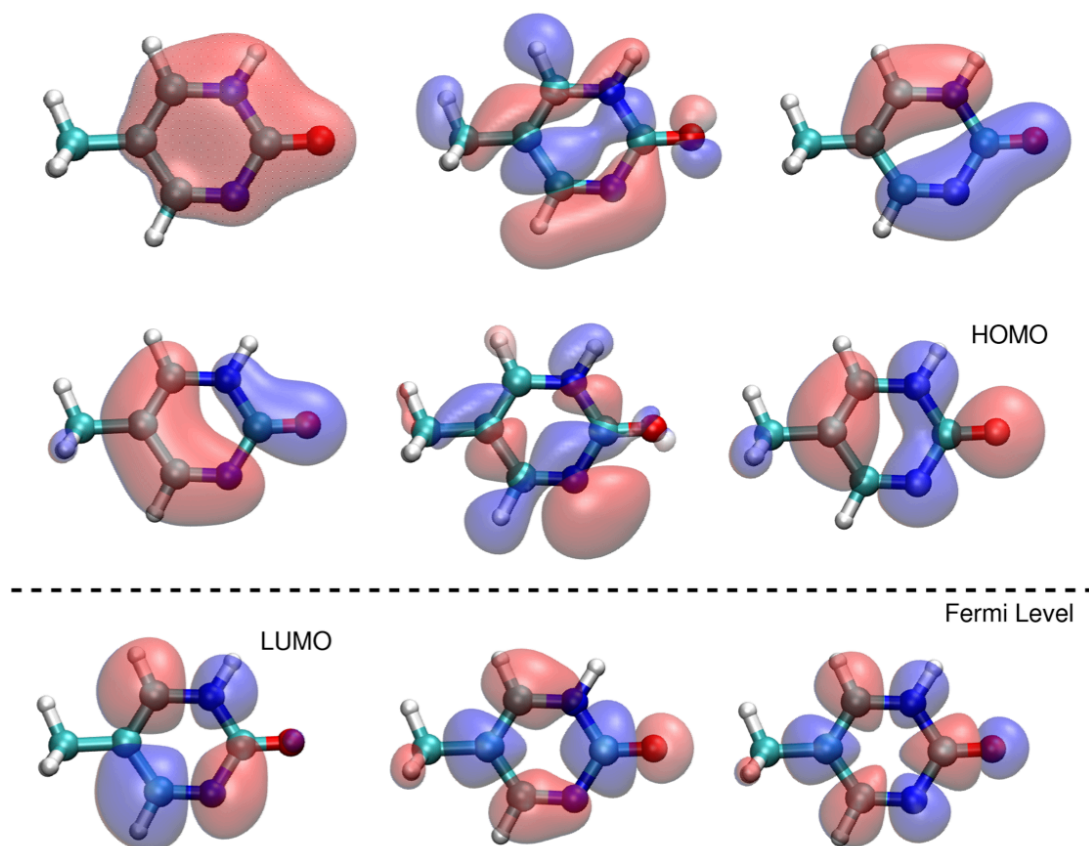


Abbildung 4.3: Im aktiven Raum berücksichtigte Molekülorbitale von 5-Methyl-2-Pyrimidinon (5M2P). Das Molekül weist C_s -Symmetrie auf.

dynamische Elektronenkorrelation im *single-state* Formalismus, während *MS-MRPT2* ein *multi-state* Formalismus zu Grund liegt (für die theoretischen Grundlagen siehe Abschnitt 3.2.4). In allen MRPT2 Varianten wird der optisch zugängliche S_2 ($= 2^1A'$) Zustand deutlich stärker als der S_1 ($= 1^1A''$) Zustand stabilisiert, so dass die energetische Abfolge der beiden Zustände vertauscht wird ($2^1A' = S_1$; $1^1A'' = S_2$). In den Untersuchungen von Kistler *et al.* hat die Berücksichtigung der dynamischen Elektronenkorrelation ebenfalls einen dominanten, stabilisierenden Effekt auf den $2^1A'$ Zustand, es wird jedoch kein Vertauschen, aber eine quasi-Entartung der Zustände berichtet ($\Delta E(1^1A'' - 2^1A') = 0.05$ eV) [216].

Die durch *single-state* Varianten ermittelten vertikalen Anregungsenergien liegen unter den mit der *multi-state* Variante berechneten Werten (Abweichung $\Delta\Delta E = 0.26 - 0.56$ eV), wobei die Methode *MRPT2-rs2c* stärkere Abweichungen aufweist. Auf Grund der endlichen Größe des verwendeten Basissatzes wird die überaus gute Übereinstimmung der mit *single-state* Varianten berechneten Anregungsenergien mit den experimentellen Werten bezweifelt und auf einen systematischen Fehler zurück geführt. Dieser resultiert aus der unausgewogenen Betrachtung und vernachlässigten Wechselwirkung [150] der verschiedenen elektronischen Zustände S_i . Insbesondere die dynamische Elektronenkorrelation des elektronische Grundzustands wird unterschätzt, was sich in 'zu kleinen' vertikalen Anregungsenergien äußert. Erst die Verwendung sehr großer Expansionen für die CASSCF-Referenzwellenfunktion garantiert im *single-state* Formalismus eine ausgewogene Behandlung aller elektronischer Zustände [151, 220, 221].

Im *multi-state* MRPT2 - Formalismus wird die Wechselwirkung der *sa*-CASSCF - Zustände in der effektiven Hamilton-Matrix $\mathbf{H}^{MS-MRPT2}$ berücksichtigt. Dies garantiert, dass die Qualität der vertikalen Anregungsenergien eine geringere Abhängigkeit von der Expansionslänge der CASSCF-Wellenfunktion aufweisen [222] (unter der Einschränkung, dass die relevanten Referenzkonfigurationen enthalten sind!). Die Berücksichtigung der dynamischen Elektronenkorrelation in MS-MRPT2 und eine systematische Verbesserung des Basissatzes durch die Einbeziehung diffuser Basisfunktionen (*aug-cc-pvdz*) führt zu einer exzellenten Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Anregungsenergien. Die Zustände $1^1A''$ und $2^1A'$ ändern ihre Abfolge im Vergleich zu den *sa*-CASSCF Zuständen und sind nahezu entartet ($\Delta E(1^1A'' - 2^1A') = 0.12$ bzw. 0.25 eV), der optisch zugängliche $\pi - \pi^*$ Zustand stellt somit wie im Cytosin [222] den ersten angeregten Zustand dar. Für eine verlässliche und genaue Berechnung der Abfolge der elektronischen Zustände in 5M2P stellen *multi-state* (MS)-MRPT2 Berechnungen die Methode der Wahl dar.

Die Berechnungen mit einer geringen Expansionslänge der CASSCF-Referenz-Wellenfunktion (*sa4*-CAS(4,3)) berücksichtigen den minimalen Satz an Referenzkonfigurationen, erlauben jedoch keine quantitative Berechnung von vertikalen Anregungsenergien [222]. Nach Berücksichtigung der dynamischen Elektronenkorrelation MS-MRPT2/ *sa4*-CAS(4/3) kann die korrekte energetische Abfolge der Zustände $1^1A''$ und $2^1A'$ ermittelt werden, der Fehler in der Anregungsenergie (relativ zu MS-MRPT2/ *sa5*-CAS(12/9)) ist < 0.1 eV. Die beträchtliche Verringerung der benötigten Rechenkapazität

Tabelle 4.1: Vertikale Anregungsenergien (in [eV]) von 5M2P auf CASSCF und MRPT2 theoretischem Niveau sowie absoluter Energiewert des Grundzustands S_0 (in [a.u.]). Grundzustandsgeometrie: HF Minimum

electronic state	$1^1A'$	$1^1A''$	$2^1A'$	$2^1A''$	$3^1A'$
Charakter	π	$n_N - \pi^*$	$\pi - \pi^*$	$n_O - \pi^*$	$\pi - \pi^{2*}$
Basis:					
6-31G*					
CAS(4/3)					
CASSCF	-376.58860	4.91	6.10	-	11.10
MS-MRPT2	-377.71813	4.43	4.23	-	7.01
MS-MRPT2 ^{S1}	-377.69568	4.22	2.95	-	5.90
MRPT2-rs2c	-377.69640	3.84	3.67	-	7.85
NEVPT2	-377.71226	4.24	3.97	-	6.28
CAS(8/8)					
CASSCF	-376.62983	4.66	5.20	5.10	7.67
MS-MRPT2	-377.71313	4.23	4.03	4.98	7.07
CAS(12/9)					
CASSCF	-376.66290	4.51	4.79	5.01	6.51
MS-MRPT2	-377.71952	4.39	4.34	5.05	6.60
MRPT2-rs2c	-377.69840	4.03	3.82	4.62	6.13
NEVPT2	-377.70782	4.51	4.06	5.17	6.75
MRCI $\sigma\pi$ 2 [19, 20, 216]	-377.01369	4.37	4.42	5.07	-
Exp. [218, 219]			4.09-3.85		

zitäten erlaubt die Optimierung eines A' symmetrischen, planaren Minimums, welches ein Übergangsmoment mit dem Grundzustand aufweist, und in seiner energetischen Lage ($\Delta E(2^1A' - 1^1A') = 2.95$ eV) gute Übereinstimmung mit der auftretenden Fluoreszenz in 5M2P aufweist ($\lambda_{max} = 380$ nm). Die dargestellte Strategie zur Minimierung des Rechenaufwand von MS-MRPT2 Berechnungen erlaubt prinzipiell deren Verwendung in on-the-fly dynamischen Simulationen.

Nicht-adiabatische photophysikalische Relaxationswege: Die Relaxation des elektronisch angeregten Zustands von 5M2P kann am besten anhand der Symmetrieeigenschaften des Moleküls verdeutlicht werden [223]. Durch Anregung in den photoaktiven $2^1A'$ Zustand werden total-symmetrische Normalmoden der A' Symmetrie angeregt. Diese agieren als *tuning*-Moden und führen direkt zum Saum der CoIn zwischen $2^1A'$ und $1^1A''$ Zustand. Alle Normalmoden der A'' Symmetrie agieren als *coupling*-Moden

und reduzieren die Symmetrieeigenschaften des Moleküls. Dieser Symmetriebruch hebt die Entartung auf und vermittelt die Relaxation in den dunklen $1^1A''$ Zustand. Die niedrigste $\text{CoIn}(S_1/S_2)$ ist demnach vollständig planar [216].

Die minimale $\text{CoIn}(S_0/S_1, \text{min})$ führt zur Entartung des $n_N - \pi^*$ -Zustands mit dem π -Grundzustand und wurde bereits von Kistler *et al.* beschrieben [19, 216] (Abb. 4.4, links). Diese CoIn ist vom FC-Punkt energetisch zugänglich ($\Delta E(\text{FC-CoIn}(S_0/S_1, \text{min})) = 0.15 \text{ eV}$), im Gegensatz zu den $\text{CoIn}(S_0/S_1)$ in monomeren DNA-Basen [15], aber nicht barriereelos erreichbar. Die starke *out-of-plane* Bewegung des N_3 Atoms charakterisiert diese $\text{CoIn}(S_0/S_1, \text{min})$. Eine weitere charakteristische Geometrieänderung stellt die *out-of-plane*, abgewinkelte Stellung des H_{10} Atoms und die damit verbundene näherungsweise sp^3 -Rehybridisierung an C_4 ($\angle(\text{N}_3 - \text{C}_4 - \text{H}_{10} - \text{C}_5) = 132.1^\circ$). Für ein idealisiertes sp^3 -C-Atom beträgt der entsprechende Diederwinkel 120° .

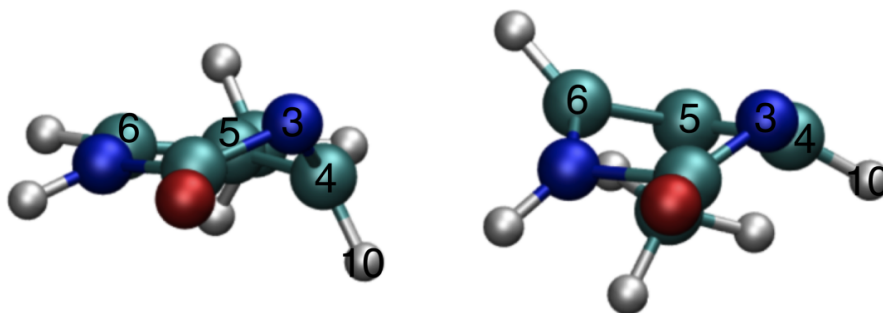


Abbildung 4.4: Minimale konische Durchschneidung $\text{CoIn}(S_0/S_1, \text{min})$ (links), sowie konische Durchschneidung $\text{CoIn}(S_0/S_1/S_2, \text{min})$ von drei elektronischen Zuständen (rechts) in 5M2P. Die Dreizustands- CoIn wurde mit dem Programm *COLUMBUS* [146] optimiert.

Ein geometrischer Vergleich der minimalen $\text{CoIn}(S_0/S_1, \text{min})$ in 5M2P mit den bekannten CoIn in Cytosin [19, 222, 224, 225] zeigt, dass das *out-of-plane* Strukturelement zusammen mit der Pyramidalisierung des benachbarten C_4 -Atoms in beiden Molekülen erhalten bleibt. An den Geometrien der CoIn erfolgt eine biradikalische, partielle Entkopplung des π -Systems.

$\text{CoIn}(S_0/S_1, \text{min})$ ist der energetisch niedrigste Punkt eines $\text{CoIn}(S_0/S_1)$ Saumes, welcher in $\text{CoIn}(S_0/S_1/S_2, \text{min})$ (siehe Abb. 4.4, rechts) seinen Ursprung hat [20]. Energetisch liegt $\text{CoIn}(S_0/S_1/S_2, \text{min})$ über dem FC-Punkt und ist somit durch $(\pi - \pi^*)$ -Valenzanregung nicht erreichbar. Elektronisch zeichnet sich $\text{CoIn}(S_0/S_1/S_2, \text{min})$ durch eine bi-radikalische Struktur aus, verursacht durch die *out-of-plane* Stellung der Atome N_3 und C_6 , und weist somit geometrische Ähnlichkeit zum 5M2P-Dewar-Valenzisomer ((Dewar) 5M2P) auf. Entlang des $\text{CoIn}(S_0/S_1)$ -Saumes zu $\text{CoIn}(S_0/S_1, \text{min})$ pla-

narisiert der Ring an C₆, wobei gleichzeitig eine Abwinkelung des H₁₀ Atoms mit partieller *sp*³-Rehybridisierung an C₄ erfolgt.

Obwohl CoIn(*S*₀/*S*₁/*S*₂, *min*) geometrisch bereits dem Dewar-Valenz-Isomer von 5M2P ähnelt, erfolgt keine photochemische Valenz-Isomerisierung im monomeren 5M2P. Dies kann aus der relativen energetischen Lage zwischen CoIn(*S*₀/*S*₁, *min*) und dem Übergangszustands *TS* der Photoreaktion erklärt werden. Durch *out-of-plane* Moden ist ein Bereich des CoIn(*S*₀/*S*₁) Saums zugänglicher, welcher energetisch deutlich unterhalb des *TS* liegt. Die optimierten Strukturen des CoIn(*S*₀/*S*₁) Saums weisen einen Grundzustands-Gradienten in Richtung von 5M2P auf, so dass neben der beobachteten Fluoreszenz (siehe oben und Ref. [19]) ausschließlich photophysikalische Deaktivierung durch interne Konversion erfolgt. Als einzige Ausnahme wurde ein hochenergetischer Punkt des CoIn(*S*₀/*S*₁)-Saums lokalisiert, welche große strukturelle Ähnlichkeiten zu CoIn(*S*₀/*S*₁/*S*₂, *min*) aufweist, energetisch jedoch oberhalb des FC-Punktes liegt. Dieser reaktive Teil des CoIn(*S*₀/*S*₁)-Saums erlaubt durch den Grundzustands-Gradienten die Bildung von (Dew)^{5M2P}, ist aber durch Population des 2¹A' Zustands ($\lambda_{max} = 323$ nm) nicht erreichbar. Die experimentell beobachtete Bildung von substituierten, unverbrückten (Dew)^{5M2P}-Verbindungen erfolgt nach Langzeitbestrahlung mit Quecksilber-Dampf-Lampen [226, 227], welche Emissionslinien bei 254 und 185 nm besitzen. Die beobachtete photochemische Valenz-Isomerisierung erfolgt unter der Beteiligung höher angeregter Zustände.

4.2 T(6-4)^CT-Photoschaden und Bildung des T(Dew)^CT Dewar-Valenz-Isomers

Im Monomer 5M2P erfolgt eine vollständige photophysikalische Deaktivierung des elektronisch angeregten 2¹A' Zustands durch Fluoreszenz und interne Konversion. Die Bildung des Dewar-Valenz-Isomers (Dew)^{5M2P} wird durch einen energetisch tief liegenden CoIn Saum effektiv verhindert (siehe Abschnitt 4.1). In zellulärer und isolierter DNA wird durch UV-A/B- und Sonnenlicht-Bestrahlung der (Dew)-Schaden in substanzialen Mengen gebildet [190, 206], so dass ein Wechsel von einem photophysikalischen Deaktivierungs- zu einem photochemischen Reaktions-Mechanismus vorliegen muss. Dieser Unterschied wird in folgendem Abschnitt am Modellsystem des T(6-4)^CT Dinukleotids (siehe Abb. 4.2) dargelegt.

Geometrische und thermodynamische Betrachtung der Valenz-Isomerisierungs-Reaktion: Ein Vergleich der Gleichgewichtsgeometrien von T(6-4)^CT und 5M2P (siehe Abb. 4.2), zeigt, dass nur minimale geometrische Änderungen durch den Einbau in das Dinukleotid auftreten (in allen Berechnungen am T(6-4)^CT wird die in Abschnitt 3.2.5 dargelegte ONIOM(CAS(12/9):HF / 6-31G*) Methode verwendet). Durch die Ringspannung der bio-isosterischen Formacetal-Verbrückung wird die C_s Symmetrie des zentralen 5M2P Fragmentes im T(6-4)^CT gebrochen, es liegt eine geringfügige Störung der Planarität vor (Diederwinkel $\angle(\text{N}_1 - \text{C}_6 - \text{N}_3 - \text{C}_4) = 174.5^\circ$). Im natürlich

auftretenden Dinukleotid $T(6-4)^C T$ bewirkt die Zucker-Phosphatdiester-Verbrückung eine identische Deformation ($\angle(N_1 - C_6 - N_3 - C_4) = 175.3^\circ$).

Eine Analyse der Grundzustands-Energetik der Valenz-Isomerisierungs-Reaktion zeigt, dass der Einbau des 5M2P-Fragmentes in das Dinukleotid sowohl die freie Energiedifferenz ΔG , als auch die Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger der Reaktion beeinflusst (siehe Tabelle 4.2). Für die freie Base 5M2P ist die Valenz-Isomerisierungs-Reaktion mit $\Delta G = 2.41$ eV stark endotherm, die Isomerisierungs-Barriere ΔG^\ddagger beträgt in der Gasphasenreaktion 3.87 eV. Die Simulation einer polaren Umgebung durch ein Kontinuums-Modell [228, 229] ($\epsilon = 80.35$ für Wasser) stabilisiert die Reaktanden-Struktur besser, so dass sowohl ΔG , als auch ΔG^\ddagger ansteigen ($\Delta\Delta G_{Solv} = 0.18$ eV, $\Delta\Delta G_{Solv}^\ddagger = 0.07$ eV).

Tabelle 4.2: Relativer Vergleich der freien Energiedifferenz ΔG , sowie der Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger der Dewar-Valenz-Isomerisierungs-Reaktion für 5M2P, $T(6-4)^C T$ und $T(6-4)T$ auf B3LYP / 6-31G* Niveau. Alle Energiedifferenzen sind in [eV] angegeben.

* Dewar-Valenz-Isomer im Inneren gebildet, für eine Zuordnung der Struktur siehe Abb. B.1 und Abb. B.3

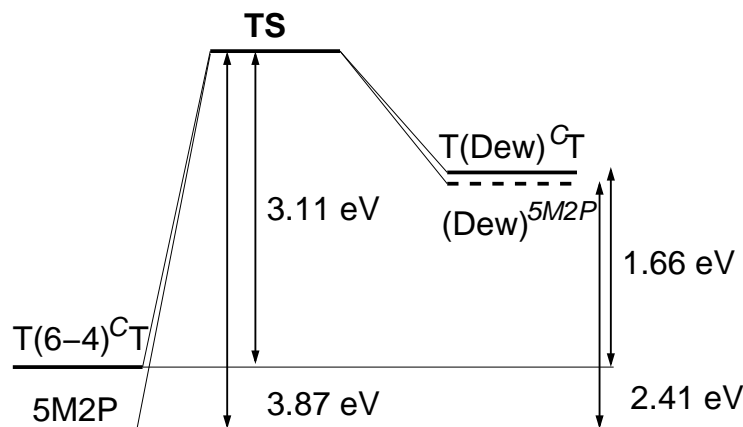
** Dewar-Valenz-Isomer und $T(6-4)^C T$ besitzen verschiedene Ausgangskonformationen, für eine Zuordnung der Struktur siehe Abb. B.1 und Abb. B.3

compound	educt	TS	Dewar
<i>gas phase</i>			
5M2P	0.0	3.87	2.41
$T(6-4)^C T$	0.0	3.11	1.66
$T(6-4)^C T^*$	0.0	3.42	2.16
$T(6-4)^C T^{**}$	0.05	3.27	1.77
$T(6-4)T$	0.0	3.19	1.73

Im Dinukleotid $T(6-4)^C T$ verringert sich die benötigte freie Energiedifferenz ΔG auf 1.66 eV ($\Delta G^\ddagger = 3.11$ eV), die Reaktand-Struktur wird in polarer Umgebung ebenfalls besser stabilisiert als dessen Dewar-Valenz-Isomer ($\Delta\Delta G_{Solv} = 0.26$ eV). Den grössten Einfluss besitzt die Formacetal-Verbrückung auf die Höhe der Isomerisierungs-Barriere, diese wird im Vergleich zum Monomeren 5M2P um 0.76 eV reduziert. Eine Zusammenfassung der Energetik der Valenz-Isomerisierung ist in Schema 4.2 dargestellt.

Durch den Bruch der Planarität destabilisiert das Formacetal-Rückrad die Eduktstruktur und verringert so die Reaktionsbarriere ΔG^\ddagger . Die relative energetische Lage von Übergangszustand **TS** und Dewar-Valenz-Isomer ist im Vergleich von Dinukleotid und freier Base 5M2P nahezu unverändert.

Die Thermodynamik der Isomerisierungs-Reaktion ist im künstlichen $T(6-4)^C T$ und im natürlichen Dinukleotid $T(6-4)T$ unverändert. Die Abweichungen betragen 0.09 eV



Schema 4.2: Energetischer Vergleich der Valenz-Isomerisierungs-Reaktion der freien Base 5M2P, sowie des Dinukleotids T(6-4)^CT.

in der Barrierenhöhe ΔG^\ddagger und 0.06 eV in der freien Energiedifferenz ΔG der Reaktion (siehe Tabelle 4.2). Der Einfluss der veränderten bio-isosterischen Formacetal-Verbrückung auf die Thermodynamik der Valenz-Isomerisierung kann somit vernachlässigt werden.

Elektronisch angeregte Zustände in der T(6-4)^CT → T(Dew)^CT Valenz-Isomerisierung: Durch die bio-isosterische Formacetal-Verbrückung im T(6-4)^CT wird die C_s Symmetrie des 5M2P Fragmentes gebrochen. Diese Störung der Planarität bewirkt dass die Zustände S_1 , S_2 und S_3 bereits am FC-Punkt einen deutlichen Mischcharakter aufweisen und das Übergangsmoment mit dem Grundzustand auf alle drei Zustände verteilt wird (vgl. Abschnitt 4.1, *out-of-plane* Moden dienen in der C_s Symmetrie als Kopplungsmoden). Die energetische Lage der Zustände S_2 und S_3 ist im Vergleich zum Monomeren 5M2P nur geringfügig verändert ($\Delta E = 0.15$ eV auf MS-MRPT2-Niveau, siehe Tabelle 4.3 und B.1). Der S_1 Zustand mit überwiegendem $n_N - \pi^*$ Charakter wird jedoch im Vergleich zum Monomer um 0.43 eV stabilisiert und stellt auch auf MS-MRPT2 Niveau den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 dar.

Um den Verlauf der elektronisch angeregten Zustände entlang der Reaktionskoordinate T(6-4)^CT - T(Dew)^CT zu ermitteln, werden die stationären Punkte der Valenz-Isomerisierungs-Reaktion (T(6-4)^CT, **TS**, T(Dew)^CT, siehe Tabelle 4.2) entlang der intrinsischen Reaktions-Koordinate (=IRC) zu einem Reaktionspfad verbunden. Die berechneten Anregungsenergien entlang des IRC (ONIOM(CAS(12/9):HF)) sind in Abb. 4.5 dargestellt. Zusätzlich werden zwei Triplett-Zustände $T_{1/2}$ berücksichtigt.

Der energetische Verlauf zeigt, dass der elektronische Grundzustand S_0 mit dem ersten angeregten Zustand S_1 entlang dem IRC nahezu entartet ($\Delta E = 0.16$ eV, IRC = 0.58, Abb. 4.5, rot und schwarz). Dieser Entartungspunkt (Abstand $N_3 - C_6 = 2.24$ Å) ist geometrisch nahezu identisch zum Übergangszustand **TS** der

Tabelle 4.3: Vertikalen Anregungsenergien (in [eV]) von 5M2P und $T(6-4)^C T$ auf CASSCF und MRPT2 theoretischem Niveau, Übergangsmomente $|\langle S_i | \mu_{x,y,z} | S_0 \rangle|^2$ (in [a.u.]), sowie absoluter Energiewert des Grundzustands S_0 (in [a.u.]). Grundzustandgeometrie - HF optimierte Geometrie, Basis: 6-31G*;

electronic state	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
Charakter	π	$n_N - \pi^*$	$\pi - \pi^*$	$n_O - \pi^*$	$\pi - \pi^{2*}$
CAS(12/9)					
<i>5M2P</i>					
CASSCF	-376.66290	4.51	4.79	5.01	6.51
MS-MRPT2	-377.71952	4.39	4.34	5.05	6.60
$ \langle S_i \mu_{x,y,z} S_0 \rangle ^2$		0.0	0.66	0.0	0.08
<i>$T(6-4)^C T$</i>					
CASSCF	-1778.01310	4.56	5.74	4.86	6.69
MS-MRPT2	-1779.05028	3.95	4.48	5.02	6.18
$ \langle S_i \mu_{x,y,z} S_0 \rangle ^2$		0.10	0.53	0.08	0.02
Exp. [230]			4.09-3.85		
			($\lambda_{max} = 323 \text{ nm}$)		

Valenz-Isomerisierung. Die lokalisierte minimale $\text{CoIn}^{T(6-4)^C T}(S_0/S_1)$ des Dinukleotids ist lediglich um 0.23 eV stabiler (Abb. 4.5, cyan). Beide Geometrien sind energetisch vom Franck-Condon Bereich erreichbar. Ein geometrischer Vergleich zwischen $\text{CoIn}^{T(6-4)^C T}(S_0/S_1)$ und **TS** ist in Abb. 4.6 dargestellt.

Die stationären Punkte $\text{CoIn}^{T(6-4)^C T}(S_0/S_1)$ und **TS** weisen eine ausgeprägte *out-of-plane* Stellung der Atome N_3 und C_6 im 5M2P Fragment auf und besitzen bi-radikalischen Charakter. Der zur Dewar-Valenz-Isomerisierung entscheidende N_3 - C_6 Abstand beträgt am **TS** 2.07 Å, bzw. 2.33 Å an der $\text{CoIn}(S_0/S_1)$ und ist somit stark verkürzt im Vergleich zur $\text{CoIn}^{5M2P}(S_0/S_1, min)$ des monomeren 5M2P (N_3 - $C_6 = 2.61 \text{ Å}$). Ein weiterer geometrischer Unterschied zwischen der $\text{CoIn}^{5M2P}(S_0/S_1)$ und $\text{CoIn}^{T(6-4)^C T}(S_0/S_1)$ existiert im Diederwinkel $\angle(N_3 - C_4 - H_{10}/C_{6'} - C_5)$ welcher die Hybridisierung des C_4 Atoms beschreibt. Dieser beträgt in $\text{CoIn}^{5M2P}(S_0/S_1)$ 132.1° , während an $\text{CoIn}^{T(6-4)^C T}(S_0/S_1)$ ein Wert von 171.6° vorliegt. Die Idealwerte eines sp^3 hybridisierten C Atoms sind 120° , sowie 180° für ein sp^2 hybridisiertes C Atom. Das Zucker-Formacetal-Rückrad im Dinukleotid $T(6-4)^C T$ verhindert durch die Ringspannung die zur Ausbildung von $\text{CoIn}^{5M2P}(S_0/S_1)$ erforderliche $sp^2 \rightarrow sp^3$ Rehybridisierung. Als Konsequenz weist $\text{CoIn}^{T(6-4)^C T}(S_0/S_1)$ einen stärkeren bi-radikalischen Charakter mit *out-of-plane* Stellung der Atome N_3 und C_6 auf (vergleiche hierzu den von $\text{CoIn}^{5M2P}(S_0/S_1/S_2)$ ausgehenden $\text{CoIn}^{5M2P}(S_0/S_1)$ - Saum in Abschnitt 4.1 und Abb. 4.4)

Der Wechsel des Reaktionsmechanismus von der photophysikalischen Deaktivierung im 5M2P zu einer photochemischen Dewar-Valenz-Isomerisierung im $T(6-4)^C T$ Di-

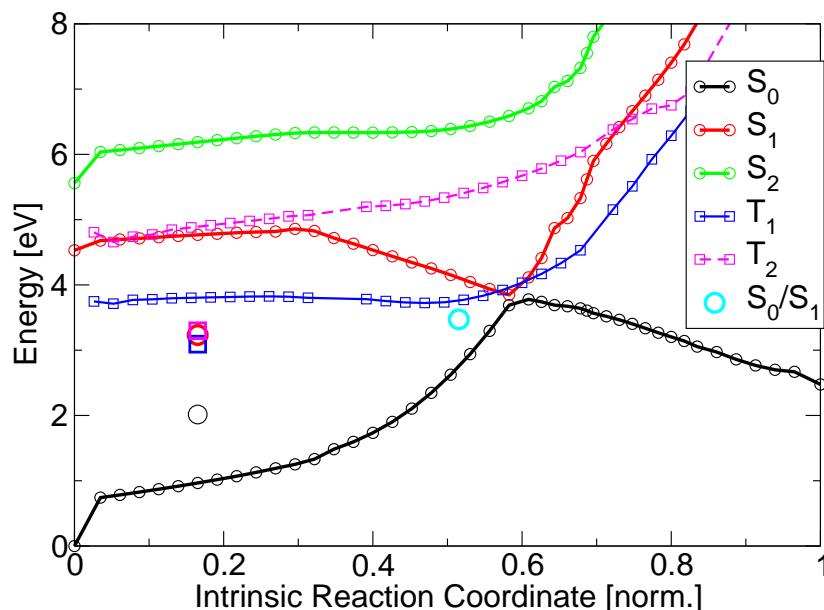


Abbildung 4.5: Intrinsische Reaktions-Koordinate (=IRC) des Grundzustands S_0 (schwarz) sowie relative Energien von S_1 (rot), S_2 (grün), T_1 (blau) und T_2 (magenta) im T(6-4)^CT Dinukleotid auf ONIOM(CAS(12/9):HF) - Niveau. Zusätzlich ist die energetische Lage der minimalen $\text{CoIn}^{T(6-4)^{C}T}(S_0/S_1)$ (cyan), sowie eines Minimums im angeregten Zustand dargestellt. Der optisch zugängliche S_2 ($\pi - \pi^*$) Zustand (grün) wird erst durch die Berücksichtigung der dynamischen Elektronenkorrelation (ONIOM(MRPT2 - CAS(12/9):HF)) stabilisiert, für akkurate Anregungsenergien siehe Tabelle 4.3 und B.1.

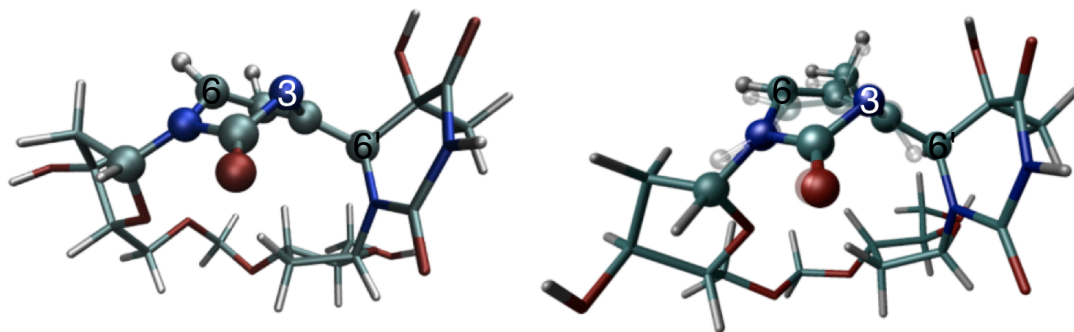


Abbildung 4.6: Struktur des Übergangszustandes **TS** (links) sowie der minimalen konischen Durchschneidung $\text{CoIn}^{T(6-4)^{C}T}(S_0/S_1)$ (rechts) im T(6-4)^CT Dinukleotid. Zum Vergleich ist die minimale konische Durchschneidung $\text{CoIn}^{5M2P}(S_0/S_1)$ von 5M2P transparent dargestellt.

nukleotid ist eine Folge der Ringspannung der Zucker-Formacetal-Verbrückung. Die begrenzende Mikroumgebung verhindert die freie Beweglichkeit von C'₆ und somit die partielle $sp^2 \rightarrow sp^3$ Rehybridisierung. Die niedrigste Deaktivierungs-Struktur CoIn^{T(6-4)^CT}(S₀/S₁) des elektronisch angeregten Zustands besitzt als Konsequenz im Vergleich zu 5M2P eine stärkere *out-of-plane* Stellung der Atome N₃ und C₆ und weist strukturelle Übereinstimmung mit dem **TS** der Isomerisierungs-Reaktion auf. Die so ermöglichte Dewar-Valenz-Isomerisierungs-Reaktion zum T(Dew)^CT ist somit keine Eigenschaft der modifizierten monomeren DNA-Base 5M2P, sondern ein Nachteil der Verbrückung und somit definierter räumlicher Anordnung im (6-4)-Photoschaden. Das Verständnis der T(6-4)T- Reaktivität und des mikroskopischen Reaktionsmechanismus wird erst durch die Betrachtung von verbrückten Dinukleotiden möglich. Die Untersuchung von isolierten Basen [15, 19, 20, 215, 216] stellt in der komplexen Photochemie der DNA-Schadensbildung einen unzureichenden Ansatz dar.

4.3 Dynamik im T(6-4)^CT -Photoschaden

In diesem Abschnitt wird der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus der lichtinduzierten Dewar-Valenz-Isomerisierung des T(6-4)^CT -Photoschaden in dynamischen Simulationen überprüft. Hierzu wird die Kerndynamik im gesamten Koordinatenraum, unter Berücksichtigung mehrerer elektronischer Zustände verfolgt. Die dynamische Beschreibung der Dewar-Valenz-Isomerisierung basiert auf on-the-fly ONIOM(CAS(12/9):HF) Moleküldynamik (Basis:6-31G*), deren theoretische Grundlagen in Abschnitt 3.3 dargelegt sind. On-the-fly MD Simulationen wurden bereits an den isolierten Basen Cystein und Thymin in mehreren Arbeitsgruppen durchgeführt [222, 231–233]. Hierbei konnte ein komplexes, auf der Femtosekunden Zeitskala ablaufendes Relaxationsverhalten festgestellt werden, welches im Einklang mit den experimentell beobachteten, ultrakurzen Fluoreszenz-Lebensdauern ist [7, 8]. Dynamische Simulationen an der modifizierten Base Pyridone [234] zeigen die Beteiligung einer CoIn an photophysikalischen Relaxationskanälen, welche große Ähnlichkeit zum monomeren 5M2P aufweisen. In allen bisher berichteten dynamischen Untersuchungen steht die Photostabilität der Verbindungen im Vordergrund.

Um die Kerndynamik der Dewar-Valenz-Isomerisierung nach Photoanregung zu verfolgen wird ein Ensemble von 74 zufällig gewählten Startbedingungen einer unkorrelierten Wigner-Verteilung $P(\mathbf{q}, \mathbf{q})$ (Gl. 3.62) bei T=300 K erzeugt, wobei die Nullpunktschwingungsenergie (15.07 eV) gleichmäßig auf alle 183 Normalmoden des T(6-4)^CT Dinukleotids verteilt wird. Als elektronischer Startzustand wird der Zustand mit dem höchsten Übergangsmoment zum Grundzustand $\langle S_i | \mu_{x,y,z} | S_0 \rangle$ gewählt. Die Mehrheit der Startbedingungen weist durch geometrische Auslenkungen den dritten elektronisch angeregten Zustand S₃ als Startzustand auf. Im Fokus der hier durchgeführten Analyse steht die dynamische Überprüfung des in Abschnitt 4.2 beschriebenen photochemischen Reaktionsmechanismus der Valenz-Isomerisierung zum T(Dew)^CT. Auf die explizite Analyse der zeitlichen Populationsentwicklung innerhalb der Zustände S₁ – S₃ wird

Tabelle 4.4: Gleichgewichtswerte der Reaktionskoordinaten R, ϕ, θ und φ in beiden $T(6-4)^{CT}$ und $T(Dew)^{CT}$, sowie an der konischen Durchschneidung $CoIn^{T(6-4)^{CT}}(S_0/S_1)$.

Koordinate	$T(6-4)^{CT}$	$CoIn^{T(6-4)^{CT}}(S_0/S_1)$	$T(Dew)^{CT}$
R [Å]	2.71	2.33	1.49
ϕ [°]	174.8	171.6	-174.9
θ [°]	174.0	147.0	98.5
φ [°]	177.0	125.8	96.0

hier verzichtet. Auf Grund der photophysikalischen Ähnlichkeiten zwischen 5M2P und $T(6-4)^{CT}$ können bereits durch Simulationen an monomeren Basen, wie dem elektronisch ähnlichen Cystein, weitreichende mechanistische Einblicke erhalten werden [222]. Darüberhinaus ist die Berücksichtigung der dynamischen Elektronenkorrelation (MS-MRPT2) zur Analyse von Minima in der FC-Region unerlässlich, da nur Betrachtungen auf höchstem theoretischem Niveau die Zustandsabfolge verlässlich ermitteln können (siehe Tabelle 4.1 und 4.3). Die photochemische Valenz-Isomerisierung zum $T(Dew)^{CT}$ erfolgt hingegen unter Beteiligung und Entartung des $n_N - \pi^*$ -Zustands mit dem elektronischen Grundzustand. Diese Wechselwirkung wird durch Berücksichtigung der statischen Elektronenkorrelation in ONIOM(CAS(12/9):HF) Berechnungen bereits zufriedenstellend beschrieben.

Zur dynamischen Beschreibung der Dewar-Valenz-Isomerisierung wird die Zeitentwicklung relevanter Koordinaten verfolgt, wobei der Abstand $R = d(N_3-C_6)$ (siehe Abb. 4.7) sowie der $sp^2 \rightarrow sp^3$ -Rehybridisierungswinkel $\phi = \angle(N_3-C_4-C_6'-C_5)$ relevante Reaktionskoordinaten darstellen. Zusätzlich wird die zeitliche Entwicklung der Diederwinkel $\theta = \angle(C_2-C_5-N_1-C_6)$ und $\varphi = \angle(C_5-C_2-C_4-N_3)$ analysiert, welche die *out-of-plane* Stellung der Atome C_6 und N_3 beschreiben. Ein Überblick über die Gleichgewichtswerte der Reaktionskoordinaten R, ϕ, θ und φ in beiden Valenz-Isomeren $T(6-4)^{CT}$ und $T(Dew)^{CT}$ ist in Tabelle 4.4 gegeben.

Abbildung 4.8 stellt die gemittelte elektronische Population der Zustände S_0-S_3 (oben, 74 Trajektorien), sowie die Mittelwerte der Reaktionskoordinaten R (mitte) und ϕ (unten), zusammen mit den jeweiligen Standardabweichung (grau) dar. Innerhalb der ersten 25 fs erfolgt über eine intermediäre Besetzung von S_2 die Population von S_1 zu $\approx 90\%$, welcher als $n_O - \pi^*$ Zustand charakterisiert ist. In den nachfolgenden 50 fs bleibt die Population weitestgehend konstant ($\pm 5\%$), erst ab ≈ 75 fs erfolgt ein Populationstransfer von 20 % zwischen den Zuständen S_1 und S_2 . Der S_0 Grundzustand wird in diesem Zeitraum nur geringfügig bevölkert ($< 5\%$). Dies zeigt deutlich, dass $CoIn^{T(6-4)^{CT}}(S_0/S_1)$ nicht barriereelos erreichbar ist.¹ Während der ersten 125 fs oszil-

¹Ein geringfügiger Anteil der Population wird bereits während der ersten 30 fs in den S_0 Zustand transferiert. Der Populationstransfer erfolgt an planaren Geometrien zwischen dem $n_O - \pi^*$ Zustand (S_1) und dem Grundzustand S_0 . Dieser photophysikalische Relaxationsweg wurde bereits von Hudock *et al.* am Cystein indentifiziert [222], ist jedoch für die photochemische Valenz-Isomerisierung von untergeordeter Bedeutung.

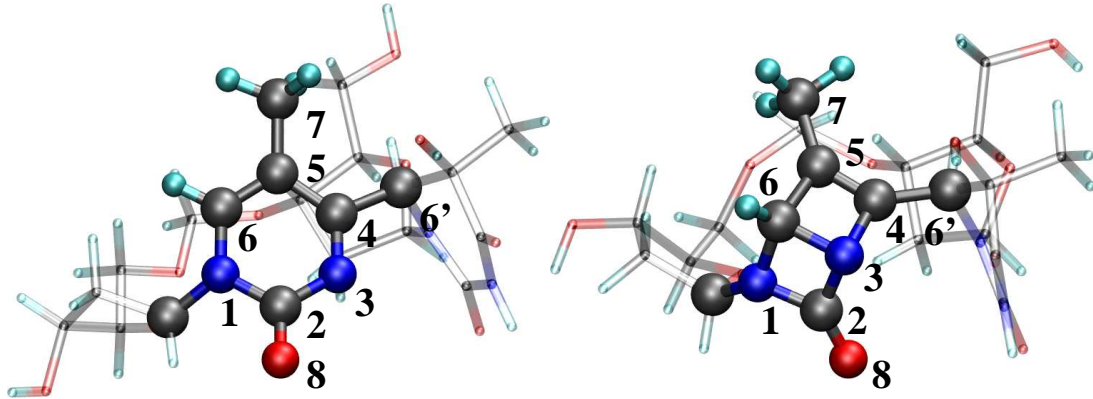


Abbildung 4.7: Definition der an der Dynamik beteiligten, relevanten Koordinaten $R = d(\text{N}_3\text{-C}_6)$, $\phi = \angle(\text{N}_3\text{-C}_4\text{-C}_{6'}\text{-C}_5)$, $\theta = \angle(\text{C}_2\text{-C}_5\text{-N}_1\text{-C}_6)$ und $\varphi = \angle(\text{C}_5\text{-C}_2\text{-C}_4\text{-N}_3)$

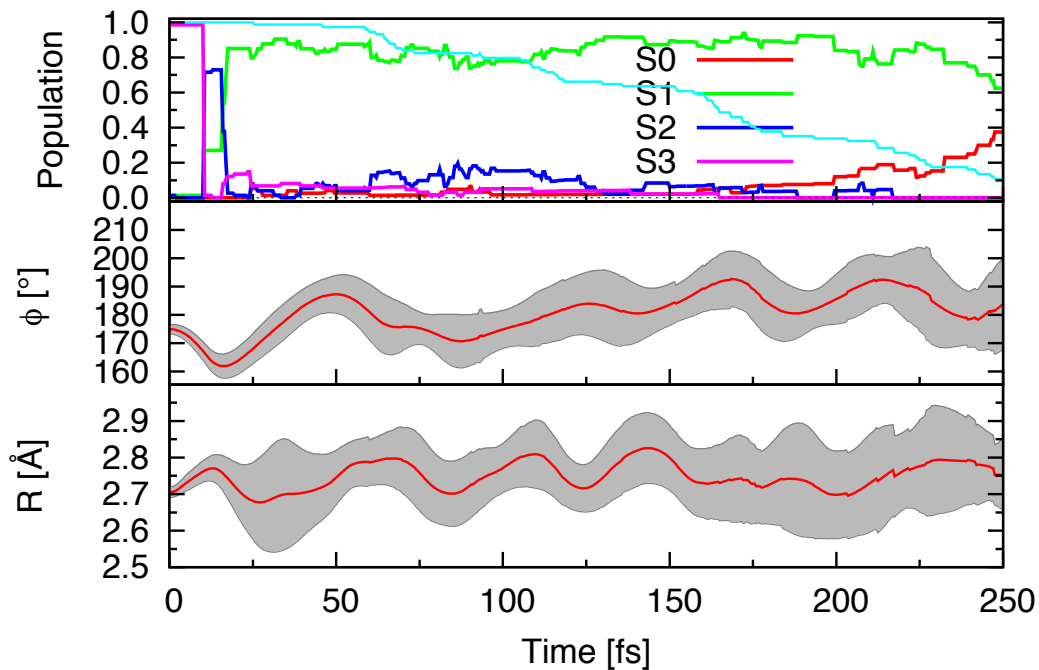


Abbildung 4.8: Gemittelte Dynamik im $T(6-4)^C T$ -Photoschaden. Oben: Population der elektronischen Zustände S_0 - S_3 , sowie Gesamtanteil der beteiligten Trajektorien (cyan); Mitte: Mittelwert des $sp^2 \rightarrow sp^3$ -Rehybridisierungswinkels ϕ sowie Standardabweichung (grau); Unten: Mittelwert der Abstandscoordinate R , sowie Standardabweichung (grau); Die 74 Anfangsbedingungen sind einer Wigner-Verteilung am FC-Punkt bei 300 K entnommen.

lieren die Reaktionskoordinaten R und ϕ um ihren Mittelwert von 2.75 Å bzw. 180° und weisen konstante Standardabweichungen auf, die näherungsweise planare Geometrie des $T(6-4)^{CT}$ bleibt erhalten.

Erst ab einer Simulationsdauer von 150 fs nimmt die Standardabweichung der R Koordinate deutlich zu, was auf einen unterschiedlich Ablauf und somit eine größere Heterogenität innerhalb der Trajektorien hin deutet. Der Mittelwert in R entwickelt sich zu kürzeren Abständen ($R = 2.65 \text{ Å} \pm 0.15$). Diese Verkürzung in R folgen zeitlich verzögert einer partiellen Besetzung und nachfolgender Entvölkerung des S_2 Zustands im Zeitintervall [100- 150] fs. Die angeregten Zustände der an diesem Populationstransfer beteiligten Trajektorien weisen einen starken Mischcharakter von $n_O - \pi^*$, $\pi - \pi^*$ und $n_N - \pi^*$ Zustand auf.

Trajektorien mit $n_N - \pi^*$ Charakter stellen den relevanten Relaxationskanal ab ≈ 200 fs zum elektronischen Grundzustand S_0 dar,² ein Befund welcher Parallelen zur photophysikalischen Relaxation von Cystein aufweist [222]. Die Lebensdauer aller angeregten Zustände wird durch einen intermediären Populationstransfer $n_O - \pi^*$ bzw. $\pi - \pi^* \rightarrow n_N - \pi^*$ limitiert (siehe die intermediäre S_2 -Population bei $t=[75-125]$ fs in Abb. 4.8).

Eine detailliertere Analyse zweier exemplarischen Trajektorien mit $n_N - \pi^*$ Charakter ist in Abb. 4.9 dargestellt, wobei der besetzte elektronische Zustand in Cyan hervorgehoben ist. Beide Trajektorien weisen sowohl in der elektronischen Population, als auch in den Reaktionskoordinaten ein sehr ähnliches Verhalten auf. Nach anfänglicher $S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1$ Relaxation ($t < 25$ fs) wird nach etwa 100 fs der S_2 Zustand besetzt (obere Trajektorie: $t = 95$ fs; untere Trajektorie: 112 fs). Dieser besitzt $n_N - \pi^*$ Charakter, was eine *out-of-plane* Bewegung des N_3 Atoms initiiert (siehe die Verkürzung in R sowie die parallele Abnahme in φ ab 120 fs bzw. 150 fs). Durch die sterische Hinderung der bio-isosterischen Formacetal-Verbrückung wird jedoch die zur Rehybridisierung notwendige Änderung in ϕ unterdrückt ($\phi = 180 \pm 20^\circ$ im Zeitintervall [0:250] fs). Der Populationstransfer zum Grundzustand erfolgt erst, wenn auch in der Koordinate θ eine deutliche Auslenkung, und somit die *out-of-plane* Stellung des C_6 Atoms initiiert wird ($t = 200-225$ fs oben, bzw. $t = 175-200$ fs unten). Die *out-of-plane* Stellung von N_3 und C_6 erlaubt das Erreichen des $\text{CoIn}^{T(6-4)^{CT}}(S_0/S_1)$ Saums,³ so dass in einer Region mit starker nicht-adiabatischer Kopplung ein effektiver Populationstransfer zum Grundzustand S_0 erfolgt ($t = 231$ fs bzw. $t = 208$ fs). In beiden

²Die experimentell beobachtete Lebensdauer des angeregten Zustands auf der Pikosekunden-Zeitskala (siehe Abschnitt 4.4) lässt sich durch Trajektorien mit reinem $n_O - \pi^*$ erklären. Diese weisen auch in den Simulationen Lebensdauern bis in den Pikosekundenbereich auf, für zwei Trajektorien gelang eine Berechnung im angeregten $n_O - \pi^*$ Zustand bis $t = 1800$ fs. Zusätzlich kann ein Minimum des $\pi - \pi^*$ Zustandes, welches erst durch MS-MRPT2 Simulationen zugänglich ist, Beiträge zu langen Lebensdauern aufweisen.

³In einer Trajektorie erfolgt die Relaxation $S_1 \rightarrow S_0$ an einem hoch-energetischen Teil des $\text{CoIn}^{T(6-4)^{CT}}(S_0/S_1)$ Saums, welcher nur durch die Auslenkung von N_3 charakterisiert ist. Der limitierende Faktor der Relaxation ist dann die $sp^2 \rightarrow sp^3$ Rehybridisierung des C_4 Atoms. 5M2P-artige CoIn existieren also als Teil des Saums, werden aber auf Grund ihrer höheren energetischen Lage und der begrenzenden Mikroumgebung der Formacetal-Verbrückung nur selten erreicht.

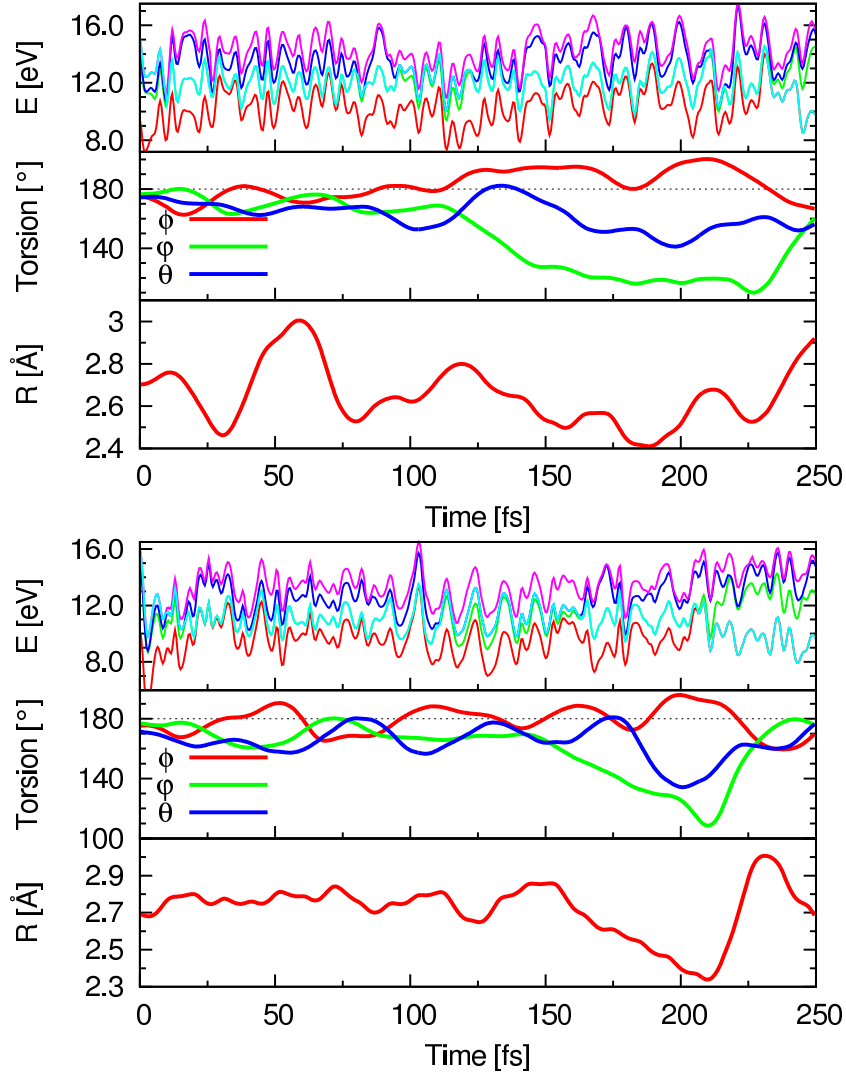


Abbildung 4.9: Zeitverlauf zweier exemplarischer Trajektorien mit intermediärem $n_N - \pi^*$ Charakter: jeweils oben - Verlauf der potentiellen Energie, gegeben durch $E + E_0$ mit der Minimums-Energie $E_0 = 48112.91$ eV, der in Cyan hervorgehobene Zustand gibt den besetzten elektronischen Zustand an, die Hopping-Events zum Grundzustand erfolgen bei $t = 231$ fs bzw. $t = 208$ fs; Mitte: Zeitentwicklung der Winkelkoordinaten ϕ , θ und φ ; Unten: Zeitentwicklung der Abstandskoordinate R .

Trajektorien erfolgt jedoch, trotz des intermediär stark verkürzten Abstands R ($R_{min} = 2.32$ bzw. 2.4 Å), nicht die Bildung von $T(\text{Dew})^C\text{T}$ sondern die photophysikalische Deaktivierung zum $T(6-4)^C\text{T}$.

Die direkte photochemische Bildung von $T(\text{Dew})^C\text{T}$ aus dem angeregten $n_N - \pi^*$ wird in Abb. 4.10 verdeutlicht. Hierbei zeigt sich, dass nach der Relaxation $S_1 \rightarrow S_0$

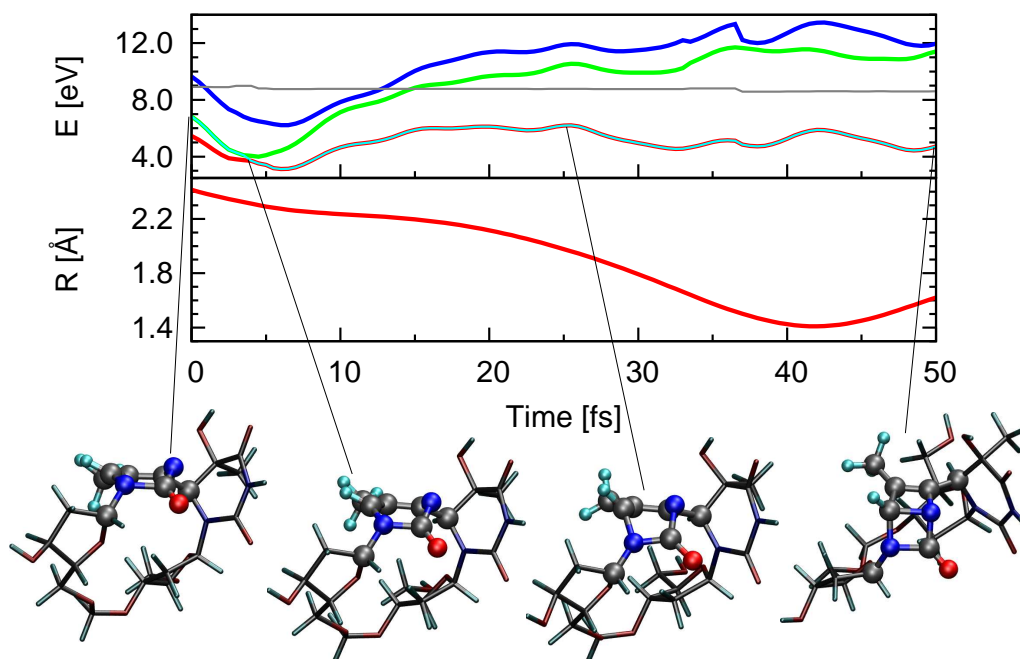


Abbildung 4.10: Zeitverlauf einer exemplarischen Trajektorie, welche die Bildung des Dewar-Valenz-Isomers $T(\text{Dew})^C\text{T}$ aus dem angeregten Zustand S_1 verdeutlicht. Der Verlauf der potentiellen Energie (oben) ist in $E + E_0$ mit der Minimums-Energie $E_0 = 48112.91$ eV gegeben, der in Cyan hervorgehobene Zustand gibt den besetzten elektronischen Zustand an (S_0 - rot, S_1 - grün, S_2 - blau). Zusätzlich ist die im System enthaltene Gesamtenergie (grau) dargestellt. Die Geometrien des $T(6-4)^C\text{T}$ Dinukleotids sind zu ausgewählten Zeitpunkten dargestellt. Unten: Die Zeitentwicklung der Abstandskoordinate R .

(Abb. 4.10, Schnappschuss 2) eine passende Geschwindigkeitskomponente zur Bildung von $T(\text{Dew})^C\text{T}$ im Grundzustand S_0 vorhanden sein muss. Erst durch die überschüssige kinetische Energie wird eine kleine Barriere im Grundzustand S_0 überwunden und das $T(\text{Dew})^C\text{T}$ endgültig ausgebildet. Da nach dem *hopping* Ereignis die kinetische Energie zur Energie-Erhaltung reskaliert wird (siehe Abschnitt 3.3), ist die Richtung der

Reskalierung in der $\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$ - Ebene (Gl. 3.24 und 3.25) von entscheidender Bedeutung. Durch systematische Variation der *branching-space*-Reskalierungs-Richtung

$$\mathbf{v}_{bs} = \sin(\alpha) \frac{\mathbf{x}_1}{|\mathbf{x}_1|} + \cos(\alpha) \frac{\mathbf{x}_2}{|\mathbf{x}_2|} \quad (4.1)$$

kann zwischen den Produkten $T(6-4)^{CT}$ und $T(\text{Dew})^{CT}$ unterschieden werden. Diese Produktkontrolle wird in der Masterarbeit von Sven Oesterling weitergehend untersucht, um Erkenntnisse über die Quantenausbeute der Dewar-Valenz-Isomerisierungs-Reaktion zu erhalten.

Ein Vergleich von erreichten CoIn-Geometrien in on-the-fly dynamischen Simulationen ist in Abb. 4.11 dargestellt (a) $\text{CoIn}^{5M2P}(S_0/S_1)$, b) $\text{CoIn}^{T(6-4)^{CT}}(S_0/S_1)$. Während die $\text{CoIn}(S_0/S_1)^{5M2P}$ eine *out-of-plane* Stellung des N_3 Atoms aufweisen,

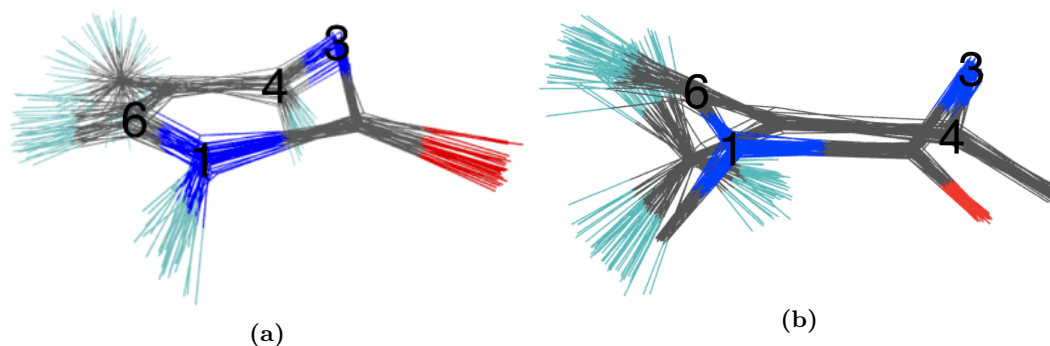


Abbildung 4.11: Vergleich der erreichten konischen Durchschnitten im 5M2P (a) sowie im $T(6-4)^{CT}$ Dinukleotid (b)

zeigen alle $\text{CoIn}(S_0/S_1)^{T(6-4)^{CT}}$ Geometrien die charakteristische *out-of-plane* Stellung von N_3 und C_6 . Insbesondere die große Varianz der H -Atom-Anordnungen im 5M2P verdeutlicht deren freie Beweglichkeit. Während den dynamischen on-the-fly Simulationen kann somit sowohl an N_1 als auch an C_4 die diskutierte $sp^2 \rightarrow sp^3$ Rehybridisierung ungehindert erfolgen, was den $\text{CoIn}(S_0/S_1)^{5M2P}$ Saum zugänglich macht. Im $T(6-4)^{CT}$ weisen die N_1 - bzw. C_4 - gebundenen C - Atome in allen CoIn- Geometrien eine durch die Formacetal-Verbrückung definierte Anordnung auf, so dass am CoIn-Saum sowohl N_1 , als auch C_4 als sp^2 hybridisierte Atome vorliegen. Nur das an C_6 gebundene H -Atom weist durch seine Beweglichkeit eine Vielzahl von Anordnungen auf.

Abschließende Diskussion des photochemischen $T(6-4)^{CT} \rightarrow T(\text{Dew})^{CT}$ Reaktionsmechanismus:

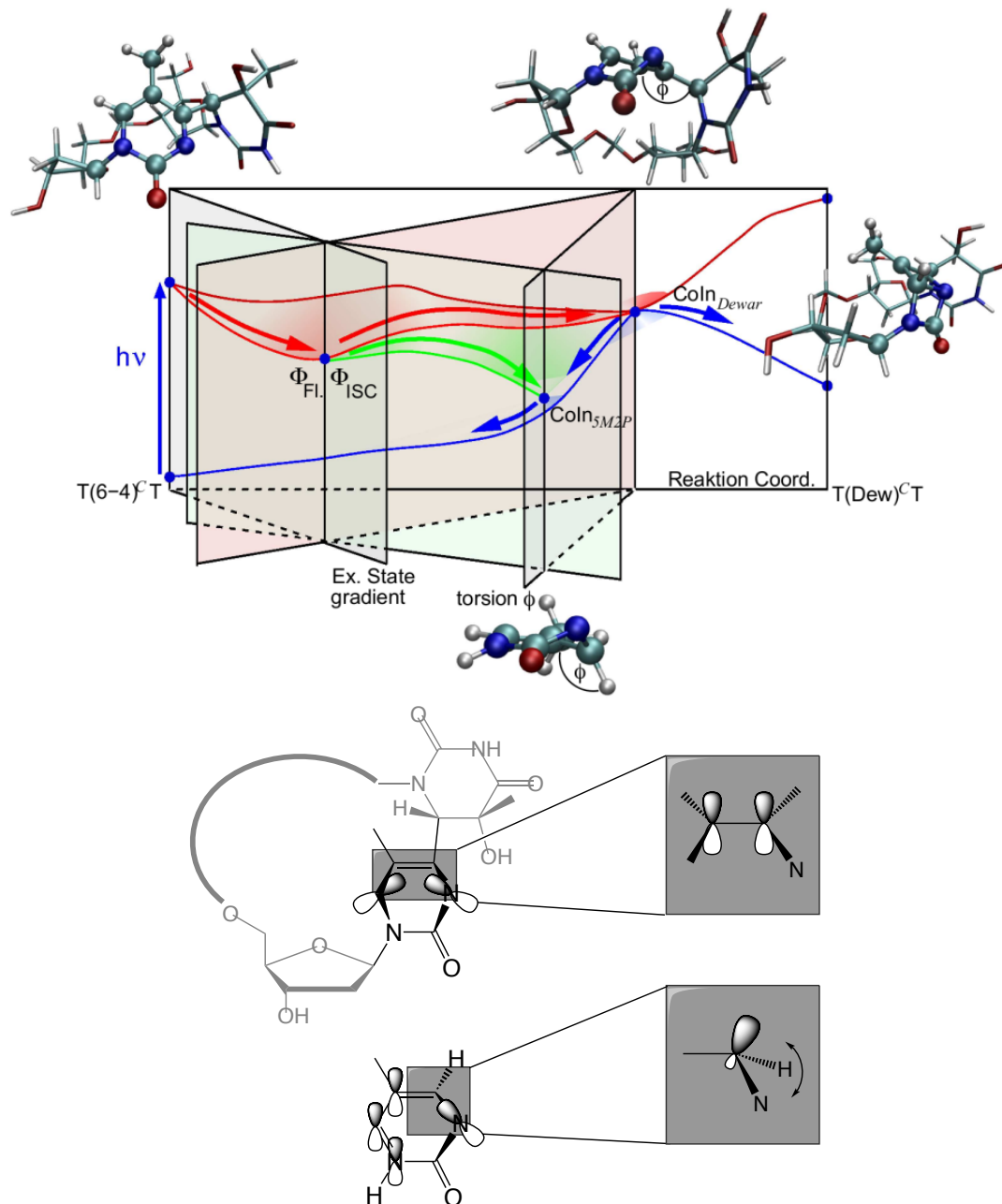
Die abschließende Diskussion des Reaktionsmechanismus der Dewar-Valenz-Isomerisierung im $T(6-4)^{CT}$ Dinukleotid soll Gemeinsamkeiten und Unterschiede zur freien Base 5M2P aufzeigen. In beiden Verbindungen erfolgt die elektronische Anregung

in einen optisch zugänglichen $\pi - \pi^*$ Zustand. Dieser stellt auf MS-MRPT2-Niveau im 5M2P den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 dar, dicht gefolgt von $n_N - \pi^*$ und $n_O - \pi^*$ Zuständen (siehe Tabelle 4.1). Im Dinukleotid $T(6-4)^{CT}$ besitzen die Zustände S_1 - S_3 auf Grund der reduzierten Symmetrieeigenschaften einen erheblichen Mischcharakter, der S_2 weist hierbei das größte Übergangsmoment $\langle S_2 | \mu_{x,y,z} | S_0 \rangle$ mit dem Grundzustand auf (siehe Tabelle 4.3).

Die Deaktivierung der elektronischen Anregung unterliegt in beiden Systemen partiellen Gemeinsamkeiten. Die experimentell beobachtete Fluoreszenz erfolgt aus dem relaxierten $\pi - \pi^*$ Zustand, welcher an seiner Gleichgewichtsgeometrie ein erhebliches Übergangsmoment $\langle S_0 | \mu_{x,y,z} | S_1 \rangle = 1.1 \text{ a.u.}$ mit dem Grundzustand besitzt. Die berechnete Emissionsenergie im 5M2P von 2.95 eV ($\lambda = 420 \text{ nm}$) weist gute Übereinstimmung zum experimentellen Emissionsspektrum auf ($\lambda_{max} = 380 \text{ nm}$). Einen weiteren Deaktivierungs-Kanal stellt in beiden Verbindungen eine partielle Triplett-Bildung durch Inter-System-Crossing (ISC) dar. Hierfür wurden an den lokalisierten Minimumsgeometrien im angeregten Zustand von 5M2P und $T(6-4)^{CT}$ Spin-Bahn-Kopplungselemente SOCME von $\approx 25 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt (siehe Tabelle B.3). Beide Verbindungen weisen somit eine große Ähnlichkeit im langlebigen, photophysikalischen Deaktivierungs-Verhalten auf.

Der entscheidende Unterschied von $T(6-4)^{CT}$ und 5M2P besteht in ihrer photochemischen Reaktivität der Valenz-Zustände. Hierbei zeigt sich 5M2P als photochemisch inert und weist keine Reaktion zum Dewar-Valenz-Isomer (Dew)^{5M2P} aus dem ersten optisch zugänglichen Zustand auf. Die photophysikalische Stabilität resultiert aus einem niederenergetischen Saum konischer Durchschneidungen, welche eine photophysikalische Deaktivierung zum 5M2P gewährleisten. Die Geometrie der $CoIn^{5M2P}(S_0/S_1, min)$ zeichnet sich durch eine *out-of-plane* Stellung des N_3 Atoms, zusammen mit einer $sp^2 \rightarrow sp^3$ -Rehybridisierung des C_4 Atoms aus. Als Folge der Rehybridisierung an C_4 nimmt das frei bewegliche H_{10} Atom eine *out-of-plane* Stellung ein (siehe Abb. 4.4). Die Auslenkung entlang dieser Torsions-Mode ist nötig um die Geometrie von $CoIn^{5M2P}(S_0/S_1, min)$ zu erreichen, und ist schematisch in Schema 4.3 dargestellt.

Eine Analyse der niedrigsten lokalisierten konischen Durchschneidung des Dinukleotids $T(6-4)^{CT}$ ($CoIn^{T(6-4)^{CT}}(S_0/S_1, min)$) zeigt eine veränderte geometrische Struktur. Sowohl N_3 , als auch C_6 zeichnen sich durch eine ausgeprägte *out-of-plane* Stellung aus. Die Geometrie von $CoIn^{T(6-4)^{CT}}(S_0/S_1, min)$ weist somit bereits eine große Übereinstimmung zum **TS** der Isomerisierungs-Reaktion auf (siehe Abb. 4.6) und ist um 0.23 eV stabiler als letzterer. Hierbei ist der Einfluß der Zucker-Formacetal-Verbrückung zur Ausbildung der $CoIn^{T(6-4)^{CT}}(S_0/S_1, min)$ entscheidend. Die Rehybridisierung an C_4 ist durch die Verknüpfung im Dinukleotid und dem hieraus resultierenden sterischen Einschränkungen nicht mehr barriereelos möglich. Die on-the-fly dynamischen Simulationen zeigen, dass die $sp^2 \rightarrow sp^3$ -Rehybridisierung an C_4 ein statistisch äußerst seltenes Ereignis darstellt, wogegen $CoIn^{T(6-4)^{CT}}(S_0/S_1)$ häufig erreicht wird. Zur Relaxation in den Grundzustand S_0 stellt ein $\pi - \pi^*$ bzw. $n_O - \pi^* \rightarrow n_N - \pi^*$ Populationstransfer den limitierenden Faktor dar.



Schema 4.3: Schema der photochemischen Isomerisierung zum Dewar-Schaden, sowie photohysikalische Deaktivierung im $T(6-4)^C T$ Dinukleotid. Zum Vergleich ist die notwendige Torsion ϕ in $CoIn_{min}$ des 5M2P dargestellt, welche die photophysikalische Relaxation ermöglicht.

Durch die veränderte Geomerie von $\text{CoIn}^{T(6-4)^{CT}}(S_0/S_1, \text{min})$ erfolgt ein Wechsel des Reaktionsmechanismus im Dinukleotid (für eine schematische Darstellung siehe Schema 4.3). Neben den diskutierten photophysikalischen Deaktivierungskanälen wird ein weiterer photochemischer Reaktionskanal eröffnet, welcher die elektrozyklische Valenz-Isomerisierung zum mutagenen $\text{T}(\text{Dew})^{CT}$ ermöglicht. Dieser Reaktivitäts kontrollierende Effekt der Zucker-Formacetal-Verbrückung wurde durch die in dieser Arbeit dargelegten Untersuchungen vorhergesagt und konnte durch Kontrollexperimente in der Arbeitsgruppe Carell bestätigt werden. Hierbei wurden $\text{T}(6-4)^{Si}$ -Dinukleotide verwendet wobei die Zucker-Silyl-Verbrückung selektiv gespalten werden kann. Die Verbindungen weisen dann keine Ringspannung und eine flexible Mikroumgebung auf. Demzufolge ist eine Rehybridisierung an C_4 möglich, durch Belichtung wurde keine Dewar-Valenz-Isomerisierung erzielt.

Neben der veränderten CoIn-Topologie des elektronisch angeregten Zustands im $\text{T}(6-4)^{CT}$ beeinflusst das Zucker-Formacetal-Rückrad bereits die Thermodynamik der Dewar-Valenz-Isomerisierung im Grundzustand. Durch die Verbrückung im $\text{T}(6-4)^{CT}$ erfolgt eine energetische Aktivierung des 5M2P Fragmentes, so dass die Barrieren-Höhe der Isomerisierungsreaktion im Vergleich zum Monomeren 5M2P herabgesetzt wird. Die Dewar-Valenz-Isomerisierung im $\text{T}(6-4)^{CT}$ ist somit weniger endotherm (siehe Tab. 4.2 und Schema 4.2).

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel ein struktureller Nachteil der Verknüpfung von DNA-Basen durch ein Zucker-Formacetal-Rückrad gezeigt. Die strukturelle und energetische Übereinstimmung von $\text{T}(6-4)^{CT}$ und $\text{T}(6-4)\text{T}$ Dinukleotiden mit Zucker-Phosphatdiester-Verbrückung (siehe Tab. 4.2) erlaubt die Übertragung der Ergebnisse auf das natürlich vorkommende Dinukleotid. Der Mechanismus der Dewar-Valenz-Isomerisierung ist nur durch die Berücksichtigung des gesamten $\text{T}(6-4)^{CT}$ zu erklären, wohingegen die photochemischen Eigenschaften des monomeren 5M2P keine Erklärung der $\text{T}(\text{Dew})^{CT}$ Bildung liefern. Hierbei ermöglicht erst die theoretische Beschreibung durch *multi-Layer* Methoden, wie z.B. QM:MM oder QM:QM (ONI-OM) Methoden, die Betrachtung der relevanten elektronisch angeregten Zustände im gesamten Makromolekül. Die Betrachtung isolierter DNA-Basen scheint für die präevolutionäre Selektion von photostabilen DNA-Bausteinen eine geeignete Strategie (siehe hierzu die Arbeiten von Domcke *et al.* [14] und Serrano-Andres *et al.* [15]), der Bildungsmechanismus von Photoschäden im DNA-Duplex kann durch diese isolierte Betrachtung nicht erklärt werden. Demzufolge sind für ein Verständniss der evolutionären Entwicklung photoresistenten Lebens und der damit verbundenen Reparatur-Mechanismen die in dieser Arbeit dargelegten Methoden und Strategien richtungsweisend.

4.4 Experimenteller Nachweis des T(Dew)^CT Dewar-Valenz-Isomers

Bei Bestrahlung von T(6-4)^CT Dinukleotiden mit UV-A/B Licht verschwindet die intensive Absorptionsbande ($\lambda_{max} = 323$ nm, siehe Abb. B.1). Durch die Dewar-Valenz-Isomerisierung wird das konjugierte π -System gebrochen, der sekundäre Photoschaden T(Dew)^CT besitzt keine eindeutige Absorption im UV-VIS Spektralbereich. Somit stellt das Ausbleichen der Absorptionsbande nur einen indirekten Nachweis der Isomerisierungs-Reaktion dar. Um die Produkt-Bildung T(Dew)^CT direkt nachzuweisen, werden im folgenden Abschnitt die stationären IR-Spektren von T(6-4)^CT und T(Dew)^CT, unter Berücksichtigung eines Lösungsmittel-Kontinuum Modells [228, 229] berechnet, sowie das zugehörige Differenzspektrum simuliert. Durch den Vergleich mit experimentellen IR-Spektren werden die enthaltenen spektralen Informationen abgeleitet. Alle in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente wurden von Karin Haiser in der Arbeitsgruppe von Prof. Zinth realisiert.

Stationäres IR-Spektrum: Der selektive Nachweis der Dewar-Form T(Dew)^CT basiert auf Arbeiten von Lapinsky *et al.*, welche das Dewarprodukt von 3-Methyl-4(3H)-Pyrimidinone durch IR-Spektroskopie nach UV-Bestrahlung in einer Tieftemperatur Argon Matrix nachweisen [227, 235]. Das IR-Spektrum von T(Dew)T [236] zeichnet sich durch eine charakteristische IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 1780$ cm⁻¹ (mit $\tilde{\nu} = \nu/c$) aus, diese wurde bisher, neben chromatografischen und massenspektrometrischen Nachweismethoden, nur zum stationären Nachweis der Valenz-Isomerisierungs-Reaktion verwendet.

Die in dieser Arbeit simulierten IR-Spektren bilden die Grundlage der selektiven Detektion von T(Dew)^CT im Makromolekül. Dieses beinhaltet drei intensive Carbonyl-IR-Banden (C=O-Banden), die Bildung von T(Dew)^CT induziert eine Entkopplung und selektive Verschiebung einer C=O-Bande um 120 cm⁻¹ zu höherer Frequenz. Dies bewirkt im IR-Spektrum (siehe Abb. 4.12, links) die Umwandlung einer gekoppelten Triplet-Bande (rot) zu einer Dublett-Bande, sowie das Erscheinen einer spektral isolierten Bande bei $\tilde{\nu} = 1780$ cm⁻¹ (schwarz). Der Vergleich mit dem stationären, experimentellen IR-Spektrum (Abb. 4.12, rechts) weist eine sehr gute Übereinstimmung im Spektralbereich der C=O-Banden auf ($\tilde{\nu} = 1600$ -1900 cm⁻¹). Das zugehörige Differenzspektrum (Abb. 4.12, blau) zeigt in Experiment und Theorie eine starke Signal-Abnahme im Bereich $\tilde{\nu} = 1650$ -1750 cm⁻¹, sowie Signal-Zunahme bei $\tilde{\nu} = 1780$ cm⁻¹. Die im simulierten Spektrum fehlende Bande ($\tilde{\nu} = 1550$ cm⁻¹) ist dem Lösungsmittel D₂O zugeordnet, welches in den Simulationen nicht berücksichtigt wird. Die übereinstimmende Signal-Abnahme bei $\tilde{\nu} = 1480$ cm⁻¹ wird dem Ausbleichen der C=C Schwingungen durch den Bruch des konjugierten π Systems im T(Dew)^CT zugeordnet.

Die lichtinduzierte Bildung von T(Dew)^CT kann somit durch die theoretisch vorhergesagte Marker-Bande bei $\tilde{\nu} = 1780$ cm⁻¹ in Echtzeit verfolgt werden. Hierfür ist ein experimenteller Aufbau nötig, welcher die Reaktion durch einen fs-UV-Pump Puls

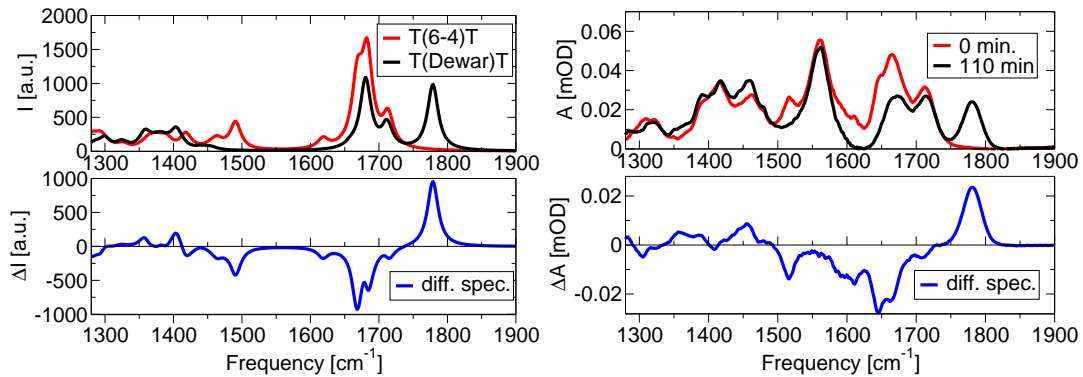


Abbildung 4.12: Simuliertes IR-Spektrum (links) und experimentelles IR-Spektrum (rechts): vor (rot) und nach (schwarz) Bestrahlung sowie Differenzspektrum (blau). In allen Berechnungen wird ein B3LYP Skalierungsfaktor (0.9614) und eine Lorentz-Linienverbreiterung (9.5 cm^{-1}) verwendet.

initiiert und das Entstehen von $\text{T(Dew)}^C\text{T}$ im diskutierten IR-Spektralbereich detektiert (fs-UV-Pump - IR-Probe). Die Technologie zur Realisierung des skizzierten Experimentes stellt *state-of-the-art* Anforderungen an bestehende Lasersysteme dar [26, 237–242].

Vergleich zu zeitaufgelösten fs-UV-Pump - IR-Probe Experimenten: Die direkte Bildung der Dewar-Markerbande bei $\tilde{\nu} = 1780 \text{ cm}^{-1}$ wird im Experiment durch den Ausläufer der Wasser-Bande ($\tilde{\nu} = 1550 \text{ cm}^{-1}$, siehe Abb. 4.12) maskiert. Erst nach durchgeführter Temperatur-Korrektur ist die Ausbildung der Marker-Bande $\tilde{\nu} = 1780 \text{ cm}^{-1}$ im Differenzspektrum deutlich ausgeprägt (siehe Abb. 4.13, oben: rote Mess-Kurve als korrigiertes Signal und grüne Kurve der Rohdaten), die experimentell ermittelte Zeitkonstante der $\text{T(Dew)}^C\text{T}$ Bildung beträgt $\tau_{\text{Dewar}} = 150 \text{ ps}$. Die eindeutige Ausbildung der Dewar-Markerbande bei $\tilde{\nu} = 1780 \text{ cm}^{-1}$ auf einer ultraschnellen Zeitskala stellt somit eine Bestätigung des in Abschnitt 4.2 vorgestellten photochemischen Reaktionsmechanismus dar. Die zeitliche Verzögerung auf eine Zeitkonstante $\tau_{\text{Dewar}} = 150 \text{ ps}$ zeigt, dass die Reaktion im elektronisch angeregten Zustand nicht barriereelos abläuft.

Ein Vergleich zum stationären Differenzspektrum des $\text{T(Dew)}^C\text{T}$ zeigt deutliche Abweichungen im Spektral-Bereich $\tilde{\nu} = 1600 - 1730 \text{ cm}^{-1}$, welcher der Intensitätsabnahme durch Entkopplung der C=O-Banden zugeordnet ist (siehe Abb. 4.13, mitte). Hierbei zeigt sich nach 500 ps eine Inversion der Intensitätsabnahme, welche bei längeren Probe-Puls-Verzögerungen eine deutliche Dynamik mit einer Zeitkonstante von $\tau_T = 1 \text{ ns}$ offenbart. Die gebildete Dewar-Markerbande bei $\tilde{\nu} = 1780 \text{ cm}^{-1}$ zeigt auf dieser ns-Zeitskala ein stationäres Verhalten, die Valenz-Isomerisierung wird somit nicht beeinflusst.

Eine Interpretation der Amplituden-Modulation im Spektralbereich $\tilde{\nu} = 1600 - 1730 \text{ cm}^{-1}$ ist durch eine Berücksichtigung von partieller Triplet-Bildung möglich (für eine Analyse der Spin-Bahn-Kopplungselemente siehe Tabelle B.3). Der Einfluß der Triplet-Beteiligung auf das simulierte Differenzspektrum ist in Abb. 4.13, unten dargestellt. Es zeigt sich, dass durch partielle Triplet-Beteiligung zum Differenzspektrum die beobachtete Amplituden-Modulation simuliert werden kann. Eine Beimischung von 50 % Triplet (relativ zur $T(\text{Dew})^C T$ - Bildung) führt zu negativen Differenz-Intensitäten mit gleichem Amplitudenverhältnis (Abb. 4.13, unten - rote Linie), ein Triplet-Überschuß invertiert die Differenz-Intensitäten (Abb. 4.13, unten - grüne Linie).

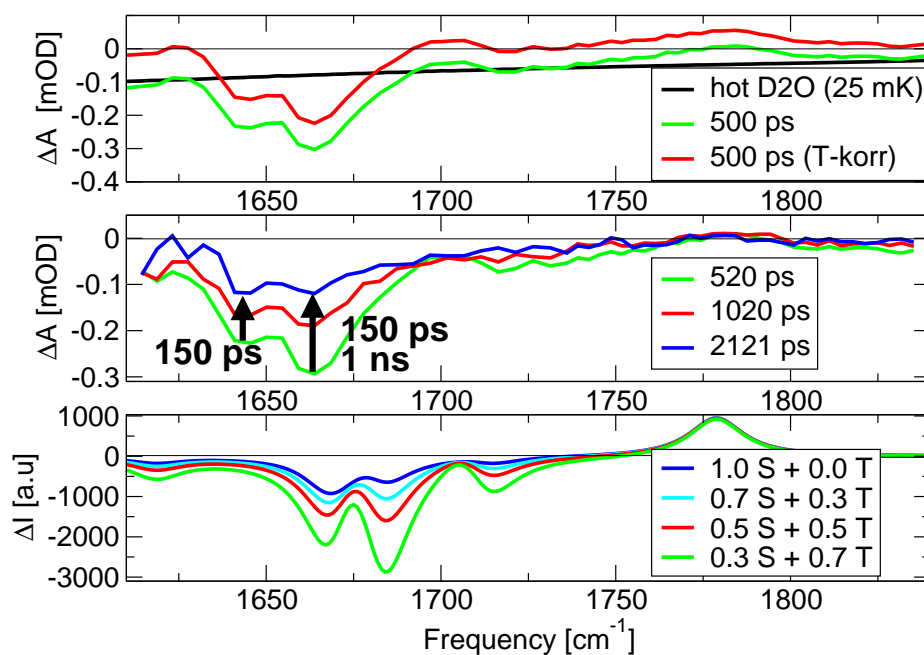


Abbildung 4.13: Oben und Mitte: Experimentelle, zeitaufgelöste Differenzspektren der $T(\text{Dew})^C T$ Bildung: Die Abbildung der Messdaten erfolgt mit freundlicher Genehmigung von Prof. Zinth und K. Haiser; Unten: Simuliertes Differenzspektrum unter Berücksichtigung von $T(6-4)^C T$, $T(\text{Dew})^C T$ und $T(6-4_T)^C T$ als niedrigster Triplet-Zustand, die Intensitätsmodulation im Spektralbereich $\tilde{\nu} = 1600 - 1730 \text{ cm}^{-1}$ wird durch verschiedene Anteile an $T(6-4_T)^C T$ simuliert.

Der untersuchte Spektralbereich der C=O-Banden erlaubt darüber hinaus die eindeutige Identifizierung des gebildeten Dewar-Valenz-Isomers. Die C=O-Dublett-Ausbildung und -Modulation ($\tilde{\nu} = 1600 - 1730 \text{ cm}^{-1}$) im simulierten Differenzspektrum kann nur durch das energetisch günstigste Dewar-Valenz-Isomer (Abb. 4.7 und Schema 4.3) der $T(6-4)^C T \rightarrow T(\text{Dew})^C T$ Photoreaktionen erreicht werden (für die Simulation der Differenzspektren weiterer Isomere siehe Anhang, Schema B.1 und Abb. B.3).

Das gebildete T(Dew)^CT Isomer weist eine strukturelle Übereinstimmung mit der publizierten Kristallstruktur des T(Dew)C*-Photoschadens im aktiven Zentrum der 6-4-Photolyase auf [206], welche von A. Glas *et al.* in der Arbeitsgruppe von Prof. Carell ermittelt werden konnte (Abb. 4.14, oben).

Zusammenfassend sind folgende Informationen im Spektralbereich der C=O-Banden ($\tilde{\nu} = 1600 - 1850 \text{ cm}^{-1}$) im transienten IR-Spektrum enthalten:

- Nachweis und Zeitskala der T(Dew)^CT Bildung ($\tilde{\nu} = 1780 \text{ cm}^{-1}$)
- selektive Zuordnung von Reaktand- und Produkt- Isomeren: C=O-Dublett im Differenzspektrum ($\tilde{\nu} = 1600 - 1730 \text{ cm}^{-1}$)
- Lebensdauer des Triplett-Zustands durch Dynamik der Amplituden-Modulation ($\tilde{\nu} = 1600 - 1730 \text{ cm}^{-1}$)
- relatives Verhältniss von T(Dew)^CT zu Triplett Bildung: Die Inversion der Differenz-Intensitäten im Bereich $\tilde{\nu} = 1600 - 1730 \text{ cm}^{-1}$ hängt vom gebildeten Triplett-Anteil ab. Das Amplitudenverhältnis $\tilde{\nu} = 1780 \text{ cm}^{-1} / \tilde{\nu} = 1600 - 1730 \text{ cm}^{-1}$ erlaubt die Ableitung eines relativen T(Dew)^CT zu Triplett-Verhältnisses von $\approx 1:2$. Mit der gemessenen Quantenausbeute der T(Dew)^CT Bildung von 5% kann somit der gesamte Triplett Anteil auf $\approx 10 \%$ abgeschätzt werden

Transiente IR-Spektroskopie, ergänzt durch die hier dargestellten theoretischen Untersuchungen, stellt somit eine hochselektive Spektroskopiemethode zur dynamischen Untersuchung von Photoreaktionen in DNA, sowie von photophysikalischen Nebenprozessen dar. Die Schadensbildung kann hierbei in Echtzeit verfolgt werden.

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Deaktivierung des elektronisch angeregten Zustands nach Photoanregung im Monomer 5M2P und dem Dinukleotid T(6-4)^CT untersucht. Es erfolgt ein Wechsel des Reaktionsmechanismus von einer photophysikalischen Deaktivierung im 5M2P zu einer photochemischen Dewar-Valenz-Isomerisierung im T(6-4)^CT. Dies ist eine Folge der begrenzende Umgebung durch die Zucker-Formacetal-Verbrückung im Dinukleotid. Diese Mikroumgebung verhindert die freie Beweglichkeit von C'₆ und somit die partielle $sp^2 \rightarrow sp^3$ Rehybridisierung und ermöglicht so die elektrozyklische Valenz-Isomerisierung zum mutagenen T(Dew)^CT.

Dieser reaktivitäts-kontrollierende Effekt der Zucker-Formacetal-Verbrückung wurde durch on-the-fly dynamische Simulationen eingehend überprüft. Diese zeigen, dass die $sp^2 \rightarrow sp^3$ -Rehybridisierung an C₄ prinzipiell möglich ist, jedoch ein statistisch äußerst seltenes Ereignis darstellt. Der biradikalische CoIn^{T(6-4)^CT}(S₀/S₁) wird hingegen häufig erreicht und erlaubt die Dewar-Valenz-Isomerisierung zum T(Dew)^CT. Zur

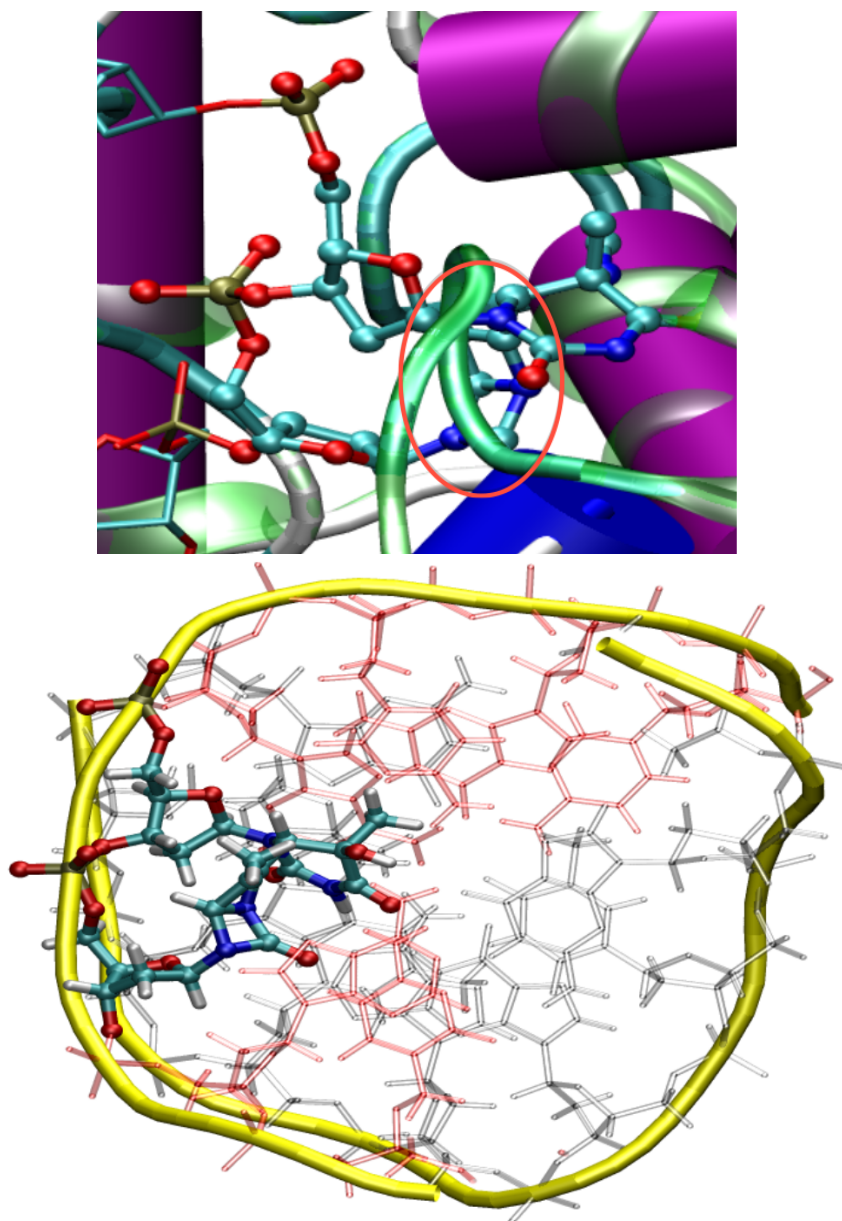


Abbildung 4.14: Vorgeschlagene Dewar-Photoprodukte: oben- Struktur des gebildeten $T(\text{Dew})C^*$ -Photoschadens im aktiven Zentrum der 6-4-Photolyase [206]; Unten: aus NMR-Daten erhaltene Struktur von $T(\text{Dew})T$ im DNA-Doppelstrang aus Ref. [197].

Relaxation in den Grundzustand S_0 stellt ein $\pi - \pi^*/n_O - \pi^* \rightarrow n_N - \pi^*$ Populationstransfer den limitierenden Faktor dar.

Der vorhergesagte photochemische Reaktionsmechanismus konnte durch Kontrollexperimente in der Arbeitsgruppe Carell bestätigt werden. Die verwendeten T(6-4)^{Si}T-Dinukleotide erlauben die selektive Spaltung der Zucker-Silyl-Verbrückung. Die gespaltenen Verbindungen weisen keine Ringspannung und eine flexible Mikroumgebung auf, wodurch die Rehybridisierung an C_4 wieder ermöglicht wird. In Belichtungsexperimenten wurde keine Dewar-Valenz-Isomerisierung beobachtet.

Um die photochemische Dewar-Valenz-Isomerisierung in Echtzeit zu verfolgen wurde ein Dewar-Markerbande bei $\tilde{\nu} = 1780 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert. Das dargestellte IR-Nachweisverfahren erlaubt eine hoch-selektive Strukturzuordnung des gebildeten T(Dew)^CT, sowie die Zuordnung einer Zeitkonstante $\tau_{Dewar} = 150 \text{ ps}$ in zeitaufgelösten UV-Pump IR-Probe Experimenten.

5 Benzhydryl Kationen: Ultraschnelle Erzeugung und Reaktion

Die S_N1 Reaktion ist einer der fundamentalen Reaktionsmechanismen der organischen Chemie und wurde intensiv in experimentellen und theoretischen Arbeiten untersucht (für einen Überblick siehe Ref. [30–32]). Diarylmethyl Kationen (= Benzhydryl Kationen) stellen hierbei Schlüssel-Intermediate einer Reaktivitäts-Skala von organischen Substitutions-Reaktionen dar [33–35]. In S_N1 Reaktionen (also Reaktionen, welche auf makroskopischer Skala durch eine Kinetik erster Ordnung der Form $k \propto c(\text{educt})$ beschrieben werden) folgt die makroskopische Reaktivität der empirischen Korrelationsbeziehung $\log k(20^\circ C) = s(E + N)$, wobei Elektrophile durch den Parameter E und Nukleophile durch die beiden Parameter s und N charakterisiert werden [243]. Substituierte Benzhydryl Kationen dienen hierbei als Referenz-Elektrophile und bestimmen den Standard von E. Zusätzlich erlauben sie die spektroskopische Identifikation der Intermediate [244–246]. Trotz dieser Vielzahl von Bemühungen ist die lichtinduzierte Reaktionsdynamik auf einer mikroskopischen Skala bis jetzt ungeklärt [247]. Weiterführende theoretische und zeitaufgelöste experimentelle Untersuchungen sind somit nötig, um die molekularen Parameter zu bestimmen, welche die Reaktivität kontrollieren.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bi-molekularer Reaktionen von hoch reaktiven Benzhydryl Kationen kann das Diffusionslimit erreichen, wobei effektive Reaktionsraten erster Ordnung in der Größenordnung von $k_{obs} > 10^{10} \text{ s}^{-1}$ beobachtet werden. Um diese schnelle Kinetik der pseudo ersten Ordnung zu erfassen ist es nötig, die intermediären Benzhydryl Kationen ultraschnell zu erzeugen. Eine Möglichkeit besteht in der Photolyse von Diarylmethylhalogeniden [244], wobei die Bindungsspaltung auf der Femto- bis Pikosekunden Zeitskala erfolgt [30, 38, 172, 248]. Eine Alternative besteht in der photochemischen Erzeugung über Singulett-Diarylcarbene [39]. Die hier dargelegten Arbeiten (Abschnitt 5.1) legen den Fokus auf den lichtinduzierten Bindungsbruch von Diphenylmethylchlorid (DPMCl). Nach der Anregung durch einen Femtosekunden Laserpuls werden die Benzhydryl-Kationen in einem konkurrierendem Prozess aus homolytischem und heterolytischem Bindungsbruch erzeugt. Über das akademische Interesse am initialen Bindungsbruch hinaus ist das synthetische Potential der photochemischen Arylmethyl - Bindungsspaltungs-Reaktion in der Schutzgruppenchemie von funktionellen Gruppen von Bedeutung [249].

Neueste zeitaufgelöste Experimente untersuchen die Dissoziation, initiiert durch einen Femtosekunden Laserpuls, von DPMCl in Acetonitril [36, 37]. Hierbei entstehen die konkurrierenden Reaktionskanäle aus einem gemeinsamen angeregten Zustand (S_1). Der Bindungsbruch in DPMCl führt zur Ausbildung von Radikalpaaren inner-

halb von 345 fs und zur initialen Ausbildung von Kontakt-Ionenpaaren innerhalb von 833 fs. Solch ultraschnelle Reaktionszeiten deuten auf die Beteiligung von konischen Durchschneidungen hin, welche bis jetzt nicht charakterisiert wurden [30]. Letztendlich reagiert das erzeugte elektrophile Benzhydryl Kation in einer folgenden Kombinationsreaktion mit einem Nukleophil und komplettiert so die gesamte lichtinduzierte S_N1 Reaktion.

Die schnellsten S_N1 Reaktionen dieser Spezies können durch das Umgehen des Diffusionslimits bei direkter Reaktion mit nukleophilen Solvent Molekülen realisiert werden. Diese sub-diffusiven Reaktionen weisen transiente Signale auf der Pikosekunden Zeitskala auf, welche den kurzlebigen intermediär gebildeten Benzhydryl Kationen zugeordnet werden [39]. Abgeschätzte Lebenszeiten von intermediären Benzhydryl Kationen wurden in einer aktuellen Arbeit von Phan *et al.* [250] verwendet, um den graduellen Übergang von S_N1 zu S_N2 Reaktionen zu klassifizieren. Weitere sub-diffusive Reaktionen, welche transiente Intermediate aufweisen, sind die Laser-induzierte ultraschnelle bi-molekulare Reaktion von *trans*-Stilben [251], Anthracen [252], Biphenyl [253] und *p*-Terpenyl [254] mit Tetrachlormethan. In Abschnitt 5.2 dieser Arbeit wird die sub-diffusive Reaktion von Benzhydryl Kationen (Tetrafluoro-Benzhydryl Kationen - $DPMF_4^+$) mit dem nukleophilen Solvent Methanol (MeOH) durch *first principles* on-the-fly moleküldynamische (on-the-fly MD) Simulationen untersucht. Ausgehend von einer atomistischen Beschreibung der Bindungsbildung wird gezeigt, wie sich die mikroskopischen Ereignisse in makroskopische, beobachtbare Observablen, wie die optische Absorption von transienten intermediären Kationen in zeitaufgelösten Experimenten, übersetzen. Es wird erläutert, wie verschiedene interferierende Prozesse zur Gesamtkinetik der photochemisch erzeugten Benzhydryl Kationen beitragen. Die Simulationen starten nach der Photolyse [38, 248], wobei die intramolekulare Relaxation auf einer ähnlichen, ultraschnellen Zeitskala wie der initiale Solvatationsprozess abläuft [255].

5.1 Laser-induzierte Dissoziationsdynamik im Diphenylmethylchlorid

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse auf der Basis von ab initio Berechnungen zum Verlauf verschiedener, am Dissoziationsprozess beteiligter, elektronisch angeregter Zustände dargelegt. Der zum Bindungsbruch nötige Ladungstransfer kann durch die verwendeten, hoch-korrelierten quantenchemischen Methoden anhand der beteiligten Orbitale erklärt werden. Erstmals werden konische Durchschneidungen lokalisiert, welche die konkurrierenden Reaktionskanäle verbinden. Für einen tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus werden quantendynamische Simulationen in einem reduzierten, reaktiven Koordinatenraum durchgeführt, welche den initialen Bindungsbruch auf der Femtosekunden Zeitskala, unter expliziter Berücksichtigung der Anregung durch einen ultrakurzen Laserpuls, beschreiben.

5.1.1 Potentialverlauf entlang der Dissoziationskoordinate

Eine Berücksichtigung verschiedener, am Bindungsbruch von DPMCl beteiligter, angeregter Zustände erfolgt mit der *complete active space self consistent field* Methode CASSCF(14,12) [123–125], unter Verwendung des 6-31G* Basissatzes. Für die Berechnung akkurater Anregungsenergien wird die dynamische Elektronenkorrelation durch MRPT2-Methoden [152, 153] berücksichtigt (für eine Einführung der theoretischen Methode siehe Abschnitt 3.2.2).

Die Grundzustandsgeometrie von DPMCl wurde auf CASSCF-Niveau optimiert und durch Frequenzanalyse bestätigt (siehe Abb. 5.1). Relevante Bindungslängen, Winkel und Diederwinkel des Precursor-Moleküls DPMCl, des Diphenylmethyl-Kations (DPM⁺) sowie des Diphenylmethyl-Radikals (DPM[•]) sind in Tabelle C.1 zusammengestellt. Das Cl Atom ist an das zentrale C₁ Atom gebunden (Bindungslänge 1.86 Å), welches die typische tetraedrische Umgebung eines *sp*³ hybridisierten Kohlenstoffatoms aufweist. Der Winkel zwischen den Phenylringen des DPMCl beträgt 79.49°, was die Annahme bestätigt, dass ihre π -Systeme, wie aus der Literatur von Triarylmethan-Derivaten berichtet [256, 257], ungekoppelt vorliegen. Grundsätzlich existieren zwei äquivalente Strukturen, die durch eine niederfrequente Torsion der Phenylringe ineinander überführt werden können. Diese Entartung kann durch das Einführen verschiedener Substituenten an einem der beiden Ringe aufgehoben werden. Experimente mit solchen asymmetrischen DPMCl-Derivaten zeigen, dass diese chemische Modifikation den primären Dissoziationsprozess nicht beeinträchtigt [258].

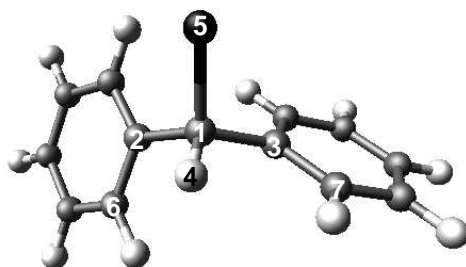


Abbildung 5.1: Optimierte Geometrie des Grundzustands von Diphenylmethylchlorid DPMCl.

Während des Dissoziationsprozesses ändert sich die Hybridisierung des zentralen C₁ Atoms zu einer trigonalen *sp*² Geometrie. Die sterische Abstoßung verhindert eine vollkommene Planarisierung der beiden Produkte (Diederwinkel zwischen den Phenylringen $\angle(C_6, C_2, C_3, C_7) = 46.85^\circ$ in DPM[•] bzw. 31.27° in DPM⁺). Die Differenz der Diederwinkel resultiert aus der Besetzung des anti-bindenden HOMO durch ein ungepaartes Elektron in DPM[•], die π -Bindungsordnung zwischen dem zentralen C₁ Atom und den Phenylringen wird somit reduziert.

Die berechnete Anregungsenergie zum S₁ Zustand beträgt 4.90 eV (253 nm), in guter Übereinstimmung zum experimentell ermittelten Wert der ersten Absorptionsban-

de (270 nm) [36]. Auf Grund der quasi-Entartung der beiden Phenylringe existiert ein energetisch nahe liegender S_2 Zustand. Die Anregungsenergie des S_3 Zustandes beträgt 6.53 eV (190 nm) (siehe Abb. 5.2), dieser weist ein deutlich höheres Übergangsmoment auf (vgl. $|\langle S_3 | \mu_{x,y,z} | S_0 \rangle|^2 = 0.37$ a.u. vs. $|\langle S_1 | \mu_{x,y,z} | S_0 \rangle|^2 = 0.01$ a.u.). Der S_1 Zustand besitzt ein Minimum in unmittelbarer Nähe der FC-Region, dessen Geometrie nur geringfügig von der Grundzustands-Minimumsgeometrie abweicht. Der C_1 -Cl Bindungsabstand ist mit 1.93 Å geringfügig länger, die C_1 -Phenyl Bindung wird durch den partiellen π -Charakter des besetzten LUMO kontrahiert (1.47 Å). Die verlängerte C_1 -Cl Bindung weist auf einen Gradienten in Richtung der Dissoziationskoordinate hin.

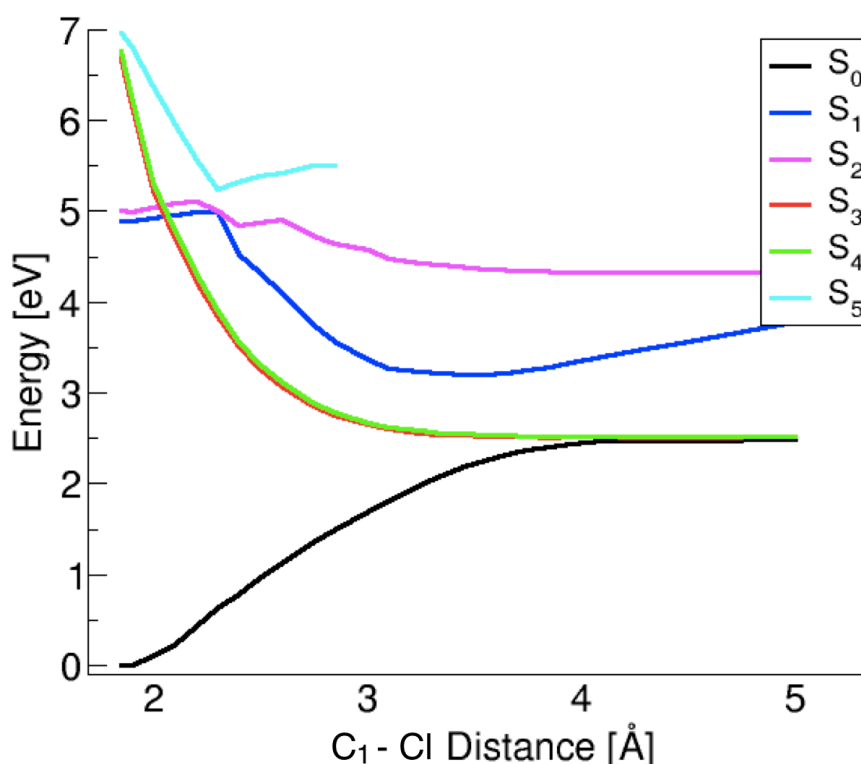


Abbildung 5.2: 1D-Potentialkurve: An der Dissoziation beteiligte Zustände im DPMCl.

Basierend auf einem Pfad minimaler Energie für ansteigende C_1 -Cl Abstände im Grundzustand (*minimum energy path* = MEP) wurden die potentiellen Energien der sechs niedrigsten elektronischen Zustände berechnet (siehe Abb. 5.2). In der FC-Region wird der erste angeregte Zustand S_1 durch eine $\pi - \pi^*$ -Anregung beschrieben.

Der nahezu entartete Zustand S_2 wird ebenfalls durch eine $\pi - \pi^*$ -Anregung charakterisiert, gefolgt von zwei dissoziativen Zuständen (S_3, S_4), welche durch Anre-

gungen aus den freien Elektronenpaaren der Abgangsgruppe Cl beschrieben werden ($n_{p_x} - \sigma^*, n_{p_z} - \sigma^*$) und bereits am FC-Punkt dissoziativen Charakter besitzen.¹ Der fünfte angeregte Zustand S_5 stellt einen gemischten Zustand aus $\pi - \pi^*$ - und $\pi - \sigma^*$ -Anregung dar, und besitzt somit anti-bindenden Charakter in Bezug auf die C_1 -Cl Bindung. Mit zunehmendem C_1 -Cl Abstand wird S_5 stabilisiert und vermittelt so den Bindungsbruch. Da die dominierende Konfiguration des S_1 Zustands nahezu unabhängig vom C_1 -Cl Abstand ist, tritt bei 2.3 Å ein Konfigurations-Austausch zwischen dem S_1 und S_5 Zustand auf, begleitet von einer minimalen Barriere von 193.6 cm^{-1} auf dem S_1 Zustand.

Im Bereich 3.0 - 4.0 Å existiert eine vermiedene Kreuzung zwischen S_0 und S_1 , die Zustände nähern sich bis auf 0.77 eV ($R = 3.6 \text{ Å}$) aneinander an, kreuzen jedoch nicht entlang der eindimensionalen Reaktionskoordinate.

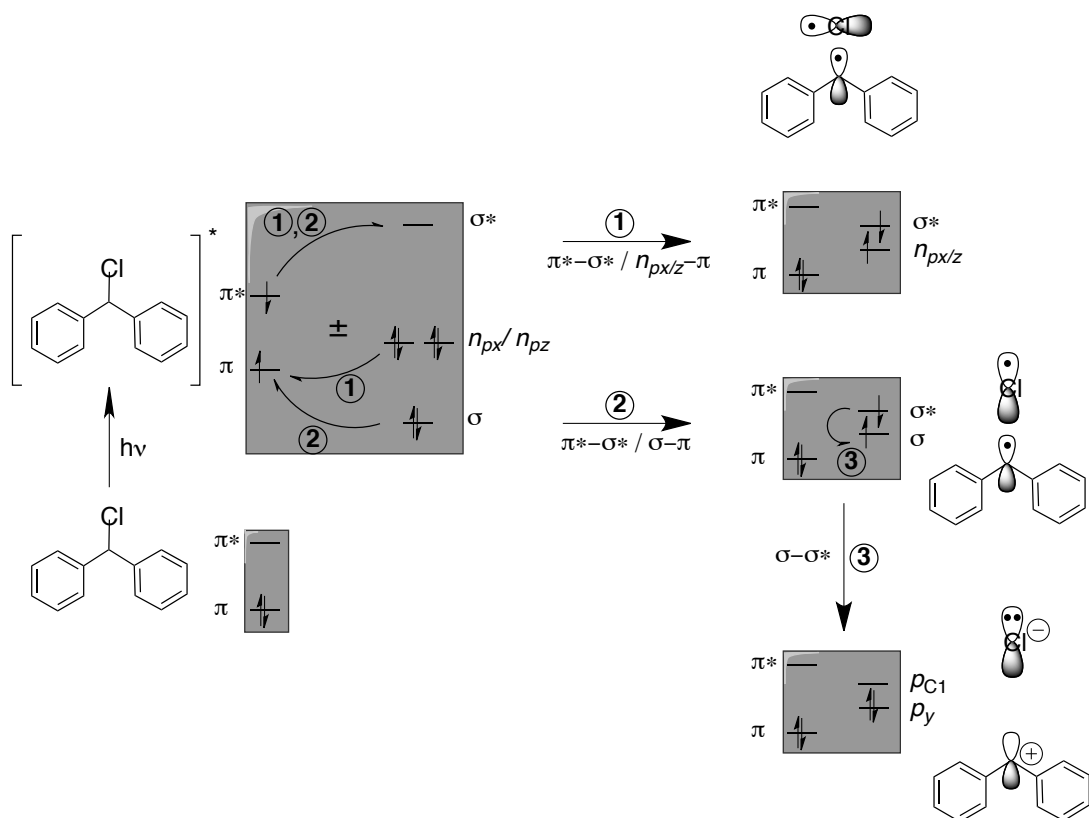
Für die Beschreibung des Bindungsbruchs werden die vier niedrigsten Reaktionskanäle berücksichtigt, welche sich nach ansteigender potentieller Energie wie folgt darstellen: der homolytische Dissoziationskanal im Grundzustand (Abb. 5.2, schwarz), zwei entartete homolytische Dissoziationskanäle resultierend aus den angeregten Zuständen S_3 und S_4 (Abb. 5.2, grün und rot), sowie der heterolytische, ionische Kanal (Abb. 5.2, blau).

Dissoziative Konfigurationswechsel

Die Bestrahlung von DPMCl mit einem Femtosekunden Laserpuls regt das System vom Grundzustand S_0 in den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 an. In der FC-Region besitzt der S_1 Zustand bindenden Charakter in Bezug auf die C_1 -Cl Bindung, dieser Charakter wechselt abrupt durch Konfigurationswechsel mit den anti-bindenden Zuständen S_3 , S_4 und S_5 bei C_1 -Cl Abständen im Bereich 2.1 - 2.4 Å.¹ Ein Überblick aller dissoziativer Konfigurationswechsel ist im Schema 5.1 gegeben.

$\pi^* - \sigma^*$ -, $\sigma - \pi$ - und $n_{p_x/z} - \pi$ - Konfigurationswechsel: Der zum ionischen Bindungsbruch nötige Konfigurationswechsel umfasst zwei gekoppelte Ladungstransferprozesse: einen $\pi^* - \sigma^*$ - Ladungstransfer innerhalb der anti-bindenden Orbitale, sowie einen $\sigma - \pi$ Ladungstransfer innerhalb der bindenden Orbitale. Beide Transfer-Prozesse sind durch den Orbitalüberlapp von σ - und π -System kontrolliert und entsprechen einem gekoppelten Elektronen- und Loch-Transfer (Schema 5.1, ②). Wird das Loch im bindenden π -System durch eines der freien Elektronenpaare $n_{p_x/z}$ des Cl Atoms befüllt, so erfolgt der direkte homolytische Bindungsbruch über die Zustände S_3 und S_4 (Schema 5.1, ①).

¹Der in Abb. 5.2 dargestellte, pseudo-diabatische Verlauf der Zustände S_3 , S_4 (rot, grün) suggeriert ein wechselwirkungsfreies Durchkreuzen von S_1 und S_2 . Dieses Verhalten ist als Artefakt des MRPT2 - CAS(14/12) Simulationsprotokolls anzusehen, da erst die Berücksichtigung der dynamischen Elektronenkorrelation S_1 und S_2 energetisch unter das Niveau von S_3 und S_4 stabilisiert. Die paarweise Wechselwirkung kann hierbei nicht erfasst werden.



Schema 5.1: Dissoziative Konfigurationswechsel im DPMCl: zur direkten ionischen Dissoziation ist die Abfolge verschiedener Konfigurationswechsel nötig (②,③). Die radiakalische Dissoziation in den Zuständen S_3 , S_4 erfolgt über die als ① gekennzeichneten Konfigurationswechsel. Für Details siehe Text.

Eine detaillierte Analyse im Raum der anti-bindenden Orbitale ist in Abb. 5.3 dargestellt. Als Startpunkt der Analyse dient die Geometrie minimaler energetischer Separation zwischen S_1 und S_5 Zustand ($\Delta E = 0.19$ eV, C_1 -Cl Abstand $R = 2.4$ Å) entlang der MEP Koordinate. Diese Energiedifferenz konnte unter Verwendung des *gradienten difference* und *derivative coupling* Vektors [136] bis auf 25 cm^{-1} minimiert werden. Die resultierende Geometrie zeichnet sich durch eine senkrechte Anordnung und somit einen optimierten Orbitalüberlapp von σ - und π -System, vermittelt von einer Biegebewegung des Cl Atoms zu einem der beiden Phenylringe, aus ($\angle(\text{Cl}_5, C_1, C_3) = 98.3^\circ$). Ausgehend von dieser Geometrie wird ein Reaktionspfad (*quadratic steepest descent* = QSD [259]), sowohl in Richtung der FC-Region, als auch zu längeren C_1 -Cl Bindungslängen im S_1 berechnet, um den Pfad minimaler Energie des Ladungstransferprozesses zu ermitteln. Wie durch die Beteiligung des ionischen Dissoziationskanals zu erwarten ist, verändert sich das molekulare Dipolmoment entlang dieses Pfades von 2.6 Debye in der FC-Region bis auf 8.7 Debye bei einem C_1 -Cl Abstand von 2.55 Å.

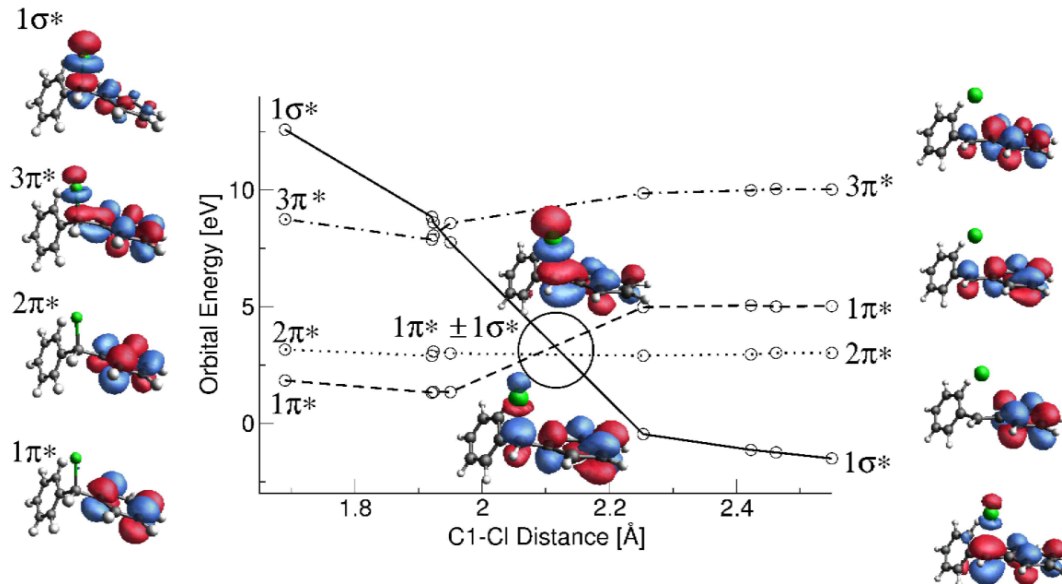


Abbildung 5.3: Zur ionischen Dissoziation nötiger Konfigurationswechsel im DPM-Cl: Energie und Gestalt der anti-bindenden Molekülorbitale entlang des Reaktionspfades (*quadratic steepest descent* = QSD [259]) im angeregten S_1 Zustand. Auf Grund der Orbitalsymmetrie kann nur die Linearkombination von $3\pi^*$ - und $1\pi^*$ -Orbital mit dem $1\sigma^*$ -Orbital ausgebildet werden. Die zum Bindungsbruch relevante Linearkombination ($1\pi^* \pm 1\sigma^*$) ist in der Mitte dargestellt.

Die Analyse der anti-bindenden Molekülorbitale erlaubt die weitergehende Einsicht in den dissoziativen $\pi^* - \sigma^*$ - Konfigurationswechsel (siehe Abb. 5.3). Im S_1 Zustand werden die Orbitale $1\pi^*$ (LUMO) und $2\pi^*$ gleichmäßig mit insgesamt einem Elektron besetzt. Auf Grund der Orbitalsymmetrie kann nur das $1\pi^*$ -Orbital mit dem

$1\sigma^*$ -Orbital wechselwirken. Am Entartungspunkt dieser beiden Orbitale wird die Linearkombination $1\pi^* \pm 1\sigma^*$ ausgebildet, welche den Transfer von Elektronendichte ins anti-bindende σ^* -Orbital ermöglicht. Im Dissoziationsbereich entwickelt sich die positive Linearkombination zu einem Molekülorbital mit dominantem p -Character am zentralen C_1 Atom und vermittelt den Bruch der C_1 -Cl Bindung. Das ungestörte $2\pi^*$ -Orbital bleibt nahezu konstant in seiner Energie. Neben dem hier dargestellten $\pi^* - \sigma^*$ - Konfigurationswechsel erfolgt ein analoger $\sigma - \pi$ - Konfigurationswechsel im Raum der bindenden Molekülorbitale, welcher das durch Laseranregung erzeugte Loch im π -System auffüllt. Die beiden gekoppelten Konfigurationswechsel führen somit zur dissoziativen Gesamt-Elektronenkonfiguration $(1e^-)\sigma - (1e^-)\sigma^*$ von DPMCl

$\sigma^* - \sigma$ Konfigurationswechsel Die zuvor beschriebenen $\pi^* - \sigma^*$ - und $\sigma - \pi$ - Konfigurationswechsel leiten den Bindungsbruch ein und sind unerlässlich für die ultraschnelle Bildung von Benzhydryl-Kationen. Der gesamte Prozess findet auf dem S_1 Potential statt, welches für wachsende C_1 -Cl Abstände allmählich ionischen Charakter erlangt. Entscheidend für den heterolytischen Bindungsbruch ist ein weiterer Konfigurationswechsel, welcher bei einer räumlichen Trennung von $\approx 3.25 \text{ \AA}$ erfolgt. In Analogie zum Dissoziationsproblem in H_2 entkoppelt die Linearkombination zwischen σ - und σ^* - Orbital am zentralen C_1 - und dem Cl- Atom und transformiert in atomare p -Orbitale. Wenn beide Orbitale gleichbesetzt bleiben erfolgt ein nicht-adiabatischer Übergang in den radikalischen S_0 Zustand, das DPM-Radikal sowie ein Chlor-Atom werden gebildet. Im Gegensatz hierzu erfordert die Bildung der gewünschten DPM Kationen und Cl Anionen einen $\sigma^* - \sigma$ -Konfigurationswechsel (Schema 5.1, ③), wodurch das p_y -Cl Orbital doppelt besetzt wird. Obwohl dieses Orbital eine geringere Energie besitzt, ist der zugehörige S_1 Zustand in der Gasphase durch die Coulombabstoßung der gepaarten Elektronen in Gas-Phase energetisch ungünstiger (siehe Abb.5.2, blauer S_1 Zustand).

Diskussion der konischen Durchschneidungen Entlang der eindimensionalen Reaktionskoordinate (Abb. 5.2) tritt bei einem C_1 -Cl Abstand von $\approx 3.25 \text{ \AA}$ eine vermiedene Kreuzung zwischen dem ionischen Reaktionskanal S_1 und dem Grundzustand S_0 auf. Um konische Durchschneidungen (CoIn) zwischen den beiden Dissoziationskanälen zu lokalisieren wird der in Abschnitt 3.2.3 beschriebene Algorithmus verwendet [136]. Insgesamt konnten drei CoIn lokalisiert werden, welche die konkurrierenden Reaktionskanäle der Ionenpaar- und Radikalpaar-Bildung verbinden. Die optimierten Geometrien sind in Abb. 5.4 dargestellt, relevante Geometrie-Parameter in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Alle drei CoIn weisen eine ähnliche Geometrie auf, in der das Cl Atom zentral über einer C^3 Untereinheit positioniert ist. Diese Untereinheit wird jeweils aus dem C_1 sowie zwei benachbarten C Atomen eines Phenylrings gebildet (die jeweiligen C Atome sind als 2, 3 in der oberen Reihe von Abb. 5.4 markiert).

Um zu zeigen, dass diese Untereinheit eine hinreichende Bedingung für die Existenz einer CoIn darstellt, wurden äquivalente CoIn im kleineren 1-Phenylethylchlorid (PECl, Abb. 5.4, zweite Reihe) optimiert, zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die

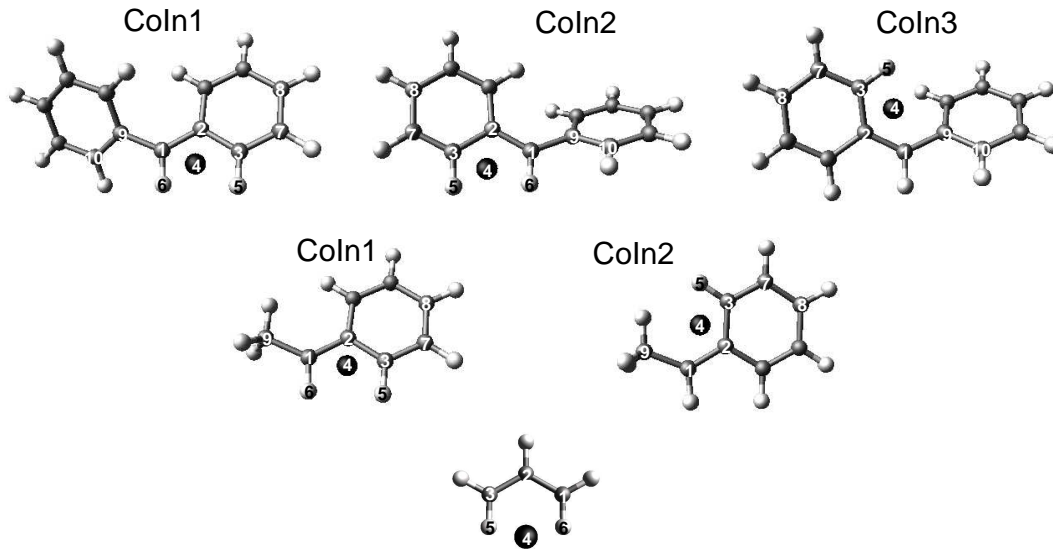


Abbildung 5.4: Konische Durchschnitte von DPMCl, PECl and Allyl-Cl: In allen Geometrien ist das Cl Atom zentral über einer C^3 -Untereinheit positioniert.

essentielle Untereinheit auf das Allyl C^3 -Cl-Fragment reduziert werden kann (siehe Abb. 5.4, unten und Tabelle 5.1) Eine Kernaussage ist somit, dass eine sp^3 -C-Cl Bindung in α -Position zu einem π -System eine hinreichende Bedingung für die Existenz einer CoIn darstellt. Demzufolge sollten vergleichbare CoIn im Photodissoziationsprozess verwandter Systeme auffindbar sein.

Der Übergang von ionischem zu radikalischem Charakter am Punkt der CoIn wird durch die Besetzung der Molekülorbitale (MO) verdeutlicht. Das atomare p_{C_1} -Orbital am zentralen C_1 Atom ist mit einem halben Elektron ($0.55 e^-$), das freie p_y -Elektronenpaar des Cl Atoms mit 1.5 Elektronen ($1.50 e^-$) besetzt (vergleiche hierzu die Elektronenkonfiguration von $(1e^-)\sigma - (1e^-)\sigma^*$ nach dem initialen Bindungsbruch). Darüberhinaus tragen die beiden energetisch höchsten besetzten π -MO's (HOMO-1, HOMO-2) zur Bindung innerhalb der Vierzentren-Untereinheit bei (für eine Abbildung der MO's sowie der Lage der CoIn's in einem reduzierten Koordinatenraum siehe Abb. C.1). Die energetisch tiefer liegenden MO's weisen eine Expansion des π -Systems auf das zentrale C_1 Atom auf, die höher liegenden vermitteln eine bindende Wechselwirkung zwischen dem π -System und dem p_y -Cl Orbital. Insgesamt wird Elektronendichte vom π -System in das σ System transferiert, so dass die beiden π Orbitale (HOMO-1, HOMO-2) mit $1.90 e^-$ nicht voll besetzt sind.

In ihrer energetischen Lage sind CoIn1 und CoIn2 sehr ähnlich ($\Delta E = 110 \text{ cm}^{-1}$), CoIn3 liegt um 517 cm^{-1} höher als CoIn1. Diese Energiedifferenzen sind ausserordentlich klein im Vergleich zur gesamten potentiellen Energiedifferenz zwischen dem FC-Punkt auf S_1 und CoIn1 von 3.08 eV (24874 cm^{-1}). Deshalb hängt die Effizi-

Tabelle 5.1: Relevante Geometrieparameter der optimierten konischen Durchschnitten von DPMCl, PECl and Allyl-Cl.

	DPMCl CoIn1	DPMCl CoIn2	DPMCl CoIn3	PECl CoIn1	PECl CoIn2	Allyl-Cl
bond length [Å]						
C1–Cl	3.34	3.42	3.28	3.36	3.35	3.03
C2–Cl	3.38	3.50	3.20	3.42	3.30	3.21
C3–Cl	3.14	3.28	3.16	3.21	3.29	3.03
C1–C2	1.41	1.41	1.40	1.40	1.40	1.40
C2–C3	1.43	1.43	1.42	1.43	1.43	1.40
C3–C7	1.39	1.39	1.39	1.39	1.38	-
C7–C8	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	-
C1–C9	1.47	1.47	1.46	1.50	1.49	-
angle [°]						
C1–C2–C3	117.88	118.11	122.46	118.43	123.16	118.96
dihedral angle [°]						
H6–C1–C3–H5	7.26	8.78	14.02 ^a	-1.18	-2.68 ^a	0.00
C3–C2–C9–C10	65.48	59.59	63.66	-	-	-
energy [E _h]						
S ₀	-958.166200	-958.166713	-958.163825	-767.652978	-767.652173	-575.993507
S ₁	-958.166174	-958.166678	-958.163816	-767.652951	-767.652170	-575.993492
Δ E [cm ⁻¹]	5.71	7.68	1.98	5.92	0.66	3.29

^aDiederwinkel definiert als C9–C1–C3–H5

enz der verschiedenen CoIn von ihrer direkten Erreichbarkeit und der Ausdehnung der nicht-adiabatischen Kopplungselemente (*non-adiabatic coupling matrix elements* = NACME), aber nicht von der energetischen Lage der CoIn ab.

5.1.2 Quantendynamik des homolytischen und heterolytischen Bindungsbruchs

Die quantenchemische Beschreibung des homolytischen und heterolytischen Bindungsbruchs im DPMCl erlaubt einen grundsätzlichen Einblick in den photochemischen Dissoziationsmechanismus. Die darüber hinausgehende dynamische Beschreibung berücksichtigt das quantenmechanische Verhalten der Kerne auf der Femtosekunden-Zeitskala sowie die Materie-Laser-Wechselwirkung. Hierfür wird im folgenden ein Modell-Hamiltonian abgeleitet, welcher die Dynamik des Bindungsbruchs in einem reduziert-dimensionalen, reaktiven Koordinatenraum beschreibt und, im Gegensatz zur on-the-fly MD, die Konstruktion von Potentialflächen und den relevanten Kopplungselementen erfordert.

Modell-Hamiltonian - Reaktive Koordinaten des Bindungsbruchs Eine volle quantenmechanische Beschreibung von DPMCl erfordert die Berücksichtigung von 69 internen Freiheitsgraden, was bis zum heutigen Zeitpunkt nicht möglich und auch nicht erforderlich ist, wenn die betrachtete Dynamik auf der Femtosekunden-Zeitskala abläuft.

Um die relevanten strukturellen Veränderungen auf dieser Zeitskala zu beschreiben, werden 2D- Potentialflächen (potential energy surface = PES) aus quantenchemisch berechneten Daten konstruiert [260]. Um die relevanten, reaktiven Koordinaten abzuleiten, werden die geometrischen Änderungen zwischen mehreren stationären Punkten (Minima, CoIn und die Produktfragmente) auf der multi-dimensionalen PES ausgewertet. Die resultierenden Koordinaten sind in Abb. 5.5 dargestellt. Zusätzlich zum C_1-Cl Abstand wird eine Biegebewegung des Cl Atoms zu den Phenylringen berücksichtigt. Diese Mode ist essentiell zum Erreichen der CoIn (vgl. Abb 5.4 und Abb. C.1). In einem räumlich fixierten Koordinatensystem induziert diese Biegebewegung ein Drehmoment im Molekül. Dieses Problem kann durch die Verwendung von reaktiven Jacobi-Koordinaten in einem *body fixed frame* (BF), also Schwerpunkt-zentrierten Koordinatensystem [261], eliminiert werden.

Zur Konstruktion des BF wird das DPM Fragment als eine Einheit mit einem definierten Schwerpunkt betrachtet. Von diesem ausgehend zeigt der Jacobi-Vektor R auf das Cl Atom. Der Ursprung des BF liegt im Schwerpunkt des gesamten, dissoziierenden Moleküls, die reaktiven Koordinaten R , θ und ϕ beschreiben dann die Dynamik des Bindungsbruchs und die relative räumliche Lage der beiden Fragmente (siehe Abb. 5.5). Um die CoIn zu erreichen sind vor allem Änderungen in den Koordinaten R und ϕ nötig, die dritte Koordinate θ wird in erster Näherung als konstant angesehen. Die Auswirkungen von geometrischen Änderungen im DPM-Fragment, welche in der reaktiven Dynamik nicht direkt berücksichtigt werden, sind teilweise statisch in der Gestalt der PES enthalten.

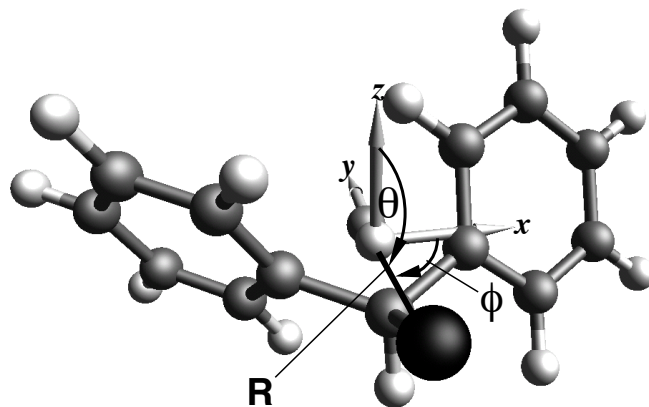


Abbildung 5.5: Reaktive Jacobi-Koordinaten von DPMCl: der Vektor R wird durch den Schwerpunkt des DPM Fragments (grau) und dem Cl Atom (schwarz) definiert. Der Ursprung des Koordinatensystems liegt im Gesamtschwerpunkt des Moleküls (hellgrau). Die drei reaktiven Koordinaten sind die Polarwinkel θ und ϕ , sowie die Länge des Vektors R .

Der kinetische Anteil \hat{T}_{nuc} des Hamiltonians \hat{H} (Gl. 3.6) in Jacobi-Koordinaten (in atomaren Einheiten) hat die Form

$$\hat{T}_{nuc} = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{1}{\mu R^2} \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\} \quad (5.1)$$

mit

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_{Cl}(13 m_C + 11 m_H)}{m_{Cl} + 13 m_C + 11 m_H} = 53\,952.77 m_e.$$

Die in den quantendynamischen Simulationen verwendeten Potentialflächen werden durch Projektion von ab initio Daten auf die reaktiven Koordinaten R und ϕ und anschließender Interpolation durch den *thin-plate-spline-interpolation* Algorithmus [262] konstruiert. Als Interpolationspunkte werden quantenchemisch optimierte kritische Punkte, die QSD-Ergebnisse (siehe Abschnitt 5.1.1), sowie weitere Punkte der PES verwendet. Die QSD-Ergebnisse definieren den steilsten Gradienten des S_1 Zustands. Der von der FC-Region ausgehende QSD-Pfad führt auf die energetisch niedrigste CoIn1 hin (siehe Abb. 5.4 und Abb. C.1), deshalb wird nur die Region der PES verwendet, welche durch den Gradienten aus der FC-Region direkt zugänglich ist. Die verwendete CoIn1 stellt auf der konstruierten PES des S_1 Zustands das Minimum dar (siehe Abb. 5.6,a). Die konstruierte adiabatische 2D-PES berücksichtigt den Grundzustand S_0 sowie den zur direkten ionischen Dissoziation relevanten S_1 Zustand (vgl. Abb. 5.2). Für die dritte reaktive Koordinate θ wird in den quantendynamischen Simulationen ein Durchschnittswert von $\theta = 76.93^\circ$ verwendet.

Die in Abb. 5.6 (b) und (c) dargestellten nicht-adiabatischen Kopplungselemente werden numerisch durch infinitesimale Auslenkungen entlang der reaktiven Koordinaten R und ϕ ermittelt [263, 264].

$$T_{12}^{(1)} = \langle \Phi_1 | \nabla | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_1 | \frac{\partial}{\partial \zeta} | \Phi_2 \rangle \approx \langle \Phi_1(\zeta - \delta\zeta) | \Phi_2(\zeta + \delta\zeta) \rangle / 2\delta\zeta \quad \text{mit } \zeta = R, \phi \quad (5.2)$$

Bei der quantenchemischen Berechnung der nicht-adiabatischen Kopplungselemente muss eine konsistente Phasendefinition der elektronischen Wellenfunktion $|\Phi_i\rangle$ gewährleistet werden. Hierfür wird zusätzlich eine quasi-Diabatierung in den Rechnungen durchgeführt [169, 264]. Der Mischungswinkel Θ transformiert in einem Zweizustands-Modell die adiabatischen und diabatischen Potentiale. Die Ableitung $\partial\Theta/\partial\zeta$ erlaubt eine alternative Berechnung der Nicht-adiabatischen Kopplungselemente, sowie deren phasensensitive Bestimmung.

Anschließend kann der Gesamthamiltonian \hat{H} (Gl. 3.6) konstruiert und die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (Gl. 3.1) für das Modell-System gelöst werden:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \underbrace{\left\{ \begin{pmatrix} \hat{T}_{nuc} & \hat{C}_{12} - \mu_{12}\epsilon(t) \\ -\hat{C}_{12} - \mu_{12}\epsilon(t) & \hat{T}_{nuc} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1 & 0 \\ 0 & V_2 \end{pmatrix} \right\}}_{\hat{H}} \begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

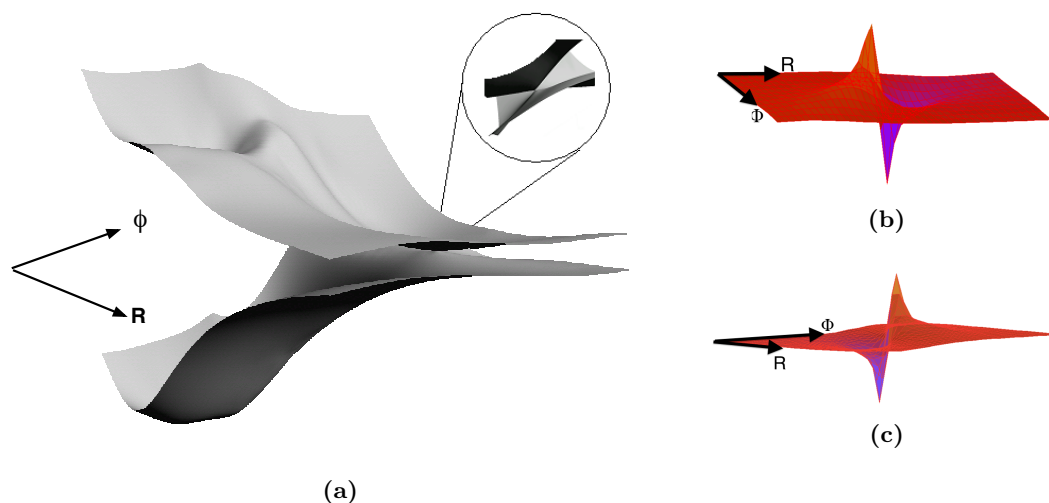


Abbildung 5.6: a) adiabatische Potentialflächen V_1 und V_2 der elektronischen Zustände S_0 und S_1 . Die enthaltene CoIn1 als Brührungspunkt der Zustände ist hervorgehoben. b) Nicht-adiabatisches Kopplungs-Element $\langle \Phi_1 | \frac{\partial}{\partial R} | \Phi_2 \rangle$ c) Nicht-adiabatisches Kopplungs-Element $\langle \Phi_1 | \frac{\partial}{\partial \phi} | \Phi_2 \rangle$. Der in (a) und (b) dargestellte Ausschnitt beträgt 0.3 \AA bzw. 1.6° .

Um die Hermitizität von \hat{H} zu gewährleisten werden im Kopplungsoperator \hat{C}_{12} die anti-hermit'schen Anteile von $T_{12}^{(2)}$ berücksichtigt [120]

$$\hat{C}_{12} = 2T_{12}^{(1)} \cdot \nabla + T_{12}^{(2)} \approx 2\langle \Phi_1 | \nabla | \Phi_2 \rangle \nabla + \nabla \langle \Phi_1 | \nabla | \Phi_2 \rangle. \quad (5.4)$$

Die Berechnung der Zeitentwicklung der gekoppelten Schrödinger-Gleichung (Gl. 5.3) erfolgt numerisch unter Verwendung des Chebyshev -Propagators [265, 266] (Zeitschritt $\Delta t = 1a.u. = 1/41.34 \text{ fs}$; R - ϕ - Gittergrösse: 512×256). Als Startwellenfunktion wird die niedrigste Grundzustands-Eigenfunktion verwendet [267].

Initialdynamik des Bindungsbruchs in reaktiven Koordinaten: Um die Initialdynamik des C_1 -Cl Bindungsbruchs auf der Femtosekunden-Zeitskala zu untersuchen, werden quantendynamische Simulationen durchgeführt, welche die durch Laseranregung initiierte Entwicklung auf dem S_1 Zustand sowie die durch die *NACME* vermittelte Kopplung zum Grundzustand beinhalten. Nach der Anregung durch einen linear polarisierten, gaussförmigen Laserpuls der Länge 48 fs (FWHM) und einer Wellenlänge von 253 nm (Feldstärke: $2.57 \cdot 10^{-2} \text{ GV/cm}$) entwickelt sich das Wellenpaket hauptsächlich entlang der ϕ Koordinate und bleibt zunächst gebunden in der FC-Region. Erst nach einer Propagationszeit von 110 fs überquert der Hauptanteil des Wellenpakets die kleine Potentialbarriere zum dissoziativen Bereich der S_1 PES (siehe Abb. 5.7, a). Erst ab

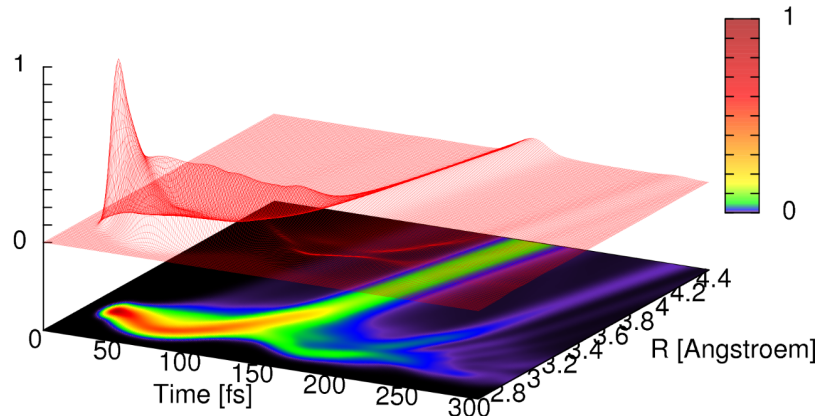
diesem Zeitpunkt steigt der Ortserwartungswert $\langle R \rangle$ beträchtlich an. Das Wellenpaket entwickelt sich von nun an hauptsächlich entlang der R Koordinate. Ein kleiner, in der FC-Region verbliebener Anteil des Wellenpaketes erreicht den dissoziativen Bereich der S_1 PES mit einer Verzögerung von 110 fs.

Die Beschreibung der S_1 -PES beinhaltet die Energetik der QSD-Berechnungen (siehe Abschnitt 5.1.1) im reduzierten, zwei-dimensionalen Modell. Nach dem Überqueren der S_1 Potentialbarriere wird das Wellenpaket entlang des Gradienten stark beschleunigt, nach 155 fs passiert der Hauptteil CoIn1 auf der Abstandskoordinate R (siehe Schnappschuss in Abb. 5.7, unten). Verglichen mit dem in Abb. 5.2 dargestellten 1D-MEP (siehe auch gepunktete Linie in Abb. 5.7, unten) nähert sich das Wellenpaket CoIn1 an, erreicht diese aber nicht. Demzufolge erfolgt nahezu kein Populationstransfer in den Grundzustand S_0 , nach 210 fs beträgt der Abstand R der ionischen Fragmente 4.8 Å.

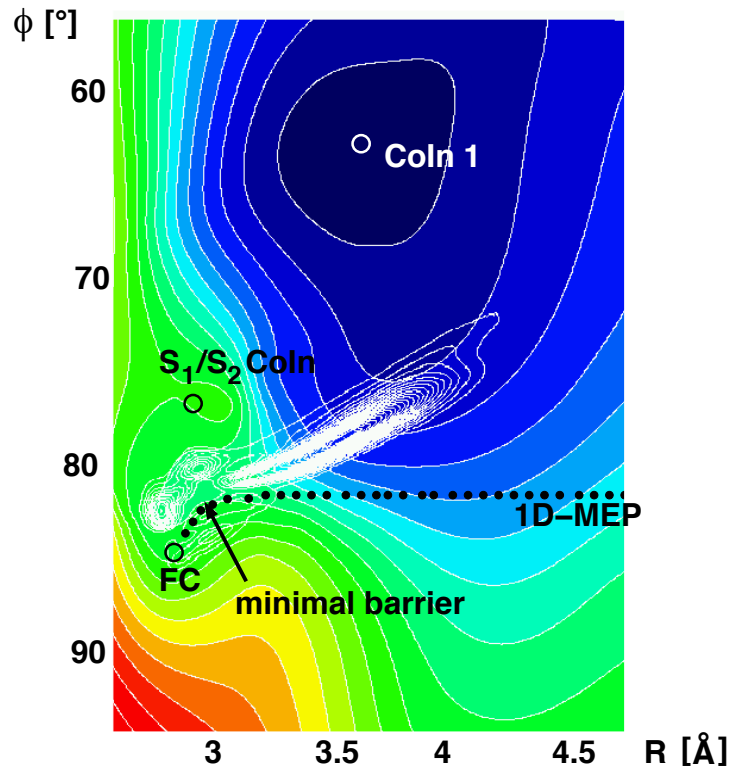
In Übereinstimmung mit 1D-quantendynamischen Simulationen [172, 268] stellt das Überwinden der Potentialbarriere, induziert durch den $\pi^* - \sigma^*$ Konfigurationswechsel in der elektronischen Wellenfunktion (s.o. Abschnitt 5.1.1), den Geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar (siehe Pfeil in Abb. 5.7, unten). Trotz der Berücksichtigung des Entartungspunktes CoIn1 zeigen die quantendynamischen Simulationen eine Dominanz der ionischen Produktfragmente. Hierbei ist für eine Produktumverteilung zwischen ionischem und radikalischem Bindungsbruch das Erreichen des Wellenpaketes von CoIn1 auf der Winkelkoordinate ϕ von entscheidender Bedeutung. Auch die in den dynamischen Simulationen nicht berücksichtigten Entartungspunkte CoIn2 und CoIn3 (siehe Abb. 5.4 und C.1) erfordern erhebliche Auslenkungen entlang dieser Koordinate und sollten wie CoIn1 nicht zur einer Populationsumverteilung in der initialen Dynamik des Bindungsbruches beitragen. Zusammenfassend ist somit in der untersuchten Initialdynamik des C_1 -Cl Bindungsbruches, abgesehen vom parallel auftretenden homolytischen Bindungsbruch bereits in der FC-Region, nicht von einer effektiven Kopplung in den Radikal-Kanal auszugehen, die Dissoziation erfolgt adiabatisch entlang des ionischen Produktkanals.

Einfluss von polarer Solvation auf die Dynamik des Bindungsbruchs: Die bisher diskutierten Ergebnisse des Laser-induzierten C_1 -Cl Bindungsbruch in DPMCl basieren auf Gasphasen-Berechnungen. Im Gegensatz hierzu wurden die experimentellen Studien [36, 37, 244] in polaren Lösungsmitteln wie z.B. Acetonitril (ACN) durchgeführt. Entlang der Reaktionskoordinate R wird erst während der ultraschnellen Dissoziationsdynamik in den ionischen Produktkanal ein Dipolmoment aufgebaut. Dies initiiert eine ausgeprägte Solvationsdynamik, so dass unter Gleichgewichtsbedingungen eine Invertierung der energetischen Zustandsabfolge erfolgt und der ionische Produktkanal den energetischen Grundzustand darstellt.

Der Einfluss der Solventstabilisierung auf die Dissoziationsdynamik, sowie die Produktverteilung kann hier nicht abschließend geklärt werden. Einen entscheidenden Faktor stellt hierbei die Zeitskala der Solventstabilisierung dar, welche durch die



(a)



(b)

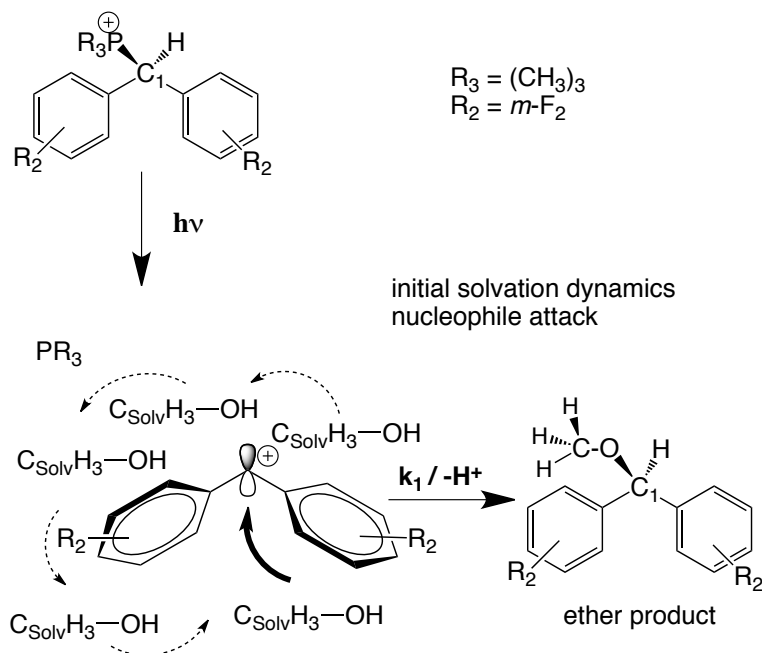
Abbildung 5.7: Initialdynamik des C_1 -Cl Bindungsbruchs im DPMCl: a) Projektion der 2D-Dynamik im angeregten S_1 Zustand auf die Abstandskordinate R . Das zunächst gebundenen Wellenpaket überquert nach 110 fs die Potentialbarriere im angeregten Zustand. Anschließend steigt der Ortserwartungswert $\langle R \rangle$ schnell an. Ein kleinerer Anteil des Wellenpakets folgt mit einer Zeitverzögerung von 110 fs. b) Schnappschuss der Wellenpaketdynamik nach $t=155$ fs. Auf Grund des großen Gradienten in der Radialkoordinate R wird CoIn1 nicht erreicht.

Solvatations-Korrelationsfunktion C_{Solv} definiert wird. Diese wird in Abschnitt 5.2.1 in einem atomistischen Mikrosolvatations-Ansatz abgeleitet. Darüber hinaus zeigt die Analyse der adiabatischen Gasphasen-Potentiale (Abb. 5.2), dass die konkurrierenden Produktkanäle der Ionenpaar- und Radikalpaar-Bildung im FC-Bereich des gebundenen S_1 Zustands zugänglich sind. Dies erlaubt bereits eine Verzweigung in die verschiedenen Produktkanäle, bevor die Dissoziationsdynamik entscheidend durch die Solventstabilisierung beeinflusst werden kann. In diesem Modell sollte die initiale Produktverteilung in Pump-Probe Experimenten mit höchster Zeitauflösung weitestgehend unabhängig von der Zeitskala der Solventstabilisierung verschiedener polarer Lösungsmitteln sein. Eine zukünftige, umfassende Betrachtung muss diese verschiedenen Produktkanäle mit der dynamischen Solventstabilisierung verbinden, wobei (empirische) *valence bond* Potentiale [32, 269, 270] die Grundlage einer Diabatisierung darstellen könnten.

5.2 Reaktionen jenseits des Diffusionslimits: Ultraschnelle Solvolyse-Reaktion von Benzhydryl Kationen

In diesem Abschnitt wird das Wechselspiel der ultraschnellen mikroskopischen Dynamik und makroskopischen Observablen in photogetriggerten Solvolysereaktionen beschrieben. Als exemplarisches Beispiel dient die Solvolysereaktion von Tetrafluor-Benzhydryl Kationen ($DPMF_4^+$) mit dem nukleophilen Solvent Methanol (MeOH) (siehe Abb. 5.2). Ausgehend von einer atomistischen Beschreibung der Bindungsbildung wird durch *first principles* on-the-fly moleküldynamische (on-the-fly MD) Simulationen gezeigt, wie sich mikroskopische Ereignisse in makroskopische Observablen, wie die optische Absorption von transienten intermediären Kationen in zeitaufgelösten Experimenten, übersetzen. Die Simulationen starten nach der Photolyse (siehe Abschnitt 5.1) [172], die anschließende intramolekulare Relaxation erfolgt auf einer ähnlichen, ultraschnellen Zeitskala wie der initiale Solvatationsprozess [255].

Für die Simulation der Reaktionsdynamik des hoch reaktiven Kationen $DPMF_4^+$ (siehe Abb. 5.2) ergeben sich spezielle Herausforderungen: Insbesondere die Ausbildung einer neuen chemischen Bindung zwischen Solute- und Solvent-Molekül erfordert eine ab initio oder *first principle* Beschreibung der Reaktanden. Das verwendete Simulationsprotokoll basiert auf volldimensionalen on-the-fly MD Simulationen eines Solute-Moleküls, welches sich in der Mikrosolvatations Umgebung einer ersten Lösungsmittel-Schicht befindet. Dieser Ansatz ist durch Arbeiten von da Silva *et al.* motiviert, welche eine nahezu quantitative Beschreibung von Lösungsmittelleffekten durch eine Kombination von Mikrosolvatation und Kontinuumsmodellen erreichen [271]. Nur die explizite Berücksichtigung von Lösungsmittel-Molekülen erlaubt auch die Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen (H-Bindungen) im polaren Lösungsmittel MeOH. Studien zum Solvatationsprozess angeregter Moleküle in polaren Lösungsmitteln zeigen, dass die erste Lösungsmittel-Schicht den Hauptbeitrag zum Fluoreszenz-Shift im initialen Solvatationsprozess liefert [181, 272]. Nicht berücksichtigt ist der Austausch von



Schema 5.2: Schema der photogetriggerten S_N1 Reaktion jenseits des Diffusionslimits.

Solventmolekülen. Aus experimentellen und theoretischen Arbeiten ist jedoch bekannt, dass dieser erst auf einer Zeitskala von einigen Pikosekunden stattfindet [273, 274], und für die hier untersuchte Reaktion mit MeOH vernachlässigt werden kann.

Der verwendete Ansatz wird durch die Solvations-Korrelationsfunktion quantifiziert, welche mit MD Simulationen zum isolierten Solvationsprozess [181, 186, 275] oder Messungen wie *time-gated* Fluoreszenz-Upkonversion [255, 276] und *time-gated* Photon-Echo Experimenten [174, 179] verglichen werden kann. Innerhalb des verwendeten Mikrosolvations-Ansatzes ist die Simulation von intermolekularer Bindungsbildung, intramolekularer Relaxation, sowie Solventstabilisierung durch die erste Lösungsmittelschicht inhärent enthalten. Die Genauigkeit von Mikrosolvations-Ansätzen wurde bereits für die Thermodynamik von chemischen Reaktionen überprüft [277]. Erste Arbeiten über die Dynamik mikrosolvatisierter Cluster wurden bereits im elektronischen Grundzustand [278], sowie in elektronisch angeregten Zuständen [279] publiziert. Die Wasserstoff-Transferreaktion innerhalb von Ammoniak-Clustern wurde experimentell studiert [280].

In dieser Arbeit wird die Dispersions-Wechselwirkung in den on-the-fly dynamischen Simulationen der reaktiven Cluster berücksichtigt, um eine ausgewogene Beschreibung der nicht-polaren Wechselwirkungen während der Solvolyse zu gewährleisten. Basierend auf einer Schar von Trajektorien werden die intra- und intermolekularen Bewegungen des Solute sowie des Solvents durch Verwendung der Geschwindigkeits-Korrelationsfunktion analysiert, welche grundsätzlich durch zeitaufgelöste Schwin-

gungsspektroskopie verfolgt werden können [237, 281–284]. Zusätzlich wird ein Schema zur Berechnung von zeitaufgelösten UV-VIS Spektren von intermediären, mikrosolvatisierten Benzhydryl Kationen abgeleitet, welches den Vergleich mit neuesten ultraschnellen transienten Absorptionssignalen erlaubt [30, 285]. Die Beiträge der intramolekularen Relaxation und der Reorganisation des Solvents werden identifiziert. Hierbei zeigt sich eine nahezu quantitative Übereinstimmung zwischen der Vorhersage und der Messung.

Quantenchemische Methoden: Das Simulationsprotokoll der subdiffusiven, Elektrophil-Nukleophil Bindungsbildungs-Reaktion basiert auf on-the-fly Dynamik, welche die Berechnung der Elektronenstruktur sowie die Auswertung von Gradienten in jedem Zeitschritt Δt erfordert (siehe Abschnitt 3.3). Die elektronische Schrödingergleichung wird hierbei auf DFT Niveau [286, 287], unter Verwendung der *resolution of the identity* Näherung [288], gelöst. Die Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkung erfolgt durch eine empirische Korrektur (RI-DFT-D) [289, 290]. Eine Beschreibung der verwendeten Funktionale, sowie Vergleichsrechnungen, zur Quantifizierung der Dispersionswechselwirkung, sind im Anhang A dargestellt.

Als Startgeometrien der on-the-fly Dynamik werden zwei *Precursor Cluster* (PC), bestehend aus dem Precursor Molekül $DPMF_4 - P^+(CH_3)_3$ und einer ersten Solvent-Hülle, konstruiert. Hierbei zeigt sich, dass acht bis neun MeOH Moleküle zum Aufbau einer Solvent-Hülle benötigt werden. Die Dynamik im *Modell-System* (MS_{start}) wird durch einen instantanen Bruch der $C - P$ Bindung initiiert, die Energie des Laserpulses (4.8 eV) wird als kinetische Energie in den internen Freiheitsgraden deponiert (für die Erzeugung der Anfangsbedingungen siehe Abschnitt 3.3.2).

5.2.1 Mikroskopische und makroskopische Betrachtung der Solvolysereaktion:

Mikroskopische Merkmale der Solvolyse:

Die überwiegende Mehrheit der 45 Trajektorien weist eine Bindungsbildung zwischen dem Solute $DPMF_4^+$ und einem Solvent-Molekül MeOH auf, wodurch das Ether-Produkt gebildet wird (siehe Abb. 5.2). Das Beispiel einer typischen Trajektorie ist anhand von Schnappschüssen des sich entwickelnden Model Systems MS_{start} in Abb. 5.8 dargestellt. Hierbei können verschiedene Zeitintervalle identifiziert werden: die Reaktion startet mit der intramolekularen Relaxation innerhalb des Benzhydryl Kations, wobei die sp^2 Hybridisierung des zentralen C_1 -Atoms die wichtigste Relaxationskoordinate darstellt. Weitere geometrische Änderungen erfolgen vor allem in der niederfrequenten Torsionsmode der substituierten Phenylringe hin zu einer planaren Benzhydryl Geometrie (vergleiche Schnappschuss ① und ② in Abb. 5.8). Die sp^2 Hybridisierung wird nach 200 fs erreicht, wobei starke Oszillationen in der Re-Hybridisierungs Mode durch die vorhandene Überschussenergie erhalten bleiben. Die niederfrequente Torsion der substituierten Phenylringe benötigt hingegen ≈ 500 fs, um die Planarität zu

erreichen. Auch in dieser Koordinate bleibt die oszillatorische Bewegung erhalten. Die Ausbildung des konjugierten Benzhydryl Kations stellt hierbei einen ersten Hinweis für eine Solvolysereaktion des S_N1 Typs dar.

Inter-Solvent Radiale Korrelationsfunktion $C_{ISR}^{ijk}(t)$: Die nicht-gleichgewichts-Geometrie des MS_{start} induziert strukturelle Reorganisationsprozesse innerhalb des Lösungsmittels. Ein qualitatives Verständnis dieser Prozesse kann durch die Visualisierung der Solute- und Solvent-Dynamik erhalten werden. Die quantitative Beschreibung basiert auf der Inter-Solvent Radialen Korrelationsfunktion $C_{ISR}^{ijk}(t)$, welche die strukturellen Änderungen innerhalb der ersten Lösungsmittelschicht darstellt. $C_{ISR}^{ijk}(t)$ ist definiert als

$$C_{ISR}^{ijk}(t) = \frac{\mathbf{r}_{ij}(t) \cdot \mathbf{r}_{ik}(t)}{\mathbf{r}_{ij}(0) \cdot \mathbf{r}_{ik}(0)} \quad \text{for } i \neq j \neq k \quad (5.5)$$

mit den Abständen $\mathbf{r}_{ij}(t)$ und $\mathbf{r}_{ik}(t)$ zwischen einem speziellen Solvent-Molekül i und zwei anderen Solvent-Molekülen j und k , welche als Abstände zwischen Sauerstoff-Atomen zum Zeitpunkt t bestimmt werden. Die Vektoren $\mathbf{r}_{ij}(0)$, beziehungsweise $\mathbf{r}_{ik}(0)$ stellen die Gleichgewichtsabstände in den MS dar. Da die Lösungsmittel-Wechselwirkung hauptsächlich durch die dipolaren H-Bindungen bestimmt werden, dienen die Sauerstoff-Sauerstoff-, und nicht die $C_{MeOH} - C_{MeOH}$ -Abstände zur Definition von $C_{ISR}^{ijk}(t)$. Die erste Lösungsmittelschicht bildet ein Netzwerk von 1D-H-Bindungen aus, somit wird $C_{ISR}^{ijk}(t)$ vollständig durch drei Indizes i, j, k charakterisiert. Änderungen in $C_{ISR}^{ijk}(t)$ spiegeln Reorganisationen innerhalb der H-Bindungen wider. Ein vollständiger Verlust der Korrelation zeigt die Umordnung des Netzwerkes von H-Bindungen an.

Parallel zur intramolekularen Relaxation des Solutes beginnt die Solvent-Reorganisation, welche durch die Korrelationsfunktion $C_{ISR}^{ijk}(t)$ (Gl. 5.5) quantifiziert werden kann und in Abb 5.9 dargestellt ist. Beginnend vom Zeitnullpunkt $t = 0$ fs (Schnappschuss ①) bis $t = 550$ fs (Schnappschuss ②) erfolgt die Antwort der Solventmoleküle auf die neue Ladungsverteilung nach dem Bindungsbruch. Die resultierende unterdrückte Rotation (= Librationsbewegung) führt zu einer Umordnung innerhalb des Netzwerkes von H-Bindungen und somit zu einer Abnahme in der Korrelationsfunktion $C_{ISR}^{ijk}(t)$ zwischen den Solvent Molekülen (siehe die starke Abnahme in $C_{ISR}^{ijk}(t)$ bis zum Zeitpunkt $t = 550$ fs in Abb. 5.9). Nach etwa 1 ps reagiert das freie Elektronenpaar eines Sauerstoff Atoms des Solvents als Nukleophil, was zur Ausbildung einer neuen kovalenten Bindung mit dem zentralen C_1 -Atoms des Benzhydryl-Kations führt. Die Ausbildung der Bindung ist indirekt in der Abnahme von $C_{ISR}^{ijk}(t)$ des zugehörigen Solventmoleküls erkennbar (siehe $C_{ISR}^{123}(t)$ bei $t = 1082$ fs, rote Linie). Die verstärkte Wechselwirkung zwischen dem angreifenden Solvent und dem Solute Molekül führt zu einer Abnahme der inter-Solvent Wechselwirkung. Der Ausbildung der Bindung zwischen Nukleophil und Elektrophil nachgelagert erfolgt ein Protonentransfer zu benachbarten Solvent Molekülen (siehe Schnappschuss ④, $t = 2000 - 2500$ fs). Dieser wiederum induziert eine Reorganisation im Netzwerk der H-Bindungen und somit eine

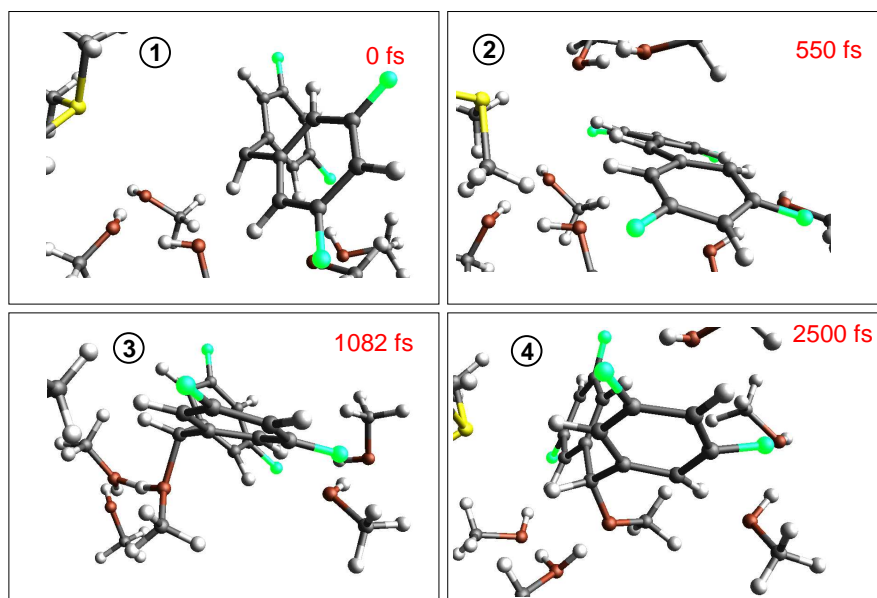


Abbildung 5.8: Schnappschüsse zu charakteristischen Zeitpunkten des sich entwickelnden Modellsystems MS_{start} . Die $P(CH_3)_3$ Abgangsgruppe kann durch das gelb farbene Phosphor Atom identifiziert werden, die Fluor Atome sind in grün dargestellt. Die Ausbildung der kovalenten Bindung kann eindeutig zum Zeitpunkt $t = 1082$ fs erkannt werden (siehe untere linke Ecke.)

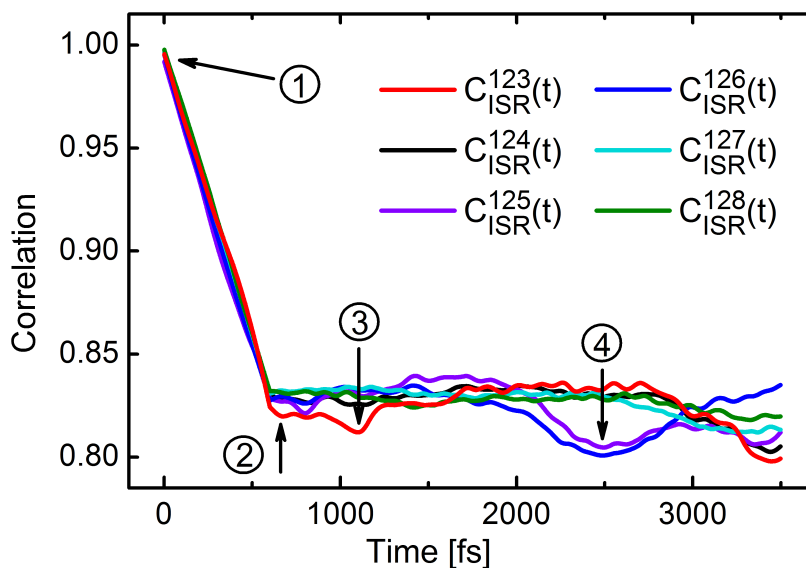


Abbildung 5.9: Inter-Solvent Radiale Korrelationsfunktion $C_{ISR}^{ijk}(t)$ der vektoriellen inter-Solvent Sauerstoff-Sauerstoff Abstände der in Abb. 5.8 dargestellten Trajektorie. Die Indizes ijk beschreiben das jeweilige Molekül der ersten Lösungsmittelschicht (siehe Gl. 5.5). Charakteristische Zeitpunkte der Solvolyse sind mit Pfeilen hervorgehoben.

Abnahme der Korrelationsfunktion $C_{ISR}^{ijk}(t)$ der beiden teilnehmenden Solventmoleküle (hier $C_{ISR}^{125}(t)$ und $C_{ISR}^{126}(t)$). Letztendlich passen sich die Lösungsmittelmoleküle an die neue Ladungsverteilung des gebildeten Ethermoleküls an.

Zum Zeitnullpunkt ($t = 0$ fs) ist die gesamte kinetische Energie $E_{Kin} = 4.8$ eV statistisch über alle internen Freiheitsgrade verteilt (siehe Kapitel 3.3.2). Durch die sich unterscheidenden Anfangsbedingungen treten Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen den einzelnen Trajektorien auf. Hierbei zeigen alle Trajektorien eine kovalente Bindungsbildung zwischen Elektrophilen und Nukleophilen, wodurch ein gesättigtes Diarylmethan Produkt innerhalb $t = 4$ ps gebildet wird. Die überwiegende Mehrzahl der Trajektorien generiert das neue Etherprodukt, die Rekombination mit der Abgangsgruppe $P(CH_3)_3$ (geminate Rekombination) regeneriert die Reaktanden als Nebenprodukt. In allen Trajektorien wird die kinetische Energie in die internen Freiheitsgrade verteilt und nicht in die kinetische Energie der gebildeten Fragmente, eine quantitative Analyse der Rekombinationsreaktion mit der Abgangsgruppe ist deshalb nicht möglich. Für eine systematische Studie der geminaten Rekombination müsste zusätzlich die Diffusion in einem grösseren Lösungsmittelvolumen berücksichtigt werden. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der initialen ultraschnellen Solvation, sowie Relaxationsprozessen innerhalb der ersten Lösungsmittelschicht, zusammen mit der sub-diffusiven Ausbildung neuer kovalenter Bindungen des hochreaktiven Benzhydryl Kations $DPMF_4^+$.

Aus der Analyse der einzelnen Trajektorien kann abgeleitet werden, dass die intramolekulare Relaxation des Solutes, die Librationsbewegung und die Reorganisation von H-Bindungen innerhalb von 4 ps zum untersuchten Mikrosolvatations-Prozess beitragen. Der Zeitpunkt der Bindungsbildung variiert zwischen den einzelnen Trajektorien genauso wie das angreifende Lösungsmittelmolekül (Zeitskala: 700 fs - 2.2 ps).

Verhalten des Ensembles: Librationsbewegung

Aus den individuellen Trajektorien können Informationen über reaktive Moden extrahiert werden, welche ein mechanistisches Verständnis erlauben. Um den Bezug zu den makroskopischen Experimenten herzustellen muss die Dynamik des Ensembles als Mittel über alle Trajektorien betrachtet werden. Dies ermöglicht auch eine Quantifizierung des Mikrosolvatations-Ansatzes. Aus den on-the-fly MD Simulationen kann die System-Bad-Korrelationsfunktion $C_{E/SB}(t)$ (Gl. 3.64) direkt extrahiert werden. Die in Abb. 5.10 (graue Linie) dargestellten Ergebnisse stellen das Mittel über 30 Trajektorien dar.² Das Abklingen der Korrelation wird durch hoch-frequente Komponenten überlagert, die ausschließlich aus intramolekularen Beiträgen resultieren. Die schwach modulierte Solvatations-Korrelationsfunktion $C_{Solv}(t)$ (Abb. 5.10, rote Linie) wird durch die Anwendung eines Hochfrequenz-Filters (*low-pass* Filter) auf $C_{E/SB}(t)$ erhalten.

Wie bereits für polare Lösungsmittel berichtet [176, 177, 179, 182, 183], beschreibt die Form von $C_{Solv}(t)$ einen gaussförmigen Abfall. Überlagert sind niederfrequente Oszillationen in der Größenordnung von 30 cm^{-1} , welche der Torsion der Phenylringe des Benzhydryl Kations entsprechen [255]. Der ultraschnelle initiale Anstieg (bis 100 fs) ist ein intramolekulares Artefakt, welches immer noch in $C_{Solv}(t)$ enthalten ist. Dieses spiegelt die Relaxation der MS_{start} Geometrie wider, da die deponierte kinetische Energie ($E_{Kin} = 4.8 \text{ eV}$) zu Beginn in potentielle Energie umgewandelt wird. In diesem Sinne findet sich in on-the-fly Dynamischen Simulationen eine Situation gegensätzlich zu *time-gated* Photon-Echo Experimenten [180], welche in der Lage sind, die initiale Komponente von $C_{Solv}(t)$ aufzulösen. Hier wird in der Solvatations-Korrelationsfunktion eine induzierte Dämpfung nach der Anregung durch einen spektral breiten Puls beobachtet, die überschüssige potentielle Energie wird in kinetische Energie umgewandelt. Die Fitfunktion $G(t)$ (Gl. 3.65) modelliert die initiale Librationsbewegung des Solvents (Abb. 5.10) und ermöglicht die Berechnung der charakteristischen libronischen Solvatationszeit t_{fast} . Der ermittelte Wert für $t_{fast} = 296 \text{ fs}$ ($\sigma = 252 \text{ fs}$) weist eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten für $t_{fast,Exp} = 330 - 271 \text{ fs}$ von zwei verschiedenen Farbstoffmolekülen in MeOH auf [180, 183].

Die Solvatations-Dynamik, sowie nachfolgende chemische Veränderungen der Probe können durch transiente optische Spektroskopie verfolgt werden, insbesondere die zeitliche Verschiebung von Absorptionsbanden (*peak shifts*) ist sensitiv auf den Solvatationsprozess. Ein Femtosekunden Probe-Puls, der ein spektrales Kontinuum abdeckt

² Von den insgesamt 45 Trajektorien zeigen alle die Bindungsbildung, bis zu Zeitpunkten $T > 3 \text{ ps}$ konvergieren jedoch nur 30.

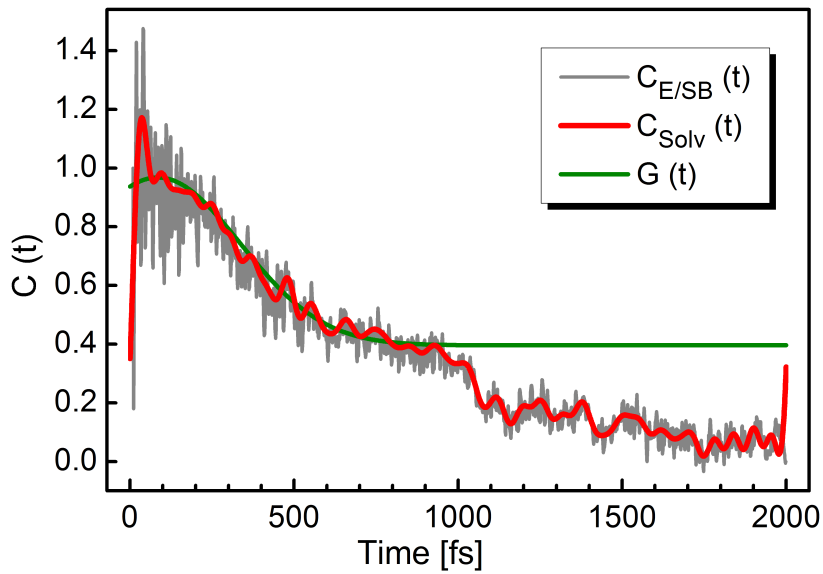


Abbildung 5.10: Initiale Response der Lösungsmittels: gezeigt ist die System-Bad-Korrelationsfunktion $C_{E/SB}(t)$ aus Gl. 3.64 (graue Linie), die Solvations-Korrelationsfunktion $C_{Solv}(t)$ (rote Linie) sowie die angepasste Gausfunktion $G(t)$ gemäß Gl. 3.65. $G(t)$ modelliert ausschließlich den libronischen Solvationsprozess. Der schrittweise Abfall in $C_{Solv}(t)$ und $C_{E/SB}(t)$ wird durch die Reaktion mit Lösungsmittelmolekülen verursacht.

erlaubt die Beobachtung in einem extrem breiten Spektralbereich [285]. Dies erlaubt die simultane Auflösung verschiedener Spezies im Reaktionsprozess. Um die beschriebenen Vorhersagen der experimentell möglichen Beobachtungen zu überprüfen, wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Riedle Messungen realisiert, deren Aufbau im Detail in Ref. [285] beschrieben ist. Hierbei werden die Absorptionsänderungen durch einen sub-50 fs Anregepuls im UV ($\lambda = 270$ nm) initiiert und durch einen Weisslicht-Probeimpuls (290 - 700 nm) detektiert. Die ausgeprägte Absorptionsbande bei 430 nm (siehe Abb. 5.11) kann dem Benzhydryl Kation zugeordnet werden [244]. Die Dynamik der Solvatation kann dann aus der Verschiebung des Absorptionsmaximums im transienten Spektrum ermittelt werden. Der genaue Wert des Maximums zu verschiedenen Verzögerungszeiten wird durch einen parabolischen Fit der Kationen Absorption in einem dynamisch angepassten Wellenlängenbereich ermittelt.

Da das $DPMF_4^+$ Kation extrem schnell mit Methanol reagiert (siehe Abschnitt 5.2.2) und die beobachtbare Absorption demzufolge klein und kurzlebig ist, wurde die Verschiebung der Absorption am verwandten, weniger reaktiven Monofluoro-Benzhydryl Kation $DPMF^+$ analysiert. Der Precursor Monofluoro-Benzhydrylchlorid wurde hierzu in Methanol gelöst und in den ersten elektronisch angeregten $\pi - \pi^*$ Zustand (vgl. Abschnitt 5.1, $\lambda_{max} = 270$ nm) angeregt. Innerhalb der ersten Pikosekunde ist ein Anstieg der Absorptionsbande des Kations beobachtbar. Dieses Signal verschwindet anschließend innerhalb von 20 ps durch die Bildung des Etherproduktes. Die experimentellen Gegebenheiten sind also geeignet die verschiedenen Zeitskalen und Prozesse durch eine geeignete Wahl der Moleküle aufzulösen, genauso wie die detaillierte Analyse der theoretischen Simulationen.

Die Ergebnisse der solvatations-induzierten Verschiebung des Absorptionsmaximums sind in Abb. 5.11 dargestellt. Es wird eine ausgeprägte Verschiebung von 16 nm ermittelt, das Anpassen der Fitfunktion $G(t)$ (Gl. 3.65) liefert eine charakteristische Zeitkonstante der Solvatation $t_{fast} = 507$ fs ($\sigma = 430$ fs).³ Die gute Übereinstimmung zwischen dem experimentell ermittelten Wert für t_{fast} und dem gaussförmigen abklingen von $C_{Solv}(t)$ in Experiment und Theorie bestätigt das verwendete Modell der ersten Lösungsmittelschicht [181], bestehend aus 8 - 9 Solventmolekülen.

Zum Zeitpunkt $t \approx 1100$ fs ist ein ausgeprägter Abfall in $C_{E/SB}(t)$ und $C_{Solv}(t)$ zu erkennen (siehe Abb. 5.10). Zu diesem Zeitpunkt erfolgt in einem Großteil der Trajektorien die Ausbildung der neuen kovalenten Bindung zwischen Lösungsmittelmolekül und dem Benzhydryl Kation (siehe auch Schnappschuss ③ in Abb. 5.8). Nach $t = 1100$ fs werden die Modulation in $C_{Solv}(t)$ durch die niederfrequente Torsion der Phenylringe innerhalb der erzeugten Ethermoleküle verstärkt. Die Reaktion führt herbei zu einer Stabilisierung von 0.43 eV, die initiale Solventstabilisierung innerhalb der ersten Pikosekunde ist in der Größenordnung von 0.84 eV.

³ der Offset von $G(t)$ ist auf den theoretisch ermittelten Wert $t_0 = 84$ fs fixiert und kein freier Fitparameter

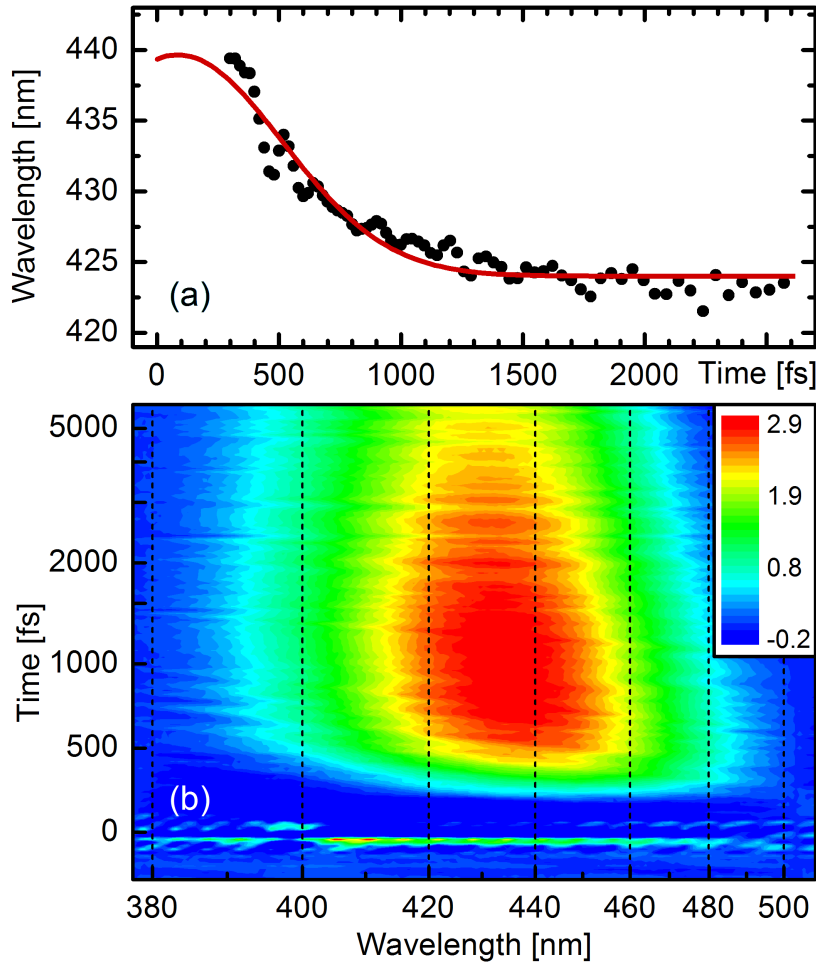


Abbildung 5.11: a) Experimentell gemessene, solvations-induzierte Verschiebung des Absorptionsmaximums von $DPMF^+$ in Methanol. Die Abbildung der Messdaten erfolgt mit freundlicher Genehmigung von Prof. Riedle und C. Sailer; Das Absorptionsmaximum (schwarze Kreise) wird zu kleineren Wellenlängen verschoben. Die zeitliche Entwicklung kann durch eine Gaussfunktion gemäß Gl. 3.65 angepasst werden. b) Transientes Spektrum des $DPMF^+$ Kations in Methanol nach Anregung bei 270 nm. Die Absorption weist eine ausgeprägte Blauverschiebung auf. Die Intensitätsabnahme wird der Reaktion der Kationen mit dem Alkohol zugeordnet.

5.2.2 Zeitaufgelöste Spektren

Die bisher diskutierte Solvations-Korrelationsfunktion $C_{Solv}(t)$ spiegelt die durch Librationsbewegungen vermittelte initiale Solvationszeit t_{fast} , sowie den Zeitpunkt des nukleophilen Angriffs wider. Im folgenden Abschnitt wird diskutiert, welche Informationen über die bimolekulare Reaktion aus transienten Infrarot (IR) Spektren erhalten

werden können. Darüberhinaus wird das UV-VIS Signal des Kations während seiner Bildung und Reaktion aus den on-the-fly MD Simulationen extrahiert. Dies ermöglicht das Erfassen von intermediären Strukturen im Verlauf von S_N Reaktionen.

Zeitaufgelöste Spektren $S(t, \omega)$ der Relaxationsdynamik im elektronischen Grundzustand

Das zeitaufgelöste Relaxationsspektrum $S(t, \omega)$ wird unter Verwendung der normierten Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion $C_v(t)$ berechnet, wobei $C_v(t)$ mathematisch gleichbedeutend mit $C_{E/SB}(t)$ ist [181] und eine elegante Formulierung darstellt, um die beobachtbare Moleküldynamik des Ensembles zu extrahieren. Für ein System bestehend aus N Atomen wird $C_v(t)$ für jede Trajektorie gemäß

$$C_v(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(t) \quad (5.6)$$

berechnet. Hierbei stellt $\mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(t)$ das Skalarprodukt der beiden kartesischen Vektoren dar, deren Komponenten die Geschwindigkeiten v_i jedes Atoms i sind. Die Summation erfolgt über alle Atome des Benzhydryl Kations, sowie der Lösungsmittelschicht. Um die vibronische Relaxationsdynamik der gesamten Probe zu ermitteln, wird $C_v(t)$ für alle verschiedenen Trajektorien berechnet. Die Eigenschaften des Ensembles, also die gemittelten Eigenschaften, werden dann aus $\langle C_v(t) \rangle$ abgeleitet, wobei $\langle \rangle$ die Mittelung über n Trajektorien darstellt. Hierbei bleiben nur dominante Bewegungen der Relaxationsdynamik im oszillatorischen Verhalten von $\langle C_v(t) \rangle$ erhalten. Das zugehörige Relaxationsspektrum wird durch die inverse Cosinus-Transformation [180, 182, 291] berechnet (siehe Abb. 5.12 (a)).

$$S(\omega) = \left| \int_0^\infty \langle C_v(t) \rangle \cos(\omega t) dt \right|^2 \quad (5.7)$$

Im Gegensatz zu stationären IR Spektren wird $S(\omega)$ durch Frequenzen dominiert, die aktiv an der Solvolyse teilnehmen.⁴

Die kombinierte zeitliche und spektrale Information kann mittels einer *sliding window Fourier*-Transformation als *joint time frequency (JTF)* Darstellung der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion $C_v(t)$ erhalten werden:

$$S(t, \omega) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty C_v(\tau) \cdot G(t, \tau) \cdot e^{-i\omega\tau} d\tau \right|^2 \quad (5.8)$$

mit der Gaussfunktion

$$G(t, \tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{t - \tau}{\sigma}\right)^2\right).$$

⁴Das stationäre IR Spektren kann aus der Fourier-Transformation der Dipol-Korrelationsfunktion erhalten werden.

Der verwendete *Window*-Puls der Breite $\sigma = 125$ fs wird so gewählt, dass er die Gegebenheiten eines modernen IR-Experimentes widerspiegelt [239]. Das entsprechende zeitaufgelöste Spektrum $S(t, \omega)$ ist in Abb. 5.12 (b) dargestellt.

Beginnend mit niederfrequenten Moden kann eine ausgeprägte Librationsbande der Lösungsmittelmoleküle bei $\tilde{\nu} \ll 500$ cm^{-1} (mit $\tilde{\nu} = \nu/c$) identifiziert werden (Abb. 5.12 (a)), in Übereinstimmung mit den experimentell berichteten spektralen Dichten für die Solvation des Cyanin-Farbstoffs DTTCl in Methanol [180]. Weitere wichtige Moden sind die sp^2 -Hybridisierung des Benzhydryl Kations (schwache Bande bei $\tilde{\nu} = 850$ cm^{-1}) und eine stärkere Bande bei $\tilde{\nu} = 1120$ cm^{-1} , die der intensiven C-O Streck-Schwingung des Lösungsmittels MeOH zugeordnet wird. Die intensivste Bande ist die breite O-H Biege-Schwingung von MeOH bei $\tilde{\nu} = 1418$ cm^{-1} , vergleichbar mit der intensiven, für Wasser beobachteten Biege-Schwingung [292]. In der C-H-Streck Region bei $\tilde{\nu} \approx 3000$ cm^{-1} tragen Solvent und Solute Moleküle zum Spektrum bei. Die O-H Streck-Schwingung von MeOH, welche im Spektrum von flüssigem MeOH bei 3300 cm^{-1} erscheint [293] ist in den Simulationen nur schwach ausgeprägt. Um diese starke Bande zu reproduzieren, ist ein weit verzweigtes Netzwerk von H-Bindungen einer klassischen MD Simulation nötig [294], welches im hier verwendeten Mikrosolvations-Ansatz nicht enthalten ist. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das berechnete Spektrum durch Schwingungen des Lösungsmittels dominiert wird, nur die sp^2 -Hybridisierungs-Schwingung des Kations ist klar erkennbar. Die Intensität der OH-Biege-Schwingung spiegelt deren ungestörtes oszillatorisches Verhalten während der Reaktion wider. Alle anderen Schwingungen weisen stärkere Fluktuationen auf.

Zusätzliche Informationen über die zeitliche Abfolge der Schwingungen, welche die Nukleophil-Elektrophil Bindungs-Bildung von DPMF_4^+ und MeOH treiben, ist in der *JTF* Darstellung enthalten (Abb. 5.12 (b)). Innerhalb von 500 fs klingen alle Spektralen Amplituden ab, was die ultraschnelle intramolekulare Schwingungsumverteilung der initialen kinetischen Energie zu potentieller Energie widerspiegelt. Ein spezielles Augenmerk gilt der ausgeprägten Reorganisation der Librationsbewegung bei $\tilde{\nu} < 500$ cm^{-1} . Nach der initialen Relaxation ($t = 0-700$ fs) erfolgt die Ausbildung der kovalenten Bindung zwischen Elektrophil und Nukleophil ($\approx 1000 - 1500$ fs). Die veränderte Ladungsdichteverteilung im Etherprodukt induziert wiederum eine Reorganisation innerhalb der Lösungsmittelschicht ($t = 1000 - 2300$ fs). Zu späteren Zeiten equilibrieren die Librationsbewegungen.

Dem schnellen Abfall innerhalb von 500 fs nachgelagert konserviert die sp^2 -Hybridisierungs-Schwingung des zentralen C_1 Atoms im entstehenden Benzhydryl Kation ein schwaches oszillatorisches Verhalten bei $\tilde{\nu} = 850$ cm^{-1} . Die bimolekulare Bildung des Etherproduktes kann nicht eindeutig unterschieden werden, das verstärkte Signal bei $S(t > 2000$ fs, $\tilde{\nu} = 1120$ cm^{-1}) ist ein Anzeichen für die Ausbildung des Etherproduktes (C-O Streck-Schwingung), jedoch tragen auch Lösungsmittelmoleküle in dieser spektralen Region ($\tilde{\nu} = 1120$ cm^{-1} - C-O Streck-Schwingung von MeOH) zum Spektrum bei. Die O-H Biege-Schwingung des Lösungsmittels wird nach der bimolekularen Reaktion wieder angeregt ($t > 2000$ fs, $\tilde{\nu} = 1418$ cm^{-1}).

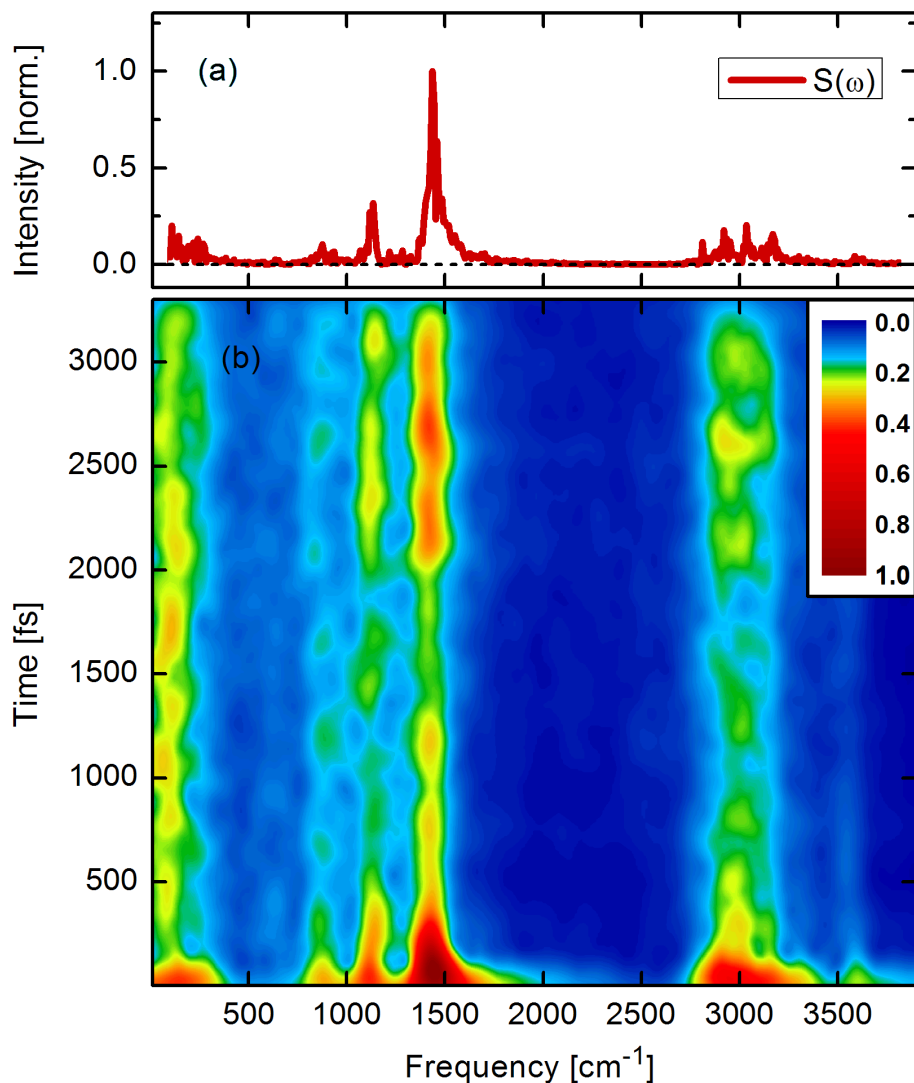


Abbildung 5.12: Vorhergesagte zeitaufgelöste spektrale Signatur der Relaxationsdynamik im elektronischen Grundzustand: a) Solvationsrelaxationsspektrum $S(\omega)$ und b) *joint time frequency* (JTF) Darstellung $S(t, \omega)$ der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion $C_v(t)$. $S(t, \omega)$ wird unter Verwendung eines gaussförmigen Window-Pulses der Breite $\sigma = 125$ fs berechnet. Die Intensität wurde auf die maximale Peakintensität normiert. Für eine Zuordnung der einzelnen Moden siehe Text.

Zusammen mit der Solvatations-Korrelationsfunktion C_{Solv} (siehe Abb. 5.10) zeigt die berechnete *JTF* Darstellung $S(t, \omega)$ zusätzlich zu den aktiven Schwingungen einen zweistufigen Reaktionsmechanismus innerhalb von 4ps. Das hoch reaktive $DPMF_4^+$ wird zunächst innerhalb von 700 fs durch Solvation stabilisiert, nachfolgend erfolgt die Ausbildung der kovalenten Bindung auf einer ps Zeitskala.

Zeitaufgelöstes UV-VIS Spektrum $S_{UV-VIS}(t, \lambda)$

Die markante Observable der behandelten Bindungsbildung zwischen Elektrophil und Nukleophil ist die Absorption von intermediären Benzhydryl Kationen, welche durch Pump-Probe Experimente (UV-Pump, VIS oder Weisslicht Probe) erfasst werden kann [30, 37, 39, 285]. Das Probe Signal bildet hierbei das intermediäre Kation ab und sollte in der Lage sein den graduellen Übergang von S_N1 zu S_N2 Reaktionsmechanismen [250] darzustellen. Das hier dargestellte Modell beginnt bereits nach dem photolytischen Bindungsbruch, deshalb ist die Analyse auf den ultraschnellen Mechanismus eines S_N1 Reaktionsmechanismus beschränkt. Es kann jedoch eine Antwort auf die Frage gegeben werden, ob und auf welcher Zeitskala die Stabilisierung eines gebildeten Kations möglich ist.

Das zeitaufgelöste UV-VIS Spektrum $S_{UV-VIS}(t, \lambda)$ kann aus den on-the-fly MD Ergebnissen berechnet werden und erlaubt den direkten Vergleich zum Experiment. Dazu wird aus jeder individuellen Trajektorie i aus einer Gesamtzahl von n Trajektorien zu Zeitschritten Δt_{sample} die aktuelle Geometrie extrahiert.⁵ Diese Geometrien werden zur Berechnung der Anregungsenergie $\lambda_0(i, t)$ und des zugehörigen Übergangsmoments $I(\lambda_0, i, t)$ auf TD-DFT [295–297] Niveau verwendet. Jeder elektronische Übergang wird anschließend durch eine Gaussförmige Linienbreite $\Delta\lambda (= 800 \text{ cm}^{-1})$ modelliert, welche die inhomogene Linienverbreiterung durch intermolekulare Stöße berücksichtigt. An dieser Stelle soll betont werden, dass die Linienbreite $\Delta\lambda$ der einzige empirische Parameter des Simulationsprotokolls ist. Alle anderen Größen sind aus *first principles* Berechnungen abgeleitet. Die erhaltenen Absorptionsspektren zum Zeitpunkt t werden über alle n Trajektorien gemittelt. Das endgültige zeitaufgelöste Spektrum $S_{UV-VIS}(t, \lambda)$ kann ausgedrückt werden durch

$$S_{UV-VIS}(t, \lambda) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{\lambda'=0}^{\lambda'_{max}} I(\lambda_0, i, t) \cdot G(\lambda', \lambda_0(i, t)) \cdot d\lambda' \quad (5.9)$$

mit $G(\lambda', \lambda_0(i, t)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta\lambda} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\lambda' - \lambda_0(i, t)}{\Delta\lambda}\right)^2\right)$

Gl. 5.9 erlaubt es die Zeitentwicklung der elektronischen Absorption des Benzhydryl Kations in einem Ensemble jenseits des Gleichgewichts und direkt nach der photolytischen Bindungsspaltung zu verfolgen.

Das vorhergesagte zeitaufgelöste UV-VIS Spektrum $S_{UV-VIS}(t, \lambda)$ (Gl. 5.9) des mikrosolvatisierten $DPMF_4^+$ ist in Abb. 5.13 (a) zusammen mit ausgewählten Zeitschnitt-

⁵Es wird ein Zeitintervall $\Delta t_{sample} = 100 \text{ fs}$ verwendet.

ten des Signals in Abb. 5.13 (b) dargestellt. Zu frühen Zeitpunkten ist bereits eine breite, aber schwache Bande vorhanden ($t=100$ fs, 370 - 460 nm, siehe Abb. 5.13). Innerhalb von 600 fs engt sich die Bande ein und gewinnt an Intensität, zum Zeitpunkt $t = 700$ fs erreicht die Kationenbande ihre maximale Intensität (siehe Zeitschnitt 4 in Abb. 5.13). Der Anstieg der Signalintensität korreliert mit den intra- und intermolekularen Relaxationsprozessen, welche zur Ausbildung eines planaren und stabilisierten Kations führen (siehe hierzu den vorhergehenden Abschnitt 5.2.1). Der Anstieg des beobachtbaren Kationen-Signals wird somit durch die Reorganisation des Lösungsmittels und die Relaxation des Solutes kontrolliert, welche das anfänglich, durch den Bindungsbruch, heisse Kation stabilisieren. Es zeigt sich, dass die Stabilisierung 700 fs benötigt, was länger ist als der photogetriggerte Bindungsbruch. Letzterer erfolgt auf einer Zeitskala von 200 fs (siehe Abschnitt 5.1)[172]. Zusätzlich wird im simulierten Spektrum eine Blauverschiebung der Absorptionsbande von 20 nm durch die Solvataion beobachtet ($t=100$ fs: $\lambda_{edge} = 460$ nm; $t=1300$ fs: $\lambda_{edge} = 440$ nm).

Tabelle 5.2 gibt einen Vergleich der berechneten und experimentellen Absorptionsspektren des mikrosolvatisierten $DPMF_4^+$ -Kations. Bereits in den Gas-Phasen Berechnungen zu $DPMF_4^+$ wird eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Anregungsenergien gefunden. Wird das Lösungsmittel als ein elektrostatisches Kontinuum

Tabelle 5.2: Berechnete Anregungsenergien von $DPMF_4^+$ in Gasphase und des mikrosolvatisierten $DPMF_4^+$ (MS1 and MS2) zum Zeitpunkt $t = 700$ fs.

method	λ_{max} [nm]	Osc. strength [a.u.]
<i>TDDFT-BLYP</i>	433.3	0.53
<i>TDDFT-BLYP - COSMO</i>	416.9	0.57
<i>TDDFT-BLYB</i>		
MS1: (8MeOH)	426	0.19
MS2: (9MeOH)	424	0.23
Exp.	433 [258]	

berücksichtigt (DFT-BLYP-COSMO) [298], wird die Anregungsenergie um 16.4 nm blauverschoben. Dieser Effekt resultiert wahrscheinlich aus einer besseren Stabilisierung des elektronischen Grundzustands (vergleiche Tabelle 5.2, erste und zweite Zeile), die Anregungen sind durch $\pi - \pi^*$ Übergänge charakterisiert. Das berechnete Spektrum der mikrosolvatisierten MS (Tabelle 5.2, dritte und vierte Zeile) stellt das maximale Signal zum Zeitpunkt $t = 700$ fs dar. Die Absorptionswellenlänge zeigt hierbei eine exzellente Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ($\lambda_{max,Exp} = 433$ nm vs. $\lambda_{max,Theo} = 426$ nm).

Nach 700 fs nimmt das Kationensignal durch die Ausbildung der kovalenten Bindung mit Lösungsmittelmolekülen ab. Das Auftauchen einer neuen Absorption im Bereich $\lambda \approx 270$ nm wird der Bildung des Etherproduktes zugeordnet [35]. Die mittlere Lebensdauer der $DPMF_4^+$ -Kationen ist in der Größenordnung von 1.2 ps.

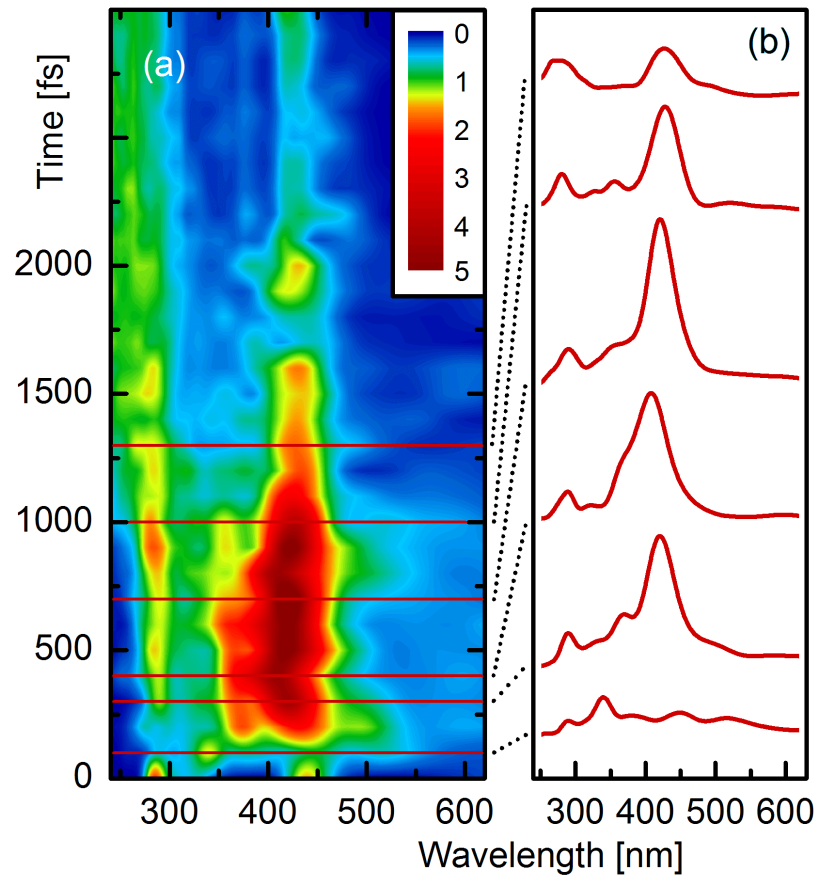


Abbildung 5.13: Berechnetes transientes Signal (Oszillatorstärke) des mikrosolvatisierten $DPMF_4^+$ -Kations. a) berechnetes zeitaufgelöstes UV-VIS Spektrum $S_{UV-VIS}(t, \lambda)$. b) Zeitschnitte des Signals zu den als rote Linien markierten Zeitpunkten in der linken Abbildung. Die Oszillatorstärke ist in atomaren Einheiten $\cdot 10^{-1}$ [a.u. $\cdot 10^{-1}$] angegeben.

Zusammenfassung

Das hochreaktive Kation $DPMF_4^+$ kann durch Photolyse erzeugt werden [30, 38, 172, 244]. Nachfolgend kann in nukleophilen Lösungsmitteln wie MeOH die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen Elektrophil und Nucleophil erfolgen, wobei die gesamte chemische Reaktion jenseits des Diffusionslimits abläuft [39]. Beide Teilprozesse dieser lichtinduzierten S_N1 -Reaktion wurden in der vorliegenden Arbeit untersucht.

In Abschnitt 5.1 wird der Primärprozess des Bindungsbruches auf einer mikroskopischen Skala unter Verwendung von quantenchemischen und quantendynamischen Methoden am Precursor-Molekül Diphenylmethylchlorid (DPMCl) untersucht. Um Einblick in das Zusammenspiel der konkurrierenden Reaktionskanäle der Homolyse und Heterolyse zu erhalten, werden ab initio Berechnungen des Grundzustands sowie der elektronisch angeregten Zustände durchgeführt (Gas-Phase). Die Wechselwirkung verschiedener elektronischer Zustände führt zu einem initialen Ladungstransfer zwischen dem π -System der Phenylringe und der σ -Bindung der Abgangsgruppe. Dieser Ladungstransfer ist unerlässlich für den ultraschnellen, ionischen Bindungsbruch und wird durch eine Analyse der beteiligten Orbitale erklärt. Die Beteiligung der freien Elektronen-Paare der Cl-Abgangsgruppe ($n_{p_{x,z}}$) am Ladungstransfer-Prozess macht den homolytischen Bindungsbruch als alternativ auftretenden Reaktionskanal zugänglich. Das beobachtete Verhältnis der gebildeten Radikal- bzw. Ionen-Fragmente [30, 38] kann also der Beteiligung verschiedener elektronischer Zustände schon in der FC-Region zugeordnet werden. Darüber hinaus kann die parallele Bildung von ionischen und radikalischen Fragmenten der Existenz von konischen Durchschneidungen zugeordnet werden, welche in der vorliegenden Arbeit charakterisiert werden.

Quantendynamische Simulationen legen den Schluß nahe, dass Ionenpaare, trotz ihrer höheren potentiellen Energie, das Hauptprodukt des direkten ionischen Bindungsbruches darstellen. Die konischen Durchschneidungen werden im initialen Dissoziationsprozess nicht erreicht, so dass der ionische Produktkanal bevölkert bleibt. Als geschwindigkeits-bestimmender Schritt des Bindungsbruches wird eine kleine Barriere im angeregten Zustand identifiziert, welche den gebundenen, optisch zugänglichen $\pi - \pi^*$ Zustand mit dem dissoziativen Bereich der Potentialfläche verbindet, und in den dynamischen Simulationen nach 110 fs passiert wird. Die Beobachtung dieser geringfügigen Verzögerung im Dissoziationsprozess stellt eine Herausforderung an Pump-Probe Experimente mit höchster Zeitauflösung dar.

Durch den ultraschnellen, lichtinduzierten Bindungsbruch dient die transiente Absorption des intermediären Benzhydryl Kations als Sonde um zwischen S_N1 und S_N2 Reaktionsmechanismen zu unterscheiden [250]. In dieser Arbeit (Abschnitt 5.2) wird eine Verbindung zwischen der mikroskopischen Reaktionsdynamik und dem beobachtbaren UV-VIS Signal der Solvolyse-Reaktion von Benzhydryl Kationen hergestellt. Hierfür wurde das zeitaufgelöste UV-VIS Signal $S_{UV-VIS}(t, \lambda)$ aus on-the-fly MD Simulationen berechnet, welche die verschiedenen Prozesse der intramolekularen Relaxation, die Librationsbewegung von Lösungsmittelmolekülen, die Ausbildung von kovalenten Bindungen und nachfolgende Protonentransfer-Reaktionen beinhalten. Das

Lösungsmittel wird in einem Mikrosolvatations-Ansatz simuliert, welcher durch die Solvatations-Korrelationsfunktion $C_{Solv}(t)$ verifiziert wird. Die ermittelte, charakteristische libronische Solvationszeit weist gute Übereinstimmung zu Literaturdaten der initialen Solvatation auf [180, 181, 183] und wird durch aktuelle *peak-shift* Messungen der Benzhydryl-Kationen Absorption überprüft.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass die bimolekulare Reaktion des $DPMF_4^+$ Kations mit MeOH innerhalb von 4 ps abgeschlossen ist, eine Zeitskala weit jenseits des Diffusionslimits. Die Auswahl bestimmter Trajektorien erlaubt die mikroskopische Interpretation der Solvolyse-Reaktion und zeigt eine Zeitskala von 300 fs der intramolekularen Solute-Relaxation. Die Dynamik des Ensembles sowie die gesamte Reaktionsdauer werden durch die Solvatations-Korrelationsfunktion $C_{Solv}(t)$, die *joint time frequency* (JTF) Darstellung $S(t, \lambda)$ der Geschwindigkeits-Korrelationsfunktion $C_v(t)$, sowie das zeitaufgelöste UV-VIS Signal $S_{UV-VIS}(t, \lambda)$ erfasst. Alle weisen einen zweistufigen Reaktionsmechanismus auf.

Während der ersten hundert Femtosekunden erfolgt die interne Relaxation des hochreaktiven $DPMF_4^+$, dieses wird weiter durch Solvatation stabilisiert, was zur Ausbildung eines equilibrierten Benzhydryl Kations mit seiner bekannten spektroskopischen Signatur führt. Anschließend führt die Bildung der neuen kovalenten Bindung zwischen Elektrophil und Nukleophil zur Erzeugung des Etherproduktes, was die Lebenszeit des Kations auf $\tau = 1.2$ ps begrenzt. Aus den Rechnungen zeigen sich keine Anzeichen für einen S_N2 -artigen Mechanismus. Die makroskopische Observable $S_{UV-VIS}(t, \lambda)$ bildet die Entstehung und den Abfall des transienten Kationensignals ab. Der verzögerte Anstieg, im Vergleich zur intramolekularen Relaxationszeit, zeigt, dass die Solvatation das nachweisbare Kationensignal kontrolliert.

Die Messung der transienten Absorption (vergleiche Abb. 5.14) weist einen Anstieg der Signalintensität der gesamten Kationenbande mit einer effektiven Zeitkonstante von 200 fs auf. Zusätzlich wird eine Verzögerung von 150 fs gefunden, die vorläufig mit molekularen Deformationen korreliert werden kann, wie sie zur Initiierung des Bindungsbruchs nötig sind (siehe oben). In den Berechnungen wird angenommen, dass der Bindungsbruch zum Zeitnullpunkt $t = 0$ fs abgeschlossen ist, das naszierende, mikrosolvatisierte Benzhydryl Kation befindet sich jedoch noch immer in seiner Gleichgewichtsgeometrie des Precursor-Systems. Die Kationenpopulation beginnt dann mit einer initialen Verzögerung durch die statistische Reaktion mit benachbarten Methanol-Molekülen abzufallen (siehe schwarze Linie in Abb. 5.14). Zur selben Zeit steigt das vorhergesagte optische Signal nur langsam durch die im Detail beschriebene Solvatation und Planarisierung an (rote Linie am Absorptionsmaximum bzw. blaue Linie für das integrierte Signal in Abb. 5.14). Es kann zufällig sein, aber die Verzögerung sowie der beobachtete Anstieg des Signals stimmen in Theorie und Experiment überein.

Diese Befunde legen die Vermutung nahe, dass die beobachtete Verzögerung des optischen Signals relativ zur Population eine generelle Erscheinung von praktisch barrierelosen chemischen Transformationen ist. Die Änderung der elektronischen Konfiguration, also im speziellen Fall der Bindungsbruch, erfolgt schneller als die geometrische Relaxation der sperrigen molekularen Bestandteile und die Relaxation des Lösungsmit-

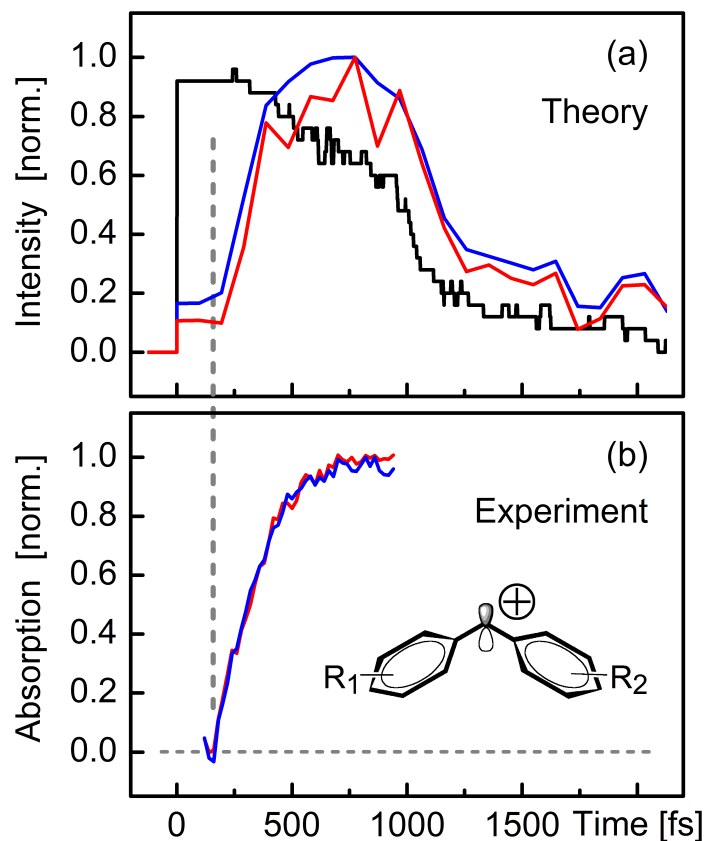


Abbildung 5.14: a) Berechneter Abfall der $DPMF_4^+$ -Kationen Population (schwarze Linie), sowie des zugehörigen Signals der transienten Absorption $S_{UV-VIS}(t)$, ausgewertet am Bandenmaximum (426 nm, rote Linie) und durch Integration über die gesamte Bande (blaue Linie). b) gemessene, normiert transiente Absorption des $DPMF^+$ -Kations in Methanol während der ersten Pikosekunde. Das Signal am Maximum der Bande (431 nm, rote Linie) steigt ähnlich wie das integrierte Signal der gesamten Bande (blaue Linie) an. Das kohärente Artefakt zum Zeitnullpunkt wurde weg gelassen.

tels. Die optische Übergangsstärke, auf welcher die Identifikation der Produkte beruht, hängt jedoch entscheidend von der Geometrie ab. Da spektroskopische Signaturen von transienten Spezies in der Regel für relaxierte Strukturen berichtet werden, können diese nur begrenzt zur Interpretation von experimentellen Beobachtungen zu sehr frühen Zeitpunkten verwendet werden. Als Konsequenz könnte die beobachtete Zeitkonstante der Kationenerzeugung nicht die eigentliche Erzeugung der Spezies widerspiegeln.

Resümee und Ausblick

Das in Teil I entwickelte Modell der Ladungsseparation in bakteriellen Reaktionszentren (RC) erlaubt es, durch mehrdimensionale evolutionäre Optimierung die Grundvoraussetzungen für höchste Quantenausbeute Φ abzuleiten. Hierbei konnte gezeigt werden, dass natürliche photosynthetische Reaktionszentren auf eine hohe Quantenausbeute Φ , jedoch nicht auf optimale Energiekonversions-Effizienz optimiert sind. Ausgehend von der optimalen Realisierung der ET-Kaskade unter den Rahmenbedingungen biologischer Systeme, welche die experimentell gefundenen Lebensdauern mit hoher Präzision widerspiegelt, können Designkriterien für die initialen Reaktionsschritte in einer artifiziellen photochemischen Energiewandlungseinheit entwickelt werden. Diese agiert als *front-end* einer chemischen Solarzelle und muss bei höchster Energiekonversions-Effizienz operieren. Unter realisierbaren chemischen Rahmenbedingungen wurden die folgenden Anforderungen identifiziert: Die gesamte reaktive Einheit (*reactive unit* = RU) muss aus einer Kette von mindestens fünf Redox-Zentren bestehen, deren primäre Elektronen-Träger in naher räumlicher Umgebung (unter 5 \AA) mit sorgfältig ausbalancierten freien Energiedifferenzen ΔG_{ij} angeordnet sein sollten. Als ideal erweist sich ein nahezu isoenergetischer erster ET Schritt, gefolgt von einem schnelleren zweiten Schritt mit kürzerem Tunnelabstand. Die Simulationen legen nahe, dass insbesondere diese initialen ET Schritte eine angepasste dielektrische Umgebung benötigen um geringe Reorganisationsenergien zu gewährleisten. Die Lebensdauer des angeregten primären Elektronendonors muss für effizienten Elektronentransfer mit geringen Verlusten konstruiert sein ($\gamma_{P^*} < 1/500 \text{ ps}$), eine Anforderung die z.B. durch Phtalocyanine erfüllt wird.

Die gesamte artifizielle photochemische Einheit (*photochemical unit* = PU) besteht aus der reaktiven Einheit RU , welche gemäß dem Prinzip des *detailed balance* an einen Energiespeicher-Zustand (*energy storage state* = ESS) gekoppelt ist. In *multi-objective* Optimierungen muss dann die thermische Wiederbesetzung von intermediären Radikalpaar Zuständen, neben der direkten Ladungsrekombination minimiert werden. Die optimierte PU nutzt das Sonnen-Emissionsspektrum durch eine idealisierte Lichtsammel-Antenne und besitzt eine optimale Gap-Energy $\Delta G_{hv} = 1.45\text{-}1.64 \text{ eV}$. Für optimierte Systeme stellt die Lebensdauer des angeregten primären Elektronendonors den dominanten Verlustkanal dar, das System weist somit ähnliche Eigenschaften wie Halbleiterbasierte Solarzellen auf. Die nutzbare Spannung U kann $1.07\text{-}1.19 \text{ V}$ bei einer Gesamtquantenausbeute $\Phi_{PU} = 92\text{-}95 \%$ erreichen. Optimierte PU besitzen das Potential, die Sonnenenergie direkt in energiereichen Verbindungen zu speichern. Dieser Ansatz der photochemischen Energiekonversion durch optimierte Reaktionszentren ermöglicht es, Energiekonversions-Effizienzen η im Bereich von $21.7\text{-}26.8 \%$ zu erreichen, ein ver-

gleichbarer Wert, wie er in idealisierten Halbleiter-basierten *single-junction* Solarzellen möglich ist. Die hier präsentierten Simulationen sollen einen Entwurf für zukünftige artifizielle Systeme darstellen und die zielgerichtete Verbesserung bestehender experimenteller Ansätze [56, 113, 114] ermöglichen. Weiterführende Modell-Entwicklungen sollten die exzitonische Anregung in Lichtsammelkomplexen und deren möglichst effizienten Energietransfer zum Reaktionszentrum umfassen. Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Initialprozesse in bakterieller und pflanzlicher Photosynthese können auf Grundlage des abgeleiteten Modell-RC untersucht werden. Die limitierenden Faktoren der Energiekonversions-Effizienz in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen (Grätzel-Zellen) und *bulk-hetero junctions* müssen die Ladungsseparation an Grenzflächen sowie Exzitonen-Diffusion und Ladungstransport berücksichtigen. Somit ergeben sich vielfältige Erweiterungsmöglichkeiten des in dieser Arbeit entwickelten Modells aus Elektronentransfer-Theorie und evolutionärer Optimierung.

In Teil II dieser Arbeit wird der Einfluss der unmittelbaren Umgebung auf ultraschnelle Photoreaktionen untersucht. Hierbei werden an zwei unterschiedlichen Beispielen Methoden entwickelt um die prototypischen intra- und intermolekularen Umgebungen in on-the-fly moleküldynamischen Simulationen zu berücksichtigen und deren Einfluss auf den Mechanismus der Gesamtreaktion zu untersuchen. Als exemplarische Photoreaktion, welche die unmittelbare intramolekulare Umgebung berücksichtigt dient die UV-A/B-induzierte Dewar-Valenz-Isomerisierung im T(6-4)^CT Dinukleotid. In Kapitel 4 werden Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Deaktivierung des elektronisch angeregten Valenzzustands im Monomer 5M2P und im Dinukleotid T(6-4)^CT untersucht. Es zeigt sich, dass ein Wechsel des Reaktionsmechanismus von einer photophysikalischen Deaktivierung im 5M2P zu einer photochemischen Dewar-Valenz-Isomerisierung im T(6-4)^CT durch die begrenzende Umgebung der Zucker-Formacetal-Verbrückung erfolgt. Diese Mikroumgebung verhindert die freie Beweglichkeit von Brückenatomen und somit eine partielle $sp^2 \rightarrow sp^3$ Rehybridisierung. Erst dies ermöglicht die elektrozyklische Valenz-Isomerisierung zum mutagenen T(Dew)^CT.

Dieser reaktivitäts-kontrollierende Effekt der Zucker-Formacetal-Verbrückung wurde durch on-the-fly dynamische Simulationen eingehend überprüft. Hierbei wurde gezeigt, dass zur Relaxation in den Grundzustand S_0 ein $\pi - \pi^*$ bzw. $n_O - \pi^* \rightarrow n_N - \pi^*$ Populationstransfer den limitierenden Faktor der Deaktivierung darstellt. Die $sp^2 \rightarrow sp^3$ -Rehybridisierungen von Brückenatomen sind prinzipiell auch im Dinukleotid möglich, stellen jedoch ein statistisch äußerst seltenes Ereignis dar. Der biradikalische $\text{CoIn}^{T(6-4)^C T}(S_0/S_1)$ wird hingegen häufig erreicht und erlaubt die Dewar-Valenz-Isomerisierung zum T(Dew)^CT direkt aus dem elektronisch angeregten Singulett-Zustand. Durch simulierte IR-Differenzspektren wurde eine eindeutige Dewar-Markerbande ($\omega = 1780 \text{ cm}^{-1}$) identifiziert, welche es erlaubt die Photoreaktion experimentell zu verfolgen. Die Genauigkeit der Simulationen stellt zusätzlich eine Möglichkeit dar den Einfluss der intermolekularen Umgebung (z.B. H-Brücken) zu quantifizieren.

Der vorhergesagte photochemische Reaktionsmechanismus konnte durch Experimente in den Arbeitsgruppen von Prof. Carell und Prof. Zinth bestätigt werden. Die

Verwendung Zucker-Silyl-verbrückter T(6-4)^{Si}T-Dinukleotide erlaubt deren selektive Spaltung und Veränderung der intramolekularen Mikroumgebung. Die gespaltenen Verbindungen weisen keine Ringspannung und somit eine höhere Flexibilität auf, dies ermöglicht eine barrierelose Rehybridisierung, in Belichtungsexperimenten wurde folglich keine Dewar-Valenz-Isomerisierung beobachtet. Zusätzlich konnte die photochemische Dewar-Valenz-Isomerisierung in Echtzeit durch eine C=O Dewar-Markerbande bei $\omega = 1780 \text{ cm}^{-1}$ verfolgt werden. Das dargestellte IR-Nachweisverfahren erlaubt eine selektive Strukturzuordnung des gebildeten T(Dew)^CT, sowie einer Zeitkonstante $\tau_{Dewar} = 150 \text{ ps}$ der Dewar-Valenz Isomerisierung durch modernste UV-Pump IR-Probe Experimente zuzuweisen.

Die intermolekulare Umgebung spielt in der photogetriggerten S_N1 Solvolysereaktion von Benzhydryl Kationen eine entscheidende Rolle und wurde in Kapitel 5 untersucht. Diese Reaktion kann in die Teilprozesse des photolytischen Bindungsbruches sowie der nachfolgenden Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen Elektrophil und nukleophilen Methanol (MeOH) unterteilt werden, wobei die gesamte chemische Reaktion jenseits des Diffusionslimits abläuft [39]. Der Fokus dieser Arbeit liegt hierbei auf dem intramolekularen Dissoziationsmechanismus von Diphenylmethylchlorid (DPMCl), welcher die konkurrierenden Produktkanäle der Homolyse und Heterolyse beinhaltet sowie der spektralen Signatur des naszierenden Benzhydryl Kations in direktem Kontakt mit einer ersten Lösungsmittelschicht.

Auf Basis von ab initio Berechnungen des Grundzustands sowie der elektronisch angeregten Zustände wurden die relevanten Konfigurationswechsel zwischen dem π -System der Phenylringe und der σ -Bindung der Abgangsgruppe identifiziert, welche unerlässlich für den ultraschnellen, ionischen Bindungsbruch sind. Die Beteiligung der freien Elektronen-Paare der Cl-Abgangsgruppe ($n_{p_x, z}$) macht den homolytischen Bindungsbruch als parallel auftretenden Reaktionskanal in der FC-Region zugänglich. Das beobachtete Verhältnis der gebildeten Radikal- bzw. Ionen-Fragmente [30, 38] kann also zum einen aus der Kreuzung elektronischer Zustände im FC-Bereich erklärt werden. Darüber hinaus kann die Bildung von ionischen und radikalischen Fragmenten der Existenz von konischen Durchschneidungen während des Dissoziationsprozesses zugeordnet werden. Diese werden in der vorliegenden Arbeit erstmals charakterisiert. Quantendynamische Simulationen legen den Schluß nahe, dass Ionenpaare, trotz ihrer höheren potentiellen Energie, in einem adiabatischen Dissoziationsmechanismus direkt gebildet werden, da ein effektiver Transfer durch die konische Durchschneidung in der Initialdynamik nicht erreicht wird. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt des Bindungsbruchs wird der Übergang vom gebundenen, optisch zugänglichen $\pi - \pi^*$ Zustand in den dissoziativen Bereich der Potentialfläche identifiziert, welcher in den dynamischen Simulationen eine Zeitverzögerung von 110 fs verursacht. Die Beobachtung dieser Verzögerung im Dissoziationsprozess stellt eine Herausforderung an Pump-Probe Experiment mit höchster Zeitauflösung dar.

Durch den ultraschnellen, lichtinduzierten Bindungsbruch erlaubt die transiente Absorption des intermediären Benzhydryl Kations ultraschnelle, subdiffusive Solvolysereaktionen in Echtzeit zu verfolgen. In dieser Arbeit (Abschnitt 5.2) konnte eine Verbin-

dung zwischen der mikroskopischen Reaktionsdynamik und dem beobachtbaren UV-VIS Signal der Benzhydryl Kationen hergestellt werden, indem das zeitaufgelöste Spektrum $S_{UV-VIS}(t, \lambda)$ direkt aus on-the-fly MD Simulationen berechnet wurde. Hierbei wurde gezeigt, dass sowohl die intramolekulare Relaxation, als auch die Librationsbewegung von Lösungsmittelmolekülen entscheidend zur Signal-Intensität beitragen. Die berechnete Solvatations-Korrelationsfunktion $C_{Solv}(t)$ erlaubt es, die Genauigkeit des verwendeten Mikrosolvatations-Ansatzes zu verifizieren und die Zeitskala für intra- und intermolekulare Dynamik festzulegen. Hierbei zeigt sich, dass die rein intramolekulare Betrachtung des initialen Bindungsbruches in erster Näherung in MeOH gerechtfertigt ist, da das Lösungsmittel erst mit einer Zeitverzögerung von ≈ 200 fs (FWHM = 296 fs), und somit langsamer als der Dissoziationsprozess, auf die gebildete Ladungsverteilung reagiert.

Die bimolekulare Reaktion von $DPMF_4^+$ Kationen mit MeOH erfolgt innerhalb von 4 ps und verursacht durch die Ausbildung der kovalenten Bindung die Abnahme der Signal-Intensität. Der Bindungsbildung liegt ein zweistufiger Mechanismus zu Grunde, welcher es erlaubt die Zeitskala der Stabilisierung des Benzhydryl-Kations von der des nukleophilen Angriffs zu separieren. Erst dies erlaubt die spektroskopische Beobachtung der Solvolysereaktion in Echtzeit. Der verzögerte Anstieg, im Vergleich zur Zeitskala des Bindungsbruchs, zeigt, dass Solvatation und Relaxation das nachweisbare Kationensignal kontrollieren. Hierbei wird eine nahezu quantitative Übereinstimmung zu neuesten, in der Arbeitsgruppe von Prof. Riedle realisierten Experimenten zum Signal-Anstieg erzielt. Daraus lässt sich schließen, dass die Intensität des optischen Signals durch die geometrische Relaxation der sperrigen molekularen Bestandteile und die Relaxation des Lösungsmittels kontrolliert wird. Als Konsequenz kann das beobachtete Zeitverhalten nicht mit der initialen Kationenerzeugung korreliert werden, eine Tatsache die in der Auswertung und Interpretation der experimentellen Beobachtungen berücksichtigt werden muss.

Als abschließender Vergleich der beiden exemplarischen Photoreaktionen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden. Die Dewar-Valenz-Isomerisierung stellt eine Reaktion dar, welche durch die intramolekulare Mikroumgebung kontrolliert wird und aus dem Valenzzustand erst im Dinukleotid ermöglicht wird. Die inter-molekulare Umgebung des Lösungsmittels D_2O scheint nur eine untergeordnete Rolle zu spielen, der reaktive Teil des Moleküls wird im Dinukleotid abgeschirmt. Insbesondere der Vergleich der simulierten und experimentellen Differenzspektren weist in der Region der reaktiven C=O-Bande eine nahezu quantitative Übereinstimmung auf. Differenzierter stellt sich die Situation in der photogetriggerten S_N1 Solvolysereaktion von Benzhydryl Kationen dar. Während der Initialmechanismus des Bindungsbruches in Precursor-Molekülen schon auf intramolekularer Ebene durch die relevanten Zustandswechsel erklärt werden kann, weist das Absorptionssignal des intermediären Kations eine starke Abhängigkeit von der Solvatations-Stabilisierung auf. Erst die explizite Berücksichtigung von Lösungsmittelmolekülen erlaubt es die Zeitentwicklung der Benzhydryl Kationen zu simulieren und die nachfolgende chemische Reaktion auf der Femto- bis Pikosekunden Zeitskala zu beschreiben.

Zukünftige Arbeiten sollten sich der dynamischen Solventstabilisierung der initial gebildeten ionischen Fragmente widmen, welche für schnelle Lösungsmittel, wie z.B. Acetonitril, auf einer ähnlichen Zeitskala wie der Initialprozess des Bindungsbruchs abläuft. Auch die zusätzliche Berücksichtigung nachfolgender ET Prozesse zwischen Radikalpaaren und Ionenpaaren, welche die thermodynamische Ausbeute auf der ns-Zeitskala definieren, können in einem gekoppelten Diffusions- und ET-Modell beschrieben werden. ET-Reaktionen stellen auch einen Schlüssel zum Verständnis der Radikal-Anionischen Dewar-Schaden-Reversion dar, deren Enzym-unterstützter Mechanismus [206] bis jetzt unbekannt ist. Darüberhinaus kann die in dieser Arbeit dargelegte ONI-OM on-the-fly Dynamik die Grundlage bilden die Dewar-Valenz-Isomerisierung eingebettet im DNA-Doppelstrangs durch *multi-layer* Methoden (z.B. QM:QM:MM) zu beschreiben.

Anhang

A Anhang zum Kapitel: Optimaler Elektronentransfer in solaren Energiewandlungssystemen

Parameter der Evolutionären Algorithmen

Tabelle A.1: Parameter der Evolutionären Algorithmen (EA)

EA parameters	(μ, λ) -CMA-ES	NSGA-II
no. of individuals λ	8	10000
reproducing ind. μ	4	10000
no. of generations	$\Delta\Phi < 1 \cdot 10^{-12}$	500
mutation probability	-	0.01
crossover probability	-	0.9
no. of restarts	4	-
increase of pop. size	3	-
time [s]	10^{-3}	1

Einfluss des letzten Ladungsseparations-Schrittes τ_{34} auf die Quantenausbeute der ET Kaskade:

Um den Einfluss des letzten (dritten) Schrittes auf die ET Kaskade zu untersuchen, wird eine *multi-objective* Optimierung (NSGA-II [72], Parameter-Regime: *Rb. shaerooides*, siehe Tabelle 2.1) durchgeführt, die Resultierende 2D-Pareto-Front ist in Abbildung A.1 dargestellt. Die Simulationen zeigen, dass Quantenausbeuten $\Phi > 94.5\%$ unter den experimentellen Bedingungen aufrecht erhalten werden können, die Pareto-Front weist nur eine geringe Abhängigkeit von der ET Lebensdauer τ_{34} auf (sogar für Lebenszeiten $\tau_{34} = 1$ ns sind Quantenausbeuten $\Phi > 93\%$ möglich). Die im Modell gezeigte moderate Abhängigkeit wurde experimentell ebenfalls durch gezielte Mutation der Quinone Q_A und somit der Variation der Triebkraft ΔG_{34} , gezeigt [87]. Eine vergleichbare Situation besteht, wenn τ_{40} als zusätzliches Objective eingeführt wird (Abb. A.1, unten). Die kurze Lebensdauer des Ladungsseparierten Zustandes $\tau_{40} = 35.3 \mu\text{s}$ entspricht der optimalen Lösung, ermittelt durch CMA-ES Optimierungen. Diese Lebensdauer τ_{40} kann auf Kosten der Quantenausbeuten $\Delta\Phi < 2\%$ auf mehrere ms verlängert werden. Entscheidend für eine optimierte ET Kaskade ist somit optimale Ladungsseparation in der ersten beiden ET Schritten ($P^* B_A H_A \rightarrow P^+ B_A^- H_A \rightarrow P^+ B_A H_A^-$).

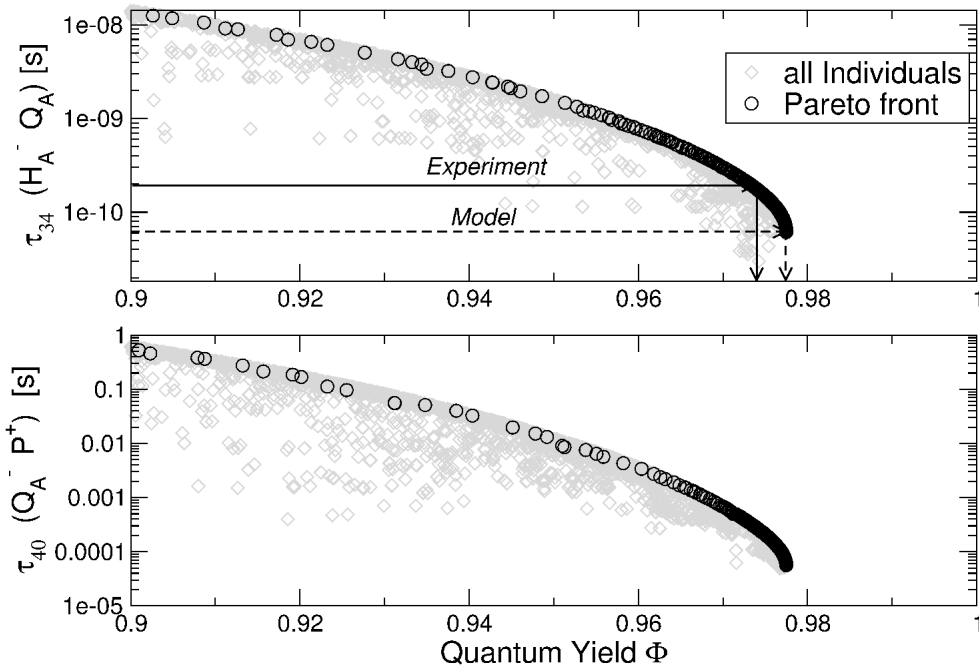


Abbildung A.1: Zusammenhang zwischen Elektronentransfer-Raten τ_{34} (oben), sowie Lebensdauer der ladungsseparierten Zustands τ_{40} (unten) und Quantenausbeute Φ im Parameter-Bereich von *Rb. sphaeroides*.

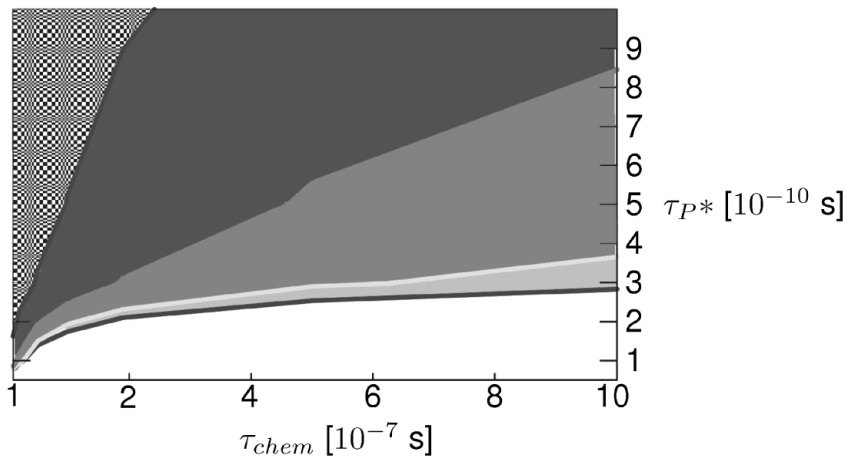


Abbildung A.2: Variation der *special pair* Lebensdauer τ_{P^*} und der Deaktivierungsrate $\gamma_{chem} = 1/\tau_{chem}$ im Parameter-Regime von *Rb. shaeroides*. Gezeigt sind Iso-Konturflächen der Quantenausbeute $\Phi > 93\%$ für verschiedene Dissipationsenergien ΔG_{RC} : hellgrau - $\Delta G_{RC} = 0.40$ eV, grau - $\Delta G_{RC} = 0.35$ eV, dunkelgrau - $\Delta G_{RC} = 0.30$ eV, schwarz-weiß - $\Delta G_{RC} = 0.25$ eV.

B Anhang zum Kapitel: 6-4-Photoschaden - Bildung des Dewar-Valenz-Isomers

Vergleich der Absorptionsspektren von T(6-4)^CT und 5M2P:

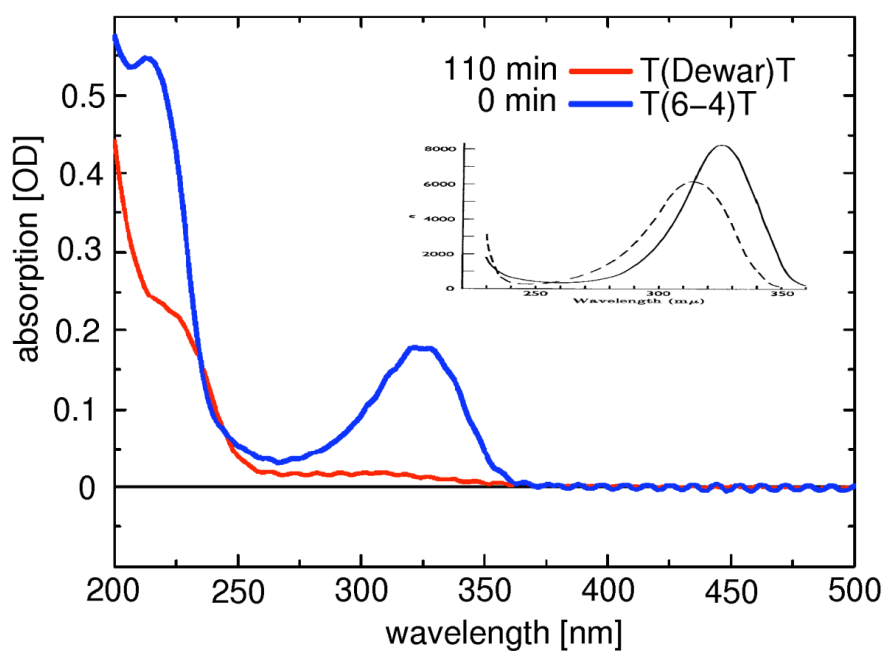


Abbildung B.1: Experimentelles UV-VIS Spektrum des T(6-4)^CT Dinukleotids [230]. Blau: vor Bestrahlung, rot: nach 110 Minuten Bestrahlzeit. Inlay: Absorptionsspektrum von 5-Methyl-2-Pyrimidinon (5M2P) in Wasser (schwarze Linie) sowie in 1M HCl (gestrichelte Linie), übernommen aus Ref. [219].

5M2P: Basissatzabhängigkeit der Anregungsenergie

Tabelle B.1: Vertikale Anregungsenergien (in [eV]) von 5M2P und T(6-4)^CT auf CASSCF und MRPT2 theoretischem Niveau (Basis - *aug-cc-pvdz*) sowie absoluter Energiewert des Grundzustands S₀ (in [a.u.]). Grundzustandsgeometrie - HF Minimum

electronic state	1 ¹ A'	1 ¹ A''	2 ¹ A'	2 ¹ A''	3 ¹ A'
Charakter	π	n _N - π*	π - π*	n _O - π*	π - π ^{2*}
Basis:					
<i>aug-cc-pvdz</i>					
CAS(4/3)					
<i>CASSCF</i>	-376.64274	4.93	5.80	-	10.62
<i>MS-MRPT2</i>	-377.86860	4.26	3.94	-	6.76
<i>MRPT2-rs2c</i>	-377.84610	3.65	3.35	-	7.45
<i>NEVPT2</i>	-377.86376	3.91	3.69	-	6.40
CAS(12/9)					
<i>5M2P</i>					
<i>CASSCF</i>	-376.71370	4.46	4.68	4.98	6.45
<i>MS-MRPT2</i>	-377.86242	4.28	4.16	4.95	6.44
<i>MRPT2-rs2c</i>	-377.84658	3.87	3.55	4.45	5.89
<i>NEVPT2</i>	-377.85599	4.41	3.82	5.07	6.67
<i>T(6-4)^CT</i>					
<i>CASSCF</i>	-1778.06336	4.50	5.63	4.81	6.66
<i>MS-MRPT2</i>	-1779.19855	3.78	4.28	4.93	-
<i>MRCISπ2</i> [19, 20, 216]	-377.01369	4.37	4.42	5.07	-
Exp. [218, 219]			3.85-4.09		

Charakterisierung der branching space Topographie im 5M2P und T(6-4)^CT Dinukleotid:

Die geringe beobachtete Quantenausbeute der Dewar-Valenz-Isomerisierung T(6-4)^CT → T(Dew)^CT von 5% kann durch die Topographie des *branching space* in unmittelbarer Umgebung der jeweiligen CoIn erklärt werden. Die *branching space* Topographie ist charakterisiert durch [299]

$$E_{1/2} = d_{\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2} \left[\sigma_{\mathbf{x}_1}x + \sigma_{\mathbf{x}_2}y \pm \left(\frac{1}{2}(x^2 + y^2) + \frac{\Delta_{\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2}}{2}(x^2 - y^2) \right)^{1/2} \right] \quad (\text{B.1})$$

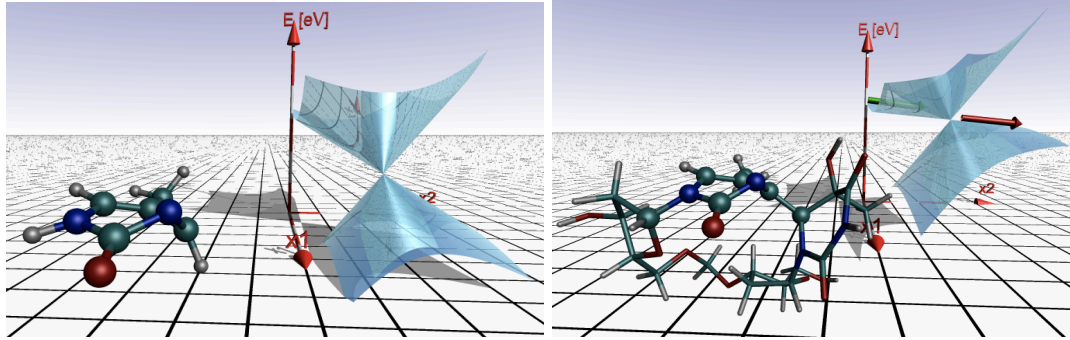


Abbildung B.2: Topologie des *branching space* im 5M2P (links) sowie im T(6-4)^CT Dinukleotid (rechts). Der relative Energienullpunkt ist die CoIn mit *out-of-plane*-Stellung von N_3 und C_6 . Für Details siehe Text.

mit den vier Parametern

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\mathbf{x}_1} &= \frac{(\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2) \cdot \mathbf{x}_1}{d_{\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2}} \\
 \sigma_{\mathbf{x}_2} &= \frac{(\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2) \cdot \mathbf{x}_2}{d_{\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2}} \\
 \Delta_{\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2} &= \frac{\mathbf{x}_1^2 - \mathbf{x}_2^2}{d_{\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2}^2} \\
 d_{\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2} &= (\mathbf{x}_1^2 + \mathbf{x}_2^2)^{1/2}
 \end{aligned} \tag{B.2}$$

und den ortho-normierten *gradient difference* und *derivative coupling* Vektoren \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 . Hierbei ist die Verkippung des Doppelkonus aus der Vertikalen durch σ_i gegeben, $\Delta_{\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2}$ beschreibt die Abweichung aus der zylindrischen Symmetrie und $d_{\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2}$ charakterisiert die Steigung des Konus.

Tabelle B.2: Topographische Parameter der S_0/S_1 konischen Durchschneidungen in 5M2P und im T(6-4)^CT Dinukleotid

Struktur	$\sigma_{\mathbf{x}_1}$	$\sigma_{\mathbf{x}_2}$	$\Delta_{\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2}$	$d_{\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2}$
5M2P	-0.121	-0.574	0.000	0.141
T(6-4) ^C T	-0.574	-0.915	-0.240	0.104

Die CoIn im Monomeren 5M2P kann als spitz (*peaked*) charakterisiert werden, wogegen im T(6-4)^CT Dinukleotid eine abgeschrägte (*sloped*) CoIn vorliegt (siehe Abb. B.2 und Tabelle B.2). Nur entlang des *derivative coupling* Vektors \mathbf{x}_2 erfolgt eine geometrische Auslenkung im Grundzustand zum T(Dew)^CT (Abb. B.2, rechts, roter Pfeil).

Tabelle B.3: Charakter der Singulett und Triplet Zustände am lokalisierten S_1 Minimum und berechnete Spin-Bahn Übergangsmomente ($|\text{SOCME}|^2$)

state	character	El-Sayed rules		$ \langle T_i L_{Sx,y,z} S_1 \rangle ^2$ [cm ⁻¹] ²	
		allowed	forbidden		
S_0	(π)	T_2	T_1	1024.6	895.0
S_1	(n_O, π^*)	T_1	T_2	1240.7	1180.7
S_2	(π, π^*)	T_2	T_1	388.0	348.1

Partielle Triplet Bildung im T(6-4)^CT Dinukleotid:

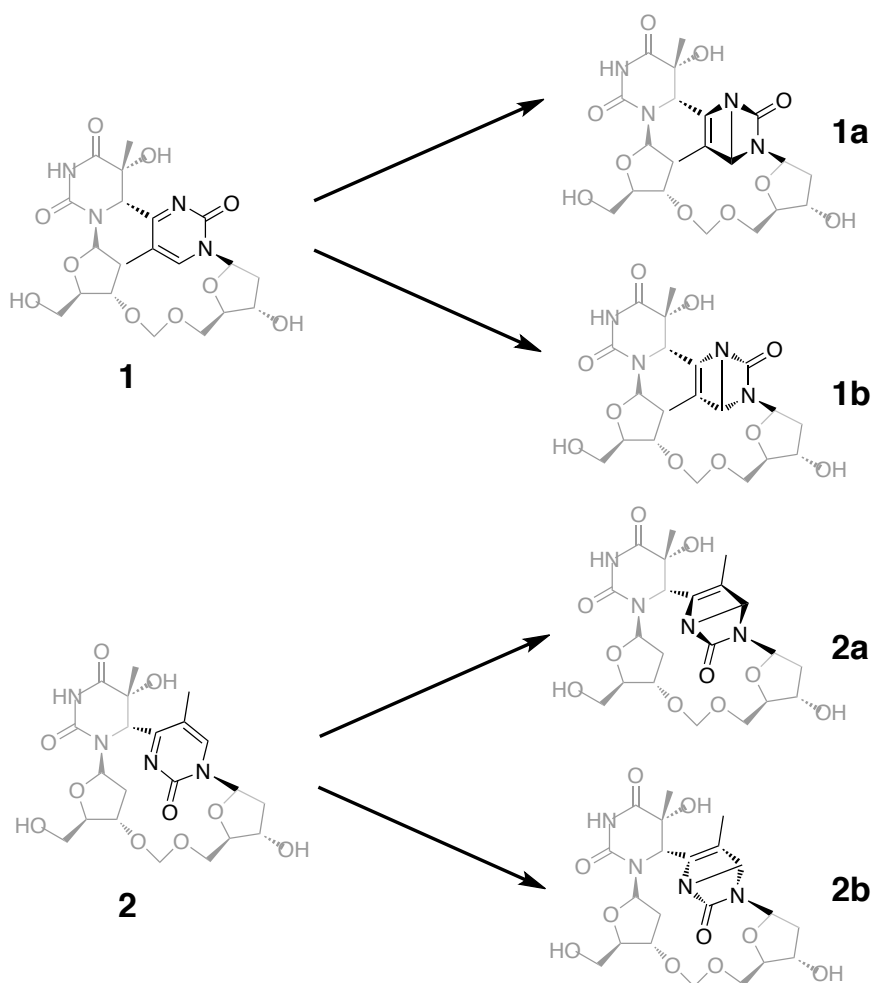
In unmittelbarer energetischer Nähe des S_1 - Minimums (siehe Abb. 4.5, roter Kreis) sind sowohl der T_1 Zustand, als auch der T_2 Zustand lokalisiert. Nach den El-Sayed Auswahlregeln [300] stellen sich als $^1(n, \pi^*) \leftrightarrow ^3(\pi, \pi^*)$, $^3(n, \pi^*) \leftrightarrow ^1(\pi, \pi^*)$ als erlaubte Übergänge dar. Somit wäre der $S_1^1(n_O, \pi^*) \leftrightarrow T_1^3(\pi, \pi^*)$ Übergang El-Sayed erlaubt. Die explizite Berechnung der Spin-Bahn-Kopplungselemente (SOCME = $\langle T_i | L_{Sx,y,z} | S_1 \rangle$) liefert über die gesamte IRC- Koordinate Kopplungselemente von $\approx 7\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$, welche ein Maximum am S_1 - Minimum ($\max(\text{SOCME}) \approx 26 \text{ cm}^{-1}$) durchlaufen. Eine Übersicht der Übergangsmomente am S_1 - Minimum ist in Tabelle B.3 gegeben. Die strikte Trennung in verbotene und erlaubte Übergänge gemäß der El-Sayed Auswahlregeln [300] ist auf Grund des starken multi-Konfigurations-Mischcharakters der elektronischen Zustände nicht gegeben. El-Sayed erlaubte Übergänge besitzen jedoch die stärkeren Übergangsmomente $|\langle T_i | L_{Sx,y,z} | S_1 \rangle|^2$. Hierbei ist die Ringstruktur des 5M2P Fragments am S_1 - Minimum entscheidend für die Zunahme des SOCME. Der partielle Orbitalüberlapp von n_O - und π - Orbitalen ist ausschlaggebend für einen Anstieg. Die Spin-Dichte des T_1 Zustands ist vollständig auf das 5M2P Fragment lokalisiert.

Für SOCMEs vergleichbarer Grössenordnung wurden unter Berücksichtigung der FC-Faktoren S→T-Lebenszeiten in der Grössenordnung 50-500 ps in den Pyrimidin-Nukleobasen Uracil und Thymine berechnet [301]. In Cytosin wurde ebenfalls der Beitrag von partieller Triplet Bildung demonstriert [302]. Für die tautomere Form 5M2HP des 5M2P wurde der $S_1^1(n_O, \pi^*) \leftrightarrow T_1^3(\pi, \pi^*)$ Übergang durch resonante 2-Farben-2-Photonen-Ionisation gezeigt [303]. Die hier berechneten Spin-Bahn-Kopplungsstärken zusammen mit den berichteten experimentellen Befunden am 5M2HP [303] lassen die Bildung eines photophysikalischen Triplet-Zustands im T(6-4)^CT Dinukleotid plausibel erscheinen.

Selektive Isomerenbestimmung des gebildeten T(Dew)^CT Photoschadens:

Die in Abb. 4.2 dargestellte Struktur des T(6-4)^CT Photoschadens stellt das energetisch günstigste Edukt-Konformer dar ($\Delta G = 0.05 \text{ eV}$, siehe Tab. 4.2). Aus den zwei lokali-

sierten Edukt-Konformeren können insgesamt vier verschiedene Dewar-Valenz-Isomere erzeugt werden (siehe Schema B.1), welche sich um etwa 0.5 eV in ihrer potentiellen Energie unterscheiden. Der folgende Abschnitt erläutert die selektive Zuordnung des gebildeten Dewar-Valenz-Isomers durch den Vergleich von simulierten und experimentellen Differenzspektren.



Schema B.1: Mögliche Dewar-Valenz-Isomere die aus den beiden Rotationskonformeren **1** und **2** des T(6-4)^CT Photoschadens gebildet werden können.

Durch den Vergleich mit experimentell ermittelten IR- Spektren und Differenzspektren ist eine eindeutige Zuordnung des gebildeten Dewar-Valenz-Isomers möglich. Hierbei zeigt sich, dass die Intensitäts-Modulation des C=O-Dublett ($\omega = 1600 - 1730 \text{ cm}^{-1}$) im Differenzspektrum nur durch die Isomerisierungs-Reaktion **1** \rightarrow **1a** simuliert werden kann (siehe Abb. B.3). Die Modulation des C=O-Dublett Signals

durch den transienten Beitrag eines Triplett-Zustands (siehe Abb. 4.13) kann ebenfalls nur für diese Isomerisierungs-Reaktion erreicht werden.

Die simulierten Differenzspektrum der Dewar-Valenz-Isomerisierungsreaktionen **1** → **1b** und **2** → **2a** zeigen nur ein ausgeprägtes Signal der Intensitätsabnahme, eine C=O-Dublett Modulation kann im Differenzspektrum nicht erzielt werden. Die Differenzspektren der Reaktion **2** → **2b** werden hier auf Grund der energetischen Destabilisierung des Dewar-Produktes **2b** nicht gezeigt ($\Delta\Delta G = 0.9$ eV).

Das dargestellte Detektionsverfahren des Dewar-Valenz-Isomers erlaubt zum einen den zeitaufgelösten Nachweis der Photoreaktion, sowie darüber hinaus die Identifizierung des gebildeten Dewar-Valenz-Isomers. Diese Genauigkeit in der Zuordnung von chemischen Strukturen wird in der Regel nur durch Analyse-Methoden erreicht, welche keine oder sehr begrenzte Zeitauflösung erlauben (NMR, MS, Röntgenstrukturanalyse). Die in der Literatur aufgeführten Strukturen von Dewar-Valenz-Isomeren beruhen zum einen auf NMR-Daten [197] (siehe Abb. 4.14, unten) oder sind durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt [206] (siehe Abb. 4.14, oben). Beide vorgeschlagenen Strukturen zeigen verschiedene Dewar-Valenz-Isomere, wobei erstere das Dewar-Isomer im DNA-Doppelstrang zeigt und dem Dewar-Produkt **1b** entspricht. Abb. 4.14, oben zeigt die Geometrie des gebildeten T(Dew)C* Schadens im aktiven Zentrum der 6-4-Photolyase. Die in dieser Arbeit dargestellten IR-Nachweisverfahren der Dewar-Valenz-Isomerisierungs-Reaktion bestätigen die publizierte Kristallstruktur von Glas *et al.* und die strukturelle Zuordnung des T(Dew)T von Taylor *et al.* [236] als energetisch günstigstes Dewar-Produkt **1a**.

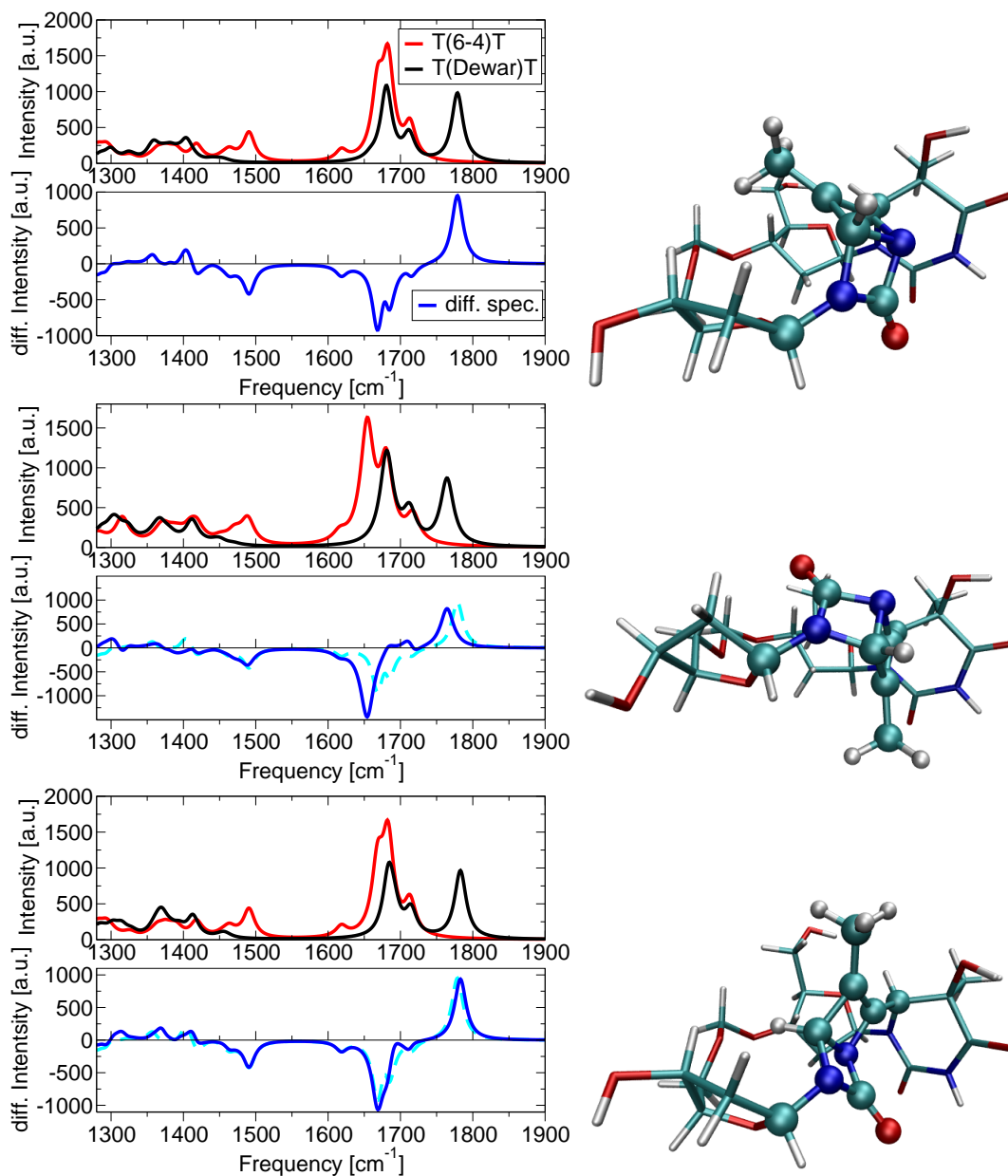


Abbildung B.3: Simulierte IR-Spektren sowie Differenzspektren der Isomerisierungs-Reaktionen **1** \rightarrow **1a** (oben), **2** \rightarrow **2a** (mitte) und **1** \rightarrow **1b** (unten): berechneten Spektren des T(6-4)^CT (rot), des T(Dewar)^CT (schwarz) sowie das zugehöriges Differenzspektrum (blau). Das cyan-farbene Differenzspektrum entspricht in allen Abbildungen der Reaktion **1** \rightarrow **1a**, welches die beste Übereinstimmung zum experimentellen IR-Spektrum zeigt. rechts: Geometrie der jeweiligen T(Dewar)^CT Dinukleotid-Konformere

C Anhang zum Kapitel: Benzhydryl Kationen - Ultraschnelle Erzeugung und Reaktion

Stationäre Punkte im DPMCl:

Tabelle C.1: Optimierte stationäre Punkte DPMCl im S_0 und S_1 Zustand, sowie des DPM Kations und Radikals, berechnet auf CASSCF-Niveau.

	DPMCl (S_0)	DPMCl (S_1)	DPM ⁺	DPM [•]
bond length [Å]				
C1-Cl5	1.86	1.93	–	–
C1-C2	1.52	1.47	1.41	1.43
C1-C3	1.52	1.52	1.41	1.47
angle [°]				
C2-C1-C3	115.10	116.33	131.99	127.86
Cl5-C1-H4	102.53	100.39	–	–
C2-C1-H4	108.75	109.81	114.06	116.42
dihedral angle [°]				
C6-C2-C3-C7	49.17	67.44	43.18	65.91
C2-C3-C1-H4	122.01	125.15	179.94	178.27
angle between phenyl rings [°]	79.49	65.56	31.27	46.85
energy [E _h]				
HF	-958.180114	–	-498.464669	-498.704550
B3LYP	-962.206667	–	-501.754116	-501.978859
CASSCF	-958.240684	-958.032607	-498.511657	-498.711826

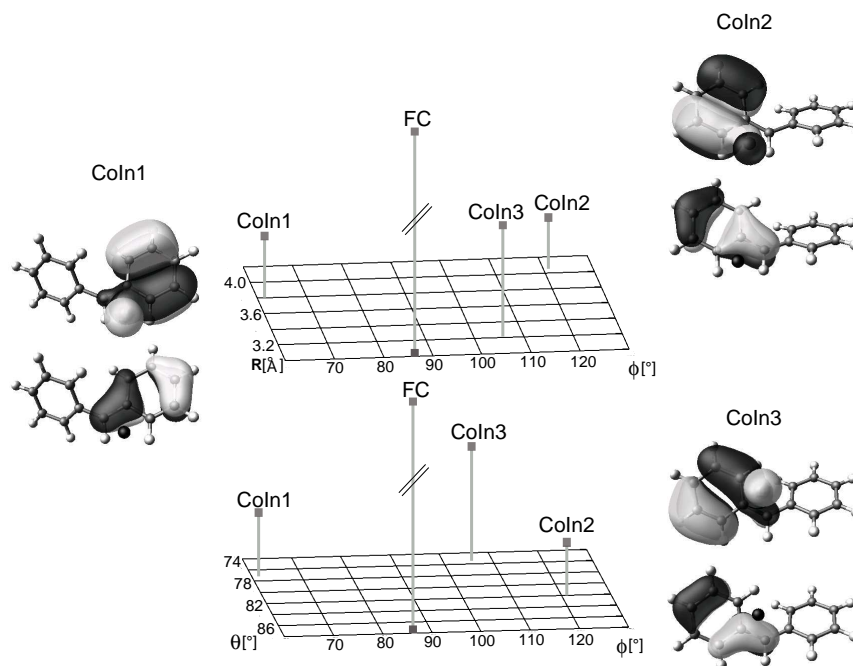


Abbildung C.1: Relative Energien und geometrische Lage der drei konischen Durchschneidungen (CoIn) in reaktiven Koordinaten. Die zur Ausbildung der CoIn relevanten Molekülorbitale HOMO-1 und HOMO-2 sind ebenfalls dargestellt.

Quantenchemische Methoden für reaktive on-the-fly Moleküldynamik von Benzhydryl Kationen

Reaktive on-the-fly Moleküldynamik erfordert die Berechnung von Eigenenergien und Gradienten zu jedem Zeitschritt (siehe Abschnitt 3.3). Die elektronische Schrödinger-Gleichung wird auf DFT-Niveau [286, 287], unter Verwendung der *resolution of the identity* Näherung [288] gelöst. Die langreichweitige Dispersions-Wechselwirkung wird durch eine empirische Korrektur des Dichtefunktional berücksichtigt (RI-DFT-D) [289, 290]. Alle Berechnungen werden mit dem *Turbomole* Programm [304], unter Verwendung eines *split valence double zeta* Basissatzes (def-SV(P)) durchgeführt. Die Approximation der 2-Elektronen-Coulombintegrale erfolgt unter Verwendung einer zusätzlichen def-TZVP basis [305]. Zur Berechnung verlässlicher Gleichgewichtsgeometrien wird das B-LYP Funktional verwendet [306, 307].

Die moderate Größe des Referenz Clusters (RefC, siehe unten) erlaubt es, die Genauigkeit der quantenchemischen Methode gegenüber weiteren Funktionalen (RI-BLYP-D [286–290, 306, 307] vs. RI-BLYP [286–288, 306, 307] und tpss [308, 309]) zu überprüfen, sowie die Wichtigkeit der Dispersions-Korrektur abzuschätzen (siehe Tabelle C.2). Weitere Referenzberechnungen mit der Wellenfunktions-basierten Methode (RI-MP2) [310–312], welche inhärent intermolekularer Wechselwirkungen beinhaltet, wurden ebenfalls durchgeführt. Basierend auf diesen Vergleichsrechnungen wurde die

RI-BLYP-D Methode zur Berechnung der größeren Precursor Clusters (PC) gewählt. Diese verbessern die Mikrosolvatation des Precursor Moleküls $DPMP - P^+(CH_3)_3$ sowie des Benzhydryl Kations.

Der CPU-Bedarf einer kombinierten Energie- und Gradienten-Berechnung der PC's zu jedem Zeitschritt ist in der Größenordnung von zwei Minuten auf acht Prozessoren eines modernen Linux-Clusters. Dies erlaubt eine dynamische Beschreibung der Elektrophil-Nukleophil Reaktion in on-the-fly MD Simulationen bis zu einer Pikosekunden Zeitskala. Entlang der on-the-fly MD Trajektorien werden die angeregten Zustände zur Simulation von zeitaufgelösten UV-VIS Spektren $S_{UV-VIS}(t, \lambda)$ benötigt. Die Anregungsenergie und Übergangsmomente der $\pi - \pi^*$ Valenz-Zustände werden durch TD-DFT Berechnungen [295–297, 313] an den ausgewerteten Geometrien ermittelt.

Modell-Verbindungen für die Mikrosolvatation: Um die Wichtigkeit der Dipersions-Korrektur abzuschätzen, wurde ein Reference Cluster (RefC), bestehend aus dem Precursor Molekül $DPM - P^+(CH_3)_3$ und vier Methanol Molekülen optimiert ((RefC: $DPM - P^+(CH_3)_3 \cdot 4MeOH$, 57 Atome). Dieser dient als *benchmark* der ab initio Methoden für die größeren Precursor Cluster PC1 und PC2. Für diese wurde das reaktivere Tetra-Fluor Derivat $DPMF_4 - P^+(CH_3)_3$, anstatt $DPM - P^+(CH_3)_3$, als Precursor Molekül verwendet, um die MD Simulationszeit zu reduzieren. Die Reaktand-Struktur der beiden verschiedenen PC's werden als Referenz-Geometrie für die MD-Simulationen optimiert. Der erste Precursor Cluster (PC1) besteht aus dem Precursor Molekül $DPMF_4 - P^+(CH_3)_3$, umgeben von acht Methanol Molekülen (PC1: $DPMF_4 - P^+(CH_3)_3 \cdot 8MeOH$, 85 atoms), im zweiten Precursor Cluster (PC2) werden neun Lösungsmittelmoleküle verwendet (PC2: $DPMF_4 - P^+(CH_3)_3 \cdot 9MeOH$, 90 atoms). Alle Gleichgewichts-Geometrien werden durch eine Normalmoden-Analyse bestätigt und sind in Tabelle C.2 zusammengefasst.

Das Wasserstoff-Brücken-Bindungsnetzwerk (H-Bindungen, oberer Block in Tabelle. C.2) ist in allen DFT-basierten Methoden von ähnlicher Stärke, die H-Bindungen sind jedoch etwas kürzer als am RI-MP2 optimierten Minimum. Die intermolekularen Lösungsmittel-Abstände ($C_{MeOH}C_{MeOH}$, mittlerer Block in Tabelle. C.2) in traditionellen DFT-Rechnungen weichen deutlich von den RI-MP2 Ergebnissen ab, hier treten deutlich kürzere $C_{MeOH}C_{MeOH}$ - Abstände auf ($\Delta r = 0.2 \text{ \AA}$ der minimalen Abstände). Dieser Fehler der DFT-Methoden kann durch das Dispersion-korrigierte Funktional RI-BLYP-D eliminiert werden, was darauf hin deutet, dass traditionelle DFT-Methoden die unpolaren C-C-Wechselwirkungen des H-Brücken-Bindungsnetzwerks unterschätzen. Die Wechselwirkung zwischen Solute und Solvent wird durch RI-MP2 und RI-BLYP-D Berechnungen gut beschrieben, was durch die ähnlichen Mittelwerte der C_1O_{MeOH} zum Ausdruck kommt (unterer Block in Tabelle. C.2). Die traditionellen DFT-Methoden unterschätzen wiederum die Solute-Solvent Wechselwirkung. Als Konsequenz wird deshalb die RI-BLYP-D Methode als bester Kompromiss aus Genauigkeit und Recheneffizienz für die PC's verwendet.

Der PC wird aus einem Precursor Molekül konstruiert, welches durch eine erste Lösungsmittelschicht umgeben ist. Es stellt sich heraus, dass acht bis neun MeOH Moleküle zum Schließen der ersten Schicht benötigt werden. Die grossen Abweichungen der C_1O_{MeOH} Solute-Solvent Abstände sind ein Resultat des Zusmandrängens an der Oberfläche, durch sterische Abstoßung können sich nicht alle Lösungsmittelmoleküle dem Solute gleichmäßig nähern. Die Lösungsmittelmoleküle bilden untereinander ein ausgeprägtes Wasserstoff-Brücken-Bindungsnetzwerk aus, die Koordination zu den F-Atomen ist nur schwach ausgeprägt. Die Berechnungen zeigen, dass schon zur Simulation des geladenen Solute im polaren Lösungsmittel MeOH ($\epsilon = 32.63$, Dipolmoment = 1.77 debye), neben der dipolaren Wechselwirkung, die Dipersions-Wechselwirkung berücksichtigt werden muss. Andernfalls erfolgt eine zu starke Bindung im Wasserstoff-Brücken-Bindungsnetzwerk, auf Kosten der Solute-Solvent Wechselwirkung.

Tabelle C.2: Berechnete Wasserstoff-Brücken-Bindungen ($r(O \cdots H)$), intermolekulare Lösungsmittel-Abstände ($C_{MeOH}C_{MeOH}$) und Solute-Solvent Abstände (C_1O_{MeOH}) im optimierten Referenz Cluster (RefC: $DPM - P^+(CH_3)_3 \cdot 4MeOH$) und in den optimierten Precursor Clustern (PC1 = $DPMF_4 - P^+(CH_3)_3 \cdot 8MeOH$, PC2 = $DPMF_4 - P^+(CH_3)_3 \cdot 9MeOH$). Basis: def-SV(P), aug:def-TZVP; Die optimierten Geometrien der Precursor Cluster dienen als Start für die on-the-fly MD Tajektorien. Alle Bindungslängen sind in [Å] angegeben.

method	$r(O \cdots H)$ <i>max</i>	$r(O \cdots H)$ <i>min</i>	mean
<i>RefC:</i>			
tpss	1.677	1.628	1.654
BLYP	1.702	1.647	1.675
RI-BLYP-D	1.688	1.617	1.650
RI-MP2	1.743	1.654	1.705
<i>PC:</i>			
RI-BLYP-D (PC1)	1.745	1.699	1.717
RI-BLYP-D (PC2)	1.736	1.601	1.660
	$r(C_{MeOH}C_{MeOH})$ <i>max</i>	$r(C_{MeOH}C_{MeOH})$ <i>min</i>	mean
<i>RefC:</i>			
tpss	4.247	4.141	4.210
BLYP	4.277	4.237	4.254
RI-BLYP-D	4.286	3.810	4.029
RI-MP2	4.184	3.970	4.100
<i>PC:</i>			
RI-BLYP-D (PC1)	4.264	3.442	3.955
RI-BLYP-D (PC2)	4.337	3.563	4.101
	$r(C_1O_{MeOH})$ <i>max</i>	$r(C_1O_{MeOH})$ <i>min</i>	mean
<i>RefC:</i>			
tpss	4.251	3.566	3.988
BLYP	4.351	3.383	4.026
RI-BLYP-D	4.035	3.188	3.549
RI-MP2	4.010	3.312	3.555
<i>PC:</i>			
RI-BLYP-D (PC1)	5.458	3.090	4.607
RI-BLYP-D (PC2)	5.327	3.096	4.450

Abkürzungsverzeichnis

(6-4)	<i>Pyrimidin (6-4) Pyrimidon Adukt</i>
(Dew)	<i>Dewar-Form des Pyrimidin (6-4) Pyrimidon Adukts</i>
5M2P	<i>5-Methyl-2-Pyrimidinon</i>
AM1.5	<i>Air Mass (solar zenith angle 48.19°)</i>
BF	<i>Body fixed Frame</i>
$C_{E/SB}(t)$	<i>System-Bad-Korreltionsfunktion</i>
$C_{ISR}^{ijk}(t)$	<i>Inter-Solvent Radiale Korrelations-Funktion</i>
$C_{Solv}(t)$	<i>Solvatations-Korrelationsfunktion</i>
CAS	<i>Complete Active Space</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
CLS	<i>Constrained Low-level State</i>
CMA-ES	<i>Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy</i>
CoIn	<i>Konische Durchschneidung</i>
CPD	<i>Cyclobutan-Dimer</i>
D-B-A	<i>Donor-Brücke-Akzeptor</i>
DPM	<i>Benzhydryl</i>
DPMCL	<i>Diphenylmethychlorid</i>
$DPMF_4^+$	<i>Tetrafluoro-Benzhydryl</i>
DSC	<i>Dye-sensitized Solar Cell</i>

EA	<i>Evolutionärer Algorithmus</i>
ESS	<i>Energy Storage State</i>
ET	<i>Elektronentransfer</i>
FOI	<i>First Order Interaction space</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
GA	<i>Genetischer Algorithmus</i>
H-Bindung	<i>Wasserstoffbrückenbindung</i>
IRC	<i>Intrinsischen Reaction Coordinate</i>
JTF	<i>Joint Time Frequency</i>
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
LED	<i>Licht Emittierende Diode</i>
MCSCF	<i>Multi-Configuration Self Consistent Field</i>
MD	<i>Moleküldynamik</i>
MEP	<i>Minimum Energy Path</i>
MP2	<i>Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung</i>
MRPT2	<i>Multi-Referenz Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie zweiter Ordnung</i>
MS	<i>Modell-System</i>
NACME	<i>Non-Adiabatic Coupling Matrix Element</i>
NSGA-II	<i>Non-dominated Sorting Genetic Algorithm II</i>
ONIOM	<i>Our own N-layered Integrated molecular Orbital - Molecular mechanics</i>
PC	<i>Precursor Cluster</i>
PECl	<i>1-Phenylethylchlorid</i>

Abkürzungsverzeichnis

PES	<i>Potential Energy Surface</i>
PU	<i>Photchemical Unit</i>
QD	<i>Quantendynamik</i>
QSD	<i>Quadratic Steepest Descent</i>
RC	<i>Reaction Centre</i>
RefC	<i>Referenz Cluster</i>
RI	<i>Resolution of the Identity</i>
RU	<i>Reactive Unit</i>
SCF	<i>Self-Consistent-Field</i>
SE	<i>Super-Exchange</i>
S _N i	<i>Nukleophile Substitution</i>
SOCME	<i>Spin-Orbit Coupling Matrix Element</i>
TD-DFT	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>

Abbildungsverzeichnis

1.1	Franck-Condon Faktoren FC_{ij} und Kopplungs-Matrix-Elemente V_{ij} als entscheidende Grössen der nicht-adiabatischen Elektronentransfer Theorie (Marcus Theorie).	10
1.2	Ankopplung einer effektiven (hochfrequenten) Mode an den 1D-Elektronentransfer-Prozess.	11
1.3	Tunnel-Barrieren im erweiterten Super-Exchange Modell der Ladungsrekombination.	13
1.4	Schematische Darstellung einer CMA-ES Optimierung [70].	15
1.5	Schematische Darstellung einer <i>multi-objective</i> Optimierung. Die konvergierte Population stellt eine Pareto-Front (rot) dar.	16
2.1	Struktur des trans-Membranproteins [75] (a), Elektronen-Transfer-Kaskade der redox-aktiven Chromophore (b) und Modell des Raten-Gleichungssystems im bakteriellen RC (c).	20
2.2	Vergleich der optimierten berechneten Lebenszeiten $\tau_{ij} = 1/\gamma_{ij}$ (rot) sowie der experimentell beobachtet Lebensdauern (schwarz) [44, 50]; Parameter-Regime: <i>B. viridis</i> .	23
2.3	Optimierungsstrategie des CMA-ES - Algorithmus.	24
2.4	Zusammenhang zwischen Elektronentransfer-Raten $k_{ij} = 1/\tau_{ij}$ und Quantenausbeute Φ .	25
2.5	3D-Pareto-Front der Objectives Quantenausbeute Φ und maximale Aktivierungs-Energie ΔG_{ij}^* für $ij = 12$ und $ij = 23$.	28
2.6	Variation der Anregungsenergie $\Delta G_{h\nu}$ sowie der nutzbaren Energie ΔG_{chem} der reaktiven Einheit <i>RU</i> im Parameter Bereich von <i>B. viridis</i> .	30
2.7	Modell des Aufbaus einer photochemischen Zelle mit Ankopplung von thermischen Wiederbesetzungs-Prozessen.	35
2.8	NSGA-II optimierte Ergebnisse: <i>detailed balance</i> Effizienz-Limit von Photochemischen Zellen verglichen mit dem Shockley-Queisser-Limit in Halbleiter-basierten Solarzellen.	39
2.9	NSGA-II optimierte Ergebnisse: Normierte Leistung P_{norm} als Funktion der verfügbaren Spannung (oben). Strom-Spannungs-(I-U) Beziehung der photochemischen Energiekonversions-Einheit (unten).	41
3.1	Beispiel einer ONIOM-Partitionierung.	61

4.1	Induzierte geometrische Änderungen im DNA Doppelstrang: Dickerson-Dodecamer (links) [198], T(6-4)T (mitte) [199], T(DewT) (rechts) [197].	75
4.2	Optimierte Geometrie des T(6-4) ^C T Dinukleotids (links) sowie optimierte Geometrie von 5-Methyl-2-Pyrimidinon (5M2P) (rechts).	76
4.3	Im aktiven Raum berücksichtigte Molekülorbitale von 5-Methyl-2-Pyrimidinon (5M2P). Das Molekül weist C _s -Symmetrie auf.	78
4.4	Minimale konische Durchschneidung CoIn(S ₀ /S ₁ , min) sowie konische Durchschneidung CoIn(S ₀ /S ₁ /S ₂ , min) von drei elektronischen Zuständen in 5M2P	81
4.5	Intrinsische Reaktions-Koordinate (=IRC) des Grundzustands S ₀ (schwarz) sowie relative Energien von S ₁ , S ₂ , T ₁ und T ₂ im T(6-4) ^C T Dinukleotid	86
4.6	Struktur des Übergangszustandes TS sowie der minimalen konischen Durchschneidung CoIn ^{T(6-4)^CT} (S ₀ /S ₁) im T(6-4) ^C T Dinukleotid	86
4.7	Definition der an der Dynamik beteiligten, relevanten Koordinaten R, φ, θ und ϕ	89
4.8	Gemittelte Dynamik im T(6-4) ^C T-Photoschaden	89
4.9	Zeitverlauf zweier exemplarischer Trajektorien mit intermediärem n _N – π* Charakter	91
4.10	Zeitverlauf einer exemplarischen Trajektorie, welche die Bildung des Dewar-Valenz-Isomers T(Dew) ^C T aus dem angeregten Zustand S ₁ verdeutlicht	92
4.11	Vergleich der erreichten konischen Durchschneidungen im 5M2P (a) sowie im T(6-4) ^C T Dinukleotid (b)	93
4.12	Simuliertes IR-Spektrum (links) und experimentelles IR-Spektrum (rechts)	98
4.13	Oben und Mitte: Experimentelle, zeitaufgelöste Differenzspektren der T(Dew) ^C T Bildung; Unten: Simuliertes Differenzspektrum unter Berücksichtigung von T(6-4) ^C T, T(Dew) ^C T und T(6-4 _T) ^C T	99
4.14	Vorgeschlagene Dewar-Photoprodukte: oben- Struktur des gebildeten T(Dew)C*-Photoschadens im aktiven Zentrum der 6-4-Photolyase [206]; Unten: aus NMR-Daten erhaltene Struktur von T(Dew)T im DNA-Doppelstrang aus Ref. [197].	101
5.1	Optimierte Geometrie des Grundzustands von Diphenylmethylchlorid DPMCl.	105
5.2	1D-Potentialkurve: An der Dissoziation beteiligte Zustände im DPMCl.	106
5.3	Zur ionischen Dissoziation nötiger Konfigurationswechsel im DPMCl: Energie und Gestalt der anti-bindenden Molekülorbitale entlang des Reaktionspfads im angeregten S ₁ Zustand.	109
5.4	Konische Durchschneidungen von DPMCl, PECl and Allyl-Cl	111
5.5	Reaktive Jacobi-Koordinaten von DPMCl	113

5.6	a) adiabatische Potentialflächen V_1 und V_2 der elektronischen Zustände S_0 und S_1 . b) Nicht-adiabatisches Kopplungs-Element $\langle \Phi_1 \frac{\partial}{\partial R} \Phi_2 \rangle$ c) Nicht-adiabatisches Kopplungs-Element $\langle \Phi_1 \frac{\partial}{\partial \phi} \Phi_2 \rangle$	115
5.7	Initialdynamik des C ₁ -Cl Bindungsbruchs im DPMCl: a) Projektion der 2D-Dynamik im angeregten S_1 Zustand auf die Abstandskkoordinate R . b) Schnappschuss der Wellenpaketdynamik nach $t=155$ fs.	117
5.8	Schnappschüsse zu charakteristischen Zeitpunkten des sich entwickelnden Modellsystems MS_{start}	122
5.9	Inter-Solvent Radiale Korrelationsfunktion $C_{ISR}^{ijk}(t)$ der vektoriellen inter-Solvent Sauerstoff-Sauerstoff Abstände	123
5.10	Initiale Response der Lösungsmittels: gezeigt ist die System-Bad-Korrelationsfunktion $C_{E/SB}(t)$ aus Gl. 3.64 (graue Linie), die Solvations-Korrelationsfunktion $C_{Solv}(t)$ (rote Linie) sowie die angepasste Gausfunktion $G(t)$ gemäß Gl. 3.65	125
5.11	a) Experimentell gemessene, solvations-induzierte Verschiebung des Absorptionsmaximums von $DPMF^+$ in Methanol. Die Abbildung der Messdaten erfolgt mit freundlicher Genehmigung von Prof. Riedle und C. Sailer; b) Transientes Spektrum des $DPMF^+$ Kations in Methanol nach Anregung bei 270 nm.	127
5.12	Vorhergesagte zeitaufgelöste spektrale Signatur der Relaxationsdynamik im elektronischen Grundzustand: a) Solvationsrelaxationsspektrum $S(\omega)$ und b) <i>joint time frequency</i> (JTF) Darstellung $S(t, \omega)$ der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion $C_v(t)$	130
5.13	Berechnetes transientes Signal (Oszillatorstärke) des mikrosolvatisierten $DPMF_4^+$ -Kations. a) berechnetes zeitaufgelöstes UV-VIS Spektrum $S_{UV-VIS}(t, \lambda)$. b) Zeitschnitte des Signals zu den als rote Linien markierten Zeitpunkten in der linken Abbildung	133
5.14	a) Berechneter Abfall der $DPMF_4^+$ -Kationen Population (schwarze Linie), sowie des zugehörigen Signals der transienten Absorption $S_{UV-VIS}(t)$, ausgewertet am Bandenmaximum (426 nm, rote Linie) und durch Integration über die gesamte Bande (blaue Linie). b) gemessene, normiert transiente Absorption des $DPMF^+$ -Kations in Methanol während der ersten Pikosekunde	136
A.1	Zusammenhang zwischen Elektronentransfer-Raten τ_{34} (oben), sowie Lebensdauer der ladungsseparierten Zustands τ_{40} (unten) und Quantenausbeute Φ im Parameter-Bereich von <i>Rb. sphaeroides</i>	148
A.2	Variation der <i>special pair</i> Lebensdauer τ_{P^*} und der Deaktivierungsrate $\gamma_{chem} = 1/\tau_{chem}$ im Parameter-Regime von <i>Rb. shaeroides</i>	148
B.1	Experimentelles UV-VIS Spektrum des T(6-4) ^C T Dinukleotids [230]. Blau: vor Bestrahlung, rot: nach 110 Minuten Bestrahlzeit. Inlay: Absorptionsspektrum von 5-Methyl-2-Pyrimidinon (5M2P)	149

B.2	Topologie des <i>branching space</i> im 5M2P (links) sowie im T(6-4) ^C T Dinukleotid (rechts)	151
B.3	Simulierte IR-Spektren sowie Differenzspektren der Isomerisierungsreaktionen 1 → 1a (oben), 2 → 2a (mitte) und 1 → 1b (unten)	155
C.1	Relative Energien und geometrische Lage der drei konischen Durchschneidungen (CoIn) in reaktiven Koordinaten. Die zur Ausbildung der CoIn relevanten Molekülorbitale HOMO-1 und HOMO-2 sind ebenfalls dargestellt.	158

Tabellenverzeichnis

2.1	CMA-ES optimierte Quantenausbeute Φ	22
4.1	Vertikale Anregungsenergien von 5M2P	80
4.2	Relativer Vergleich der freien Energiedifferenz ΔG sowie der Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger der Dewar-Valenz-Isomerisierungs-Reaktion für 5M2P, T(6-4) ^C T und T(6-4)T	83
4.3	Vertikalen Anregungsenergien von 5M2P und T(6-4) ^C T	85
4.4	Gleichgewichtswerte der Reaktionskoordinaten R, ϕ, θ und φ in beiden T(6-4) ^C T und T(Dew) ^C T), sowie an der konischen Durchschneidung $\text{CoIn}^{T(6-4)^{CT}}(S_0/S_1)$	88
5.1	Relevante Geometrieparameter der optimierten konischen Durchschneidungen von DPMCl, PECl and Allyl-Cl.	112
5.2	Berechnete Anregungsenergien von DPMF_4^+ in Gasphase und des mikrosolvatisierten DPMF_4^+ (MS1 and MS2) zum Zeitpunkt $t = 700$ fs. . .	132
A.1	Parameter der Evolutionären Algorithmen (EA)	147
B.1	Vertikale Anregungsenergien von 5M2P und T(6-4) ^C T: Basis - <i>aug-cc-pvdz</i> 150	
B.2	Topographische Parameter der S_0/S_1 konischen Durchschneidungen in 5M2P und im T(6-4) ^C T Dinukleotid	151
B.3	Charakter der Singulett und Triplett Zustände am lokalisierten S_1 Minimum und berechnete Spin-Bahn Übergangsmomente ($ \text{SOCME} ^2$) . .	152
C.1	Optimierte stationäre Punkte DPMCl im S_0 und S_1 Zustand, sowie des DPM Kations und Radikals, berechnet auf CASSCF-Niveau.	157
C.2	Berechnete Wasserstoff-Brücken-Bindungen ($r(O \cdots H)$), intermolekulare Lösungsmittel-Abstände ($C_{MeOH}C_{MeOH}$) und Solute-Solvent Abstände (C_1O_{MeOH}) im optimierten Referenz Cluster (RefC) und in den optimierten Precursor Clustern (PC)	161

Literatur

- [1] W. Shockley und H. J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*, J. Appl. Phys. **32**, 510 (1961).
- [2] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa und W. Warta, *Solar cell efficiency tables (version 33)*, Prog. Photovolt: Res. Appl. **17**, 85 (2009).
- [3] B. O'Regan und M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, Nature **353**, 737 (1991).
- [4] M. Grätzel, *Photovoltaic and photochemical conversion of solar energy*, Phil. Trans. R. Soc. A **365**, 993 (2007).
- [5] D. Gust, T. A. Moore, L. Moore, S.-J. Lee, E. Bittersmann, D. K. Luttrull, A. A. Rehms, J. M. DeGraziano, X. C. Ma, F. Gao, R. E. Belford und T. T. Trier, *Efficient Multistep Photoinitiated Electron Transfer in a Molecular Pentad*, Science **248**, 199 (1990).
- [6] A. Pandit, H. de Groot und A. Holzwarth, *Harnessing Solar Energy for the Production of Clean Fuels* (2006), Available online at <http://www.esf.org/research-areas/life-earth-and-environment-sciences/publications.html>.
- [7] M. Daniels und W. Hauswirth, *Fluorescence of the Purine and Pyrimidine Bases of the Nucleic Acids in Neutral Aqueous Solution at 300°K*, Science **171**, 675 (1971).
- [8] P. R. Callis, *Electronic states and luminescence of nucleic acid systems*, Ann. Rev. Phys. Chem. **34**, 329 (1983).
- [9] J. Peon und A. H. Zewail, *DNA / RNA nucleotides and nucleosides : direct measurement of excited-state lifetimes by femtosecond fuorescence up-conversion*, Chem. Phys. Lett. **348**, 255 (2001).
- [10] C. E. Crespo-Hernández, B. Cohen, P. M. Hare und B. Kohler, *Ultrafast excited-state dynamics in nucleic acids*, Chem. Rev. **614**, 1977 (2004).
- [11] T. Schultz, E. Samoylova, W. Radloff, I. V. Hertel, A. L. Sobolewski und W. Domcke, *Efficient deactivation of a model base pair via excited-state hydrogen transfer.*, Science **306**, 1765 (2004).

- [12] E. Samoylova, H. Lippert, S. Ullrich, I. V. Hertel, W. Radloff und T. Schultz, *Dynamics of photoinduced processes in adenine and thymine base pairs*, J. Am. Chem. Soc. **127**, 1782 (2005).
- [13] P. M. Hare, C. E. Crespo-Hernández und B. Kohler, *Internal conversion to the electronic ground state occurs via two distinct pathways for pyrimidine bases in aqueous solution*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **104**, 435 (2007).
- [14] S. Perun, A. L. Sobolewski und W. Domcke, *Ab initio studies on the radiationless decay mechanisms of the lowest excited singlet states of 9H-adenine*, J. Am. Chem. Soc. **127**, 6257 (2005).
- [15] L. Serrano-Andrés und M. Merchán, *Are the five natural DNA/RNA base monomers a good choice from natural selection? A photochemical perspective*, J. Photochem. Photobiol. C **10**, 21 (2009).
- [16] S. Perun, A. L. Sobolewski und W. Domcke, *Conical intersections in thymine.*, J. Phys. Chem. A **110**, 13238 (2006).
- [17] A. Sobolewski und W. Domcke, *Ab initio studies on the photophysics of the guanine-cytosine base pair*, Phys. Chem. Chem. Phys. **6**, 2763 (2004).
- [18] D. Nachtigallová, H. Lischka, J. J. Szymczak, M. Barbatti, P. Hobza, Z. Gengeliczki, G. Pino, M. P. Callahane und M. S. De Vries, *The effect of C5 substitution on the photochemistry of uracil*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 4924 (2010).
- [19] K. A. Kistler und S. Matsika, *Radiationless Decay Mechanism of Cytosine: An Ab Initio Study with Comparisons to the Fluorescent Analogue 5-Methyl-2-pyrimidinone*, J. Phys. Chem. A **111**, 2650 (2007).
- [20] K. A. Kistler und S. Matsika, *Three-state conical intersections in cytosine and pyrimidinone bases*, J. Chem. Phys. **128**, 215102 (2008).
- [21] D. Nachtigallová, M. Barbatti, J. J. Szymczak, P. Hobza und H. Lischka, *The photodynamics of 2,4-diaminopyrimidine in comparison with 4-aminopyrimidine: The effect of aminosubstitution*, Chem. Phys. Lett. **497**, 129 (2010).
- [22] C. E. Crespo-Hernández, B. Cohen und B. Kohler, *Base stacking controls excited-state dynamics in A.T DNA.*, Nature **436**, 1141 (2005).
- [23] I. Buchvarov, Q. Wang, M. Raytchev, A. Trifonov und T. Fiebig, *Electronic energy delocalization and dissipation in single- and double-stranded DNA.*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **104**, 4794 (2007).
- [24] T. Takaya, C. Su, K. de La Harpe, C. E. Crespo-Hernández und B. Kohler, *UV excitation of single DNA and RNA strands produces high yields of exciplex states between two stacked bases.*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **105**, 10285 (2008).

- [25] C. T. Middleton, K. de La Harpe, C. Su, Y. K. Law, C. E. Crespo-Hernández und B. Kohler, *DNA excited-state dynamics: from single bases to the double helix.*, Ann. Rev. Phys. Chem. **60**, 217 (2009).
- [26] W. J. Schreier, T. E. Schrader, F. O. Koller, P. Gilch, C. E. Crespo-Hernández, V. N. Swaminathan, T. Carell, W. Zinth und B. Kohler, *Thymine dimerization in DNA is an ultrafast photoreaction.*, Science **315**, 625 (2007).
- [27] W. J. Schreier, J. Kubon, N. Regner, K. Haiser, T. E. Schrader, W. Zinth, P. Clivio und P. Gilch, *Thymine dimerization in DNA model systems: cyclobutane photolysis is predominantly formed via the singlet channel.*, J. Am. Chem. Soc. **131**, 5038 (2009).
- [28] M. Boggio-Pasqua, G. Groenhof, L. V. Schäfer, H. Grubmüller und M. A. Robb, *Ultrafast Deactivation Channel for Thymine Dimerization*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 10996 (2007).
- [29] D. Roca-Sanjuán, G. Olaso-González, I. González-Ramírez, L. Serrano-Andrés und M. Merchán, *Molecular basis of DNA photodimerization: intrinsic production of cyclobutane cytosine dimers.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 10768 (2008).
- [30] K. S. Peters, *Nature of Dynamic Processes Associated with the SN1 Reaction Mechanism*, Chem. Rev. **107**, 859 (2007).
- [31] R. Lucius, R. Loos und H. Mayr, *Kinetic Studies of Carbocation-Carbanion Combinations: Key to a General Concept of Polar Organic Reactivity*, Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 91 (2002).
- [32] H. J. Kim und J. T. Hynes, *A Theoretical Model for S_N1 Ionic Dissociation in Solution*, J. Am. Chem. Soc. **114**, 10508 (1992).
- [33] G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McIntyre und I. J. Bastien, *Stable Carbonium Ions. V. Alkylcarbonium Hexafluoroantimonates*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1360 (1964).
- [34] G. A. Olah, *100 Years of Carbocations and Their Significance in Chemistry*, J. Org. Chem. **66**, 5943 (2001).
- [35] S. Minegishi, S. Kobayashi und H. Mayr, *Solvent nucleophilicity*, J. Am. Chem. Soc. **126**, 5174 (2004).
- [36] M. Lipson, A. A. Deniz und K. S. Peters, *The sub-picosecond dynamics of diphenylmethylchloride ion pairs and radical pairs*, Chem. Phys. Lett. **288**, 781 (1998).
- [37] H. F. Schaller, U. Schmidhammer, E. Riedle und H. Mayr, *Ambident Reactivity of the Cyanate Anion*, Chem. Eur. J. **14**, 3866 (2008).

- [38] M. Lipson, A. A. Deniz und K. S. Peters, *Nature of the Potential Energy Surfaces for the SN1 Reaction: A Picosecond Kinetic Study of Homolysis and Heterolysis for Diphenylmethyl Chlorides*, J. Am. Chem. Soc. **118**, 2992 (1996).
- [39] J. Peon, D. Polshakov und B. Kohler, *Solvent Reorganization Controls the Rate of Proton Transfer from Neat Alcohol Solvents to Singlet Diphenylcarbene*, J. Am. Chem. Soc. **124**, 6428 (2002).
- [40] W. Holzappel, U. Finke, W. Kaiser, D. Oesterhelt, H. Scheer, H. U. Stolz und W. Zinth, *Initial electron transfer in the reaction center from Rhodobacter spae-roides*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **87**, 5168 (1990).
- [41] S. Creighton, J.-K. Hwang, A. Warshel, W. W. Parson und J. Norris, *Simulating the Dynamics of the Primary Charge Separation Process in Bacterial Photosynthesis*, Biochemistry **27**, 774 (1988).
- [42] A. Warshel und W. W. Parson, *Computer Simulations of Electron-Transfer Reactions in Solution and in Photosynthetic Reaction Centers*, Annu. Rev. Phys. Chem. **42**, 279 (1991).
- [43] J. Jortner und M. Bixon, *Electron Transfer-From Isolated Molecules To Biomolecules*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1999).
- [44] P. Hamm, K. A. Gray, D. Oesterhelt, R. Feick, H. Scheer und W. Zinth, *Subpicosecond emission studies of bacterial reaction centers*, Biochim. Biophys. Acta **1142**, 99 (1993).
- [45] A. R. Holzwarth, M. G. Müller, M. Reus, M. Nowaczyk, J. Sander und M. Rögner, *Kinetics and mechanism of electron transfer in intact photosystem II and in the isolated reaction center: Pheophytin is the primary electron acceptor*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **103**, 6895 (2006).
- [46] M. L. Groot, N. P. Pawlowicz, L. J. G. W. van Wilderen, J. Breton, I. H. M. van Stokkum und R. van Grondelle, *Initial electron donor and acceptor in isolated Photosystem II reaction centers identified with femtosecond mid-IR spectroscopy*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **102**, 13087 (2005).
- [47] C. C. Moser, J. M. Keke, K. Warncke, R. S. Farid und P. L. Dutton, *Nature of biological electron transfer*, Nature **355**, 796 (1992).
- [48] C. C. Moser und P. L. Dutton, *Engineering protein structure for electron transfer function in photosynthetic reaction centers*, Biochim. Biophys. Acta **1101**, 171 (1992).
- [49] C. C. Page, C. C. Moser, X. Chen und P. L. Dutton, *Natural engineering principles of electron tunneling in biological oxidation-reduction*, Nature **402**, 47 (1999).

-
- [50] P. Huppman, T. Arlt, H. Penzkofer, S. Schmidt, M. Bibikova, B. Dohse, D. Oesterhelt, J. Wachtveitl und W. Zinth, *Kinetics, Energetics, and Electronic Coupling of the Primary Electron Transfer Reactions in Mutated Reaction Centers of Blastochloris viridis*, Biophys. J. **82**, 3186 (2002).
- [51] A. Warshel und D. W. Schlosser, *Electrostatic control of the efficiency of light-induced electron transfer across membranes*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **78**, 5564 (1981).
- [52] A. Warshel, *Energetics of Light-Induced Charge Separation Across Membranes*, Israel J. of Chemistry **21**, 341 (1981).
- [53] H. Imahori, *Creation of Fullerene-Based Artificial Photosynthetic Systems*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **80**, 621 (2007).
- [54] G. Kodis, Y. Terazono, P. A. Liddell, J. Andreasson, V. Garg, M. Hambourger, T. A. Moore, A. L. Moore und D. Gust, *Energy and Photoinduced Electron Transfer in a Wheel-Shaped Artificial Photosynthetic Antenna-Reaction Center Complex*, J. Am. Chem. Soc. **128**, 1818 (2005).
- [55] A. Satake und Y. Kobuke, *Artificial photosynthetic systems: assemblies of slipped cofacial porphyrins and phthalocyanines showing strong electronic coupling*, Org. Biomol. Chem. **5**, 1679 (2007).
- [56] D. Gust, T. A. Moore und A. L. Moore, *Mimicking photosynthetic solar energy transduction.*, Acc. Chem. Res. **34**, 40 (2001).
- [57] R. A. Marcus, *On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I*, J. Chem. Phys. **24**, 966 (1956).
- [58] R. A. Marcus und N. Sutin, *Electron transfers in chemistry and biology*, Biochim. Biophys. Acta **811**, 265 (1985).
- [59] G. King und A. Warshel, *Investigation of the free energy functions for electron transfer reactions*, J. Chem. Phys. **93**, 8682 (1990).
- [60] W. W. Parson und A. Warshel, *Simulation of electron Transfer in Bacterial Reaction Centers*, Academic Press, Inc., San Diego (1993).
- [61] A. Shurki, M. Strajbl, C. N. Schutz und A. Warshel, *Energetics of Biological Macromolecules, Part E*, Bd. 380 d. Reihe *Methods in Enzymology*, Elsevier (2004).
- [62] G. Closs und J. Miller, *Intramolecular Long-Distance Electron Transfer in Organic Molecules*, Science **240**, 440 (1988).
- [63] S. Efrima und M. Bixon, *Vibrational effects in outer-sphere electron-transfer reactions in polar media*, Chem. Phys. **13**, 447 (1976).

- [64] J. Ulstrup und J. Jortner, *The effect of intramolecular quantum modes on free energy relationships for electron transfer reactions*, J. Chem. Phys. **63**, 4358 (1975).
- [65] M. Bixon und J. Jortner, *Non-Arrhenius Temperature Dependence of Electron-Transfer Rates*, J. Phys. Chem. **95**, 1941 (1991).
- [66] R. A. Marcus, *Reorganization free energy for electron transfers at liquid-liquid and dielectric semiconductor-liquid interfaces*, J. Phys. Chem. **94**, 1050 (1990).
- [67] B. S. Brunschwig, S. Ehrenson und N. Sutin, *Solvent reorganization in optical and thermal electron-transfer processes*, J. Phys. Chem. **90**, 3657 (1986).
- [68] S. Chamorovsky, D. Cherepanov, C. Chamorovsky und A. Semenov, *Correlation of electron transfer rate in photosynthetic reaction centers with intraprotein dielectric properties*, Biochim. Biophys. Acta **1767**, 441 (2007).
- [69] N. Hansen und A. Ostermeier, *Completely Derandomized Self-Adaptation in Evolution Strategies*, Evol. Comput. **9**, 159 (2001).
- [70] N. Hansen und S. Kern, *Evaluating the CMA Evolution Strategy on Multimodal Test Functions*, in: X. Yao et al. (Hrsg.), *Parallel Problem Solving from Nature PPSN VIII*, Bd. 3242 d. Reihe LNCS, S. 282–291, Springer (2004).
- [71] J. H. Holland, *Adaption in Natural and Artificial Systems*, University of Michigan Press, Ann Arbor (1975).
- [72] K. Deb, A. Pratap, S. Agarwal und T. Meyarivan, *A fast and elitist multi-objective genetic algorithm: NSGA-II.*, IEEE Trans. Evol. Comput. **6**, 181 (2002).
- [73] L. Bonacina, J. Extermann, A. Rondi, V. Boutou und J.-P. Wolf, *Multiobjective genetic approach for optimal control of photoinduced processes*, Phys. Rev. A **76**, 1 (2007).
- [74] C. Gollub und R. de Vivie-Riedle, *Multi-objective genetic algorithm optimization of 2D- and 3D-Pareto fronts for vibrational quantum processes*, New J. Phys. **11**, 013019 (2009).
- [75] J. Deisenhofer, O. Epp, I. Sanniing und H. Michel, *Crystallographic Refinement at 2.3 Å Resolution and refined model of the photosynthetic reaction centre from Rhodospseudomonas viridis*, J. Mol. Biol. **246**, 429 (1995).
- [76] P. Huppman, S. Spörlein, M. Bibikova, D. Oesterhelt, J. Wachtveitl und W. Zinth, *Electron Transfer in Reaction Centers of Blastochloris viridis: Photosynthetic Reactions Approximating the Adiabatic Regime*, J. Phys. Chem. A **107**, 8302 (2003).

-
- [77] G. R. Fleming, J. L. Martin und J. Breton, *Rates of primary electron transfer in photosynthetic reaction centres and their mechanistic implications*, Nature **333**, 190 (1988).
- [78] J.-L. Martin und M. H. Vos, *Femtosecond Biology*, Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct. **21**, 199 (1992).
- [79] M. H. Vos, J.-C. Lambry, S. J. Robles, D. C. Youvan, J. Breton und J.-L. Martin, *Direct observation of vibrational coherence in bacterial reaction centers using femtosecond absorption spectroscopy*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **88**, 8885 (1991).
- [80] S. Schmidt, T. Arlt, P. Hamm, H. Huber, T. Nägele, J. Wachtveitl, M. Meyer, H. Scheer und W. Zinth, *Energetics of the primary electron transfer reaction revealed by ultrafast spectroscopy on modified bacterial reaction centers*, Chem. Phys. Lett. **223**, 116 (1994).
- [81] M. H. B. Stowell, T. M. McPhillips, D. C. Rees, S. M. Soltis, E. Abresch und G. Feher, *Light-Induced Structural Changes in Photosynthetic Reaction Center: Implications for Mechanism of Electron-Proton Transfer*, Science **276**, 812 (1997).
- [82] W. Zinth, P. Huppman, T. Arlt und J. Wachtveitl, *Ultrafast spectroscopy of the electron transfer in photosynthetic reaction centers: towards a better understanding of electron transfer in biological systems*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **356**, 465 (1998).
- [83] H. L. Axelrod und M. Y. Okamura, *The structure and function of the cytochrome c_2 : reaction center electron transfer complex from Rhodobacter sphaeroides*, Photosyn. Res. **85**, 101 (2005).
- [84] W. W. Parson und A. Warshel, *Spectroscopic Properties of Photosynthetic Reaction Centers. 2. Application of the Theory to Rhodospseudomonas viridis*, J. Am. Chem. Soc. **109**, 6152 (1987).
- [85] S. Schenkl, S. Spörlein, F. Müh, K. Witt, W. Lubitz, W. Zinth und J. Wachtveitl, *Selective perturbation of the second electron transfer step in mutant bacterial reaction centers*, Biochim. Biophys. Acta **1554**, 36 (2002).
- [86] R. J. Shopes und C. A. Wraight, *Charge recombination from $P^+Q_A^-$ state in reaction centers from Rhodospseudomonas viridis*, Biochim. Biophys. Acta **893**, 409 (1987).
- [87] M. Gunner und P. Dutton, *Temperature and $-\Delta G^0$ Dependence of the Electron Transfer from BPh^- to Q_A in Reaction Center Protein from Rhodobacter sphaeroides with Different Quinones as Q_A* , J. Am. Chem. Soc. **111**, 3400 (1989).

- [88] J. Breton, J.-L. Martin, S. J. Robles und D. Youvan, *Ground State and Femtosecond Transient absorption Spectroscopy of a Mutant of Rhodobacter capsulatus which Lacks the Initial Electron acceptor Bacteriopheophytin*, Springer, Berlin (1990).
- [89] D. N. Beratan, J. N. Betts und J. N. Onuchic, *Protein Electron Transfer Rates Set by the Bridging Secondary and Tertiary Structure*, Science **251**, 1285 (1991).
- [90] M. Bixon und J. Jortner, *Coupling of Protein Modes to Electron Transfer in Bacterial Photosynthesis*, J. Phys. Chem. **90**, 3795 (1986).
- [91] H. W. Trissl, J. Breton, J. Deprez, A. Dobek und W. Leipl, *Trapping kinetics and quantum yield in the photosynthetic bacterium Rhodospseudomonas viridis as revealed by electric measurement of the primary charge separation*, Biochim. Biophys. Acta **1015**, 322 (1990).
- [92] H. M. Cho, L. J. Mancino und R. E. Blankenship, *Light saturation curves and quantum yields in reaction centers from photosynthetic bacteria*, Biophys. J. **45**, 455 (1984).
- [93] B. P. Fingerhut, W. Zinth und R. de Vivie-Riedle, *Electron Transfer in Model and Nature*, in: P. Corkum, D. Jonas, R. J. D. Miller und A. M. Weiner (Hrsg.), *Ultrafast Phenomena XVI, Springer Series in Chemical Physics*, Springer, Berlin (2008).
- [94] W. Zinth und J. Wachtveitl, *The First Picosecond in Bacterial Photosynthesis—Ultrafast Electron Transfer for Efficient Conversion of Light Energy*, ChemPhysChem **6**, 871 (2005).
- [95] L. Howe und J. Z. Zhang, *Ultrafast Studies of Excited-State Dynamics of Phthalocyanine and Zinc Phthalocyanine Tetrasulfonate in Solution*, J. Phys. Chem. A **101**, 3207 (1997).
- [96] U. Bach, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Saalbeck und M. Grätzel, *Solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies*, Nature **395**, 583 (1998).
- [97] J. C. Williams, R. G. Alden, H. A. Murchison, J. M. Peloquin, N. W. Woodbury und J. P. Allen, *Effects of mutations near the bacteriochlorophylls in reaction centers from Rhodobacter sphaeroides*, Biochemistry **31**, 11029 (1992).
- [98] M. Klein, *Principle of Detailed Balance*, Phys. Rev. **97**, 1446 (1955).
- [99] L. Pogliani, *The Detailed Balance Principle in Matrix Kinetics*, React. Kinet. Catal. Lett. **64**, 9 (1998).
- [100] R. S. Knox, *Thermodynamics and the Primary Processes of Photosynthesis*, Biophys. J. **9**, 1351 (1969).

-
- [101] W. W. Parson, *THERMODYNAMICS OF THE PRIMARY REACTIONS OF PHOTOSYNTHESIS.*, Photochem. Photobiol. **28**, 389 (1978).
- [102] T. Kirchartz, J. Mattheis und U. Rau, *Detailed balance theory of excitonic and bulk heterojunction solar cells*, Phys. Rev. B **78**, 1 (2008).
- [103] J. H. Werner, R. Brendel und H.-J. Queisser, *Radiative efficiency limit of terrestrial solar cells with internal carrier multiplication*, Appl. Phys. Lett. **67**, 1028 (1995).
- [104] V. I. Klimov, *Detailed-balance power conversion limits of nanocrystal-quantum-dot solar cells in the presence of carrier multiplication*, Appl. Phys. Lett. **89**, 123118 (2006).
- [105] A. De Vos, *Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells*, J. Phys. D: Appl. Phys. **13**, 839 (1980).
- [106] J. M. Gordon, E. A. Katz, D. Feuermann und M. Huleihil, *Toward ultrahigh-flux photovoltaic concentration*, Appl. Phys. Lett. **84**, 3642 (2004).
- [107] M. Green, *Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond*, Physica E **14**, 65 (2002).
- [108] J. Nelson, J. Kirkpatrick und P. Ravirajan, *Factors limiting the efficiency of molecular photovoltaic devices*, Phys. Rev. B **69**, 1 (2004).
- [109] A. V. Ruban, R. Berera, C. Illoaia, I. H. M. van Stokkum, J. T. M. Kennis, A. A. Pascal, H. van Amerongen, B. Robert, P. Horton und R. van Grondelle, *Identification of a mechanism of photoprotective energy dissipation in higher plants.*, Nature **450**, 575 (2007).
- [110] V. Martínez-Junza, M. Szczepaniak, S. E. Braslavsky, J. Sander, M. Nowaczyk, M. Rögner und A. R. Holzwarth, *A photoprotection mechanism involving the D(2) branch in photosystem II cores with closed reaction centers.*, Photochem. Photobiol. Sci. **7**, 1337 (2008).
- [111] M. van der Rest und G. Gingras, *The pigment complement of the photosynthetic reaction center isolated from Rhodospirillum rubrum*, J. Biol. Chem. **249**, 6446 (1974).
- [112] P. Dutton, K. Petty, H. Bonner und S. Morse, *Cytochrome c2 ans Reaction Center of Rhodospseudomonas Sphaeroides Ga. Membranes. Extinction Coefficients Half-Reduction Potentials, Kinetics and Electric Field Alterations*, Biochim. Biophys. **387**, 536 (1975).
- [113] H. Imahori, *Porphyrin-fulerene linked systems as artificial photosynthetic mimics*, Org. Biomol. Chem. **2**, 1425 (2004).

- [114] G. Kodis, P. A. Liddell, L. de la Garza, P. C. Clausen, J. S. Lindsey, A. L. Moore, T. A. Moore und D. Gust, *Efficient Energy Transfer and Electron Transfer in an Artificial Photosynthetic Antenna-Reaction Center Complex*, J. Phys. Chem. A **106**, 2036 (2002).
- [115] A. M. Virshup, C. Punwong, T. V. Pogorelov, B. A. Lindquist, C. Ko und T. J. Martínez, *Photodynamics in complex environments: ab initio multiple spawning quantum mechanical/molecular mechanical dynamics.*, J. Phys. Chem. B **113**, 3280 (2009).
- [116] M. Boggio-Pasqua, M. A. Robb und G. Groenhof, *Hydrogen Bonding Controls Excited-State Decay of the Photoactive Yellow Protein Chromophore*, J. Am. Chem. Soc. **131**, 13580 (2009).
- [117] J. Tully, *Molecular dynamics with electronic transitions*, J. Chem. Phys. **93**, 1061 (1990).
- [118] B. G. Levine, J. D. Coe, A. M. Virshup und T. J. Martínez, *Implementation of ab initio multiple spawning in the Molpro quantum chemistry package*, Chem. Phys. **347**, 3 (2008).
- [119] M. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth und H.-D. Meyer, *The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method: a highly efficient algorithm for propagating wavepackets*, Phys. Rep. **324**, 1 (2000).
- [120] A. Hofmann, *Ultraschnelle molekulare Quantendynamik durch konische Durchschneidungen*, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München (2001).
- [121] P.-O. Löwdin, *Correlation problem in many-electron quantum mechanics*, in: I. Prigogine (Hrsg.), *Advances in Chemical Physics*, Bd. 2, S. 207, John Wiley & Sons Inc., New York (1959).
- [122] Z. Gershgorin und I. Shavitt, *An Application of Perturbation Theory Ideas in Configuration Interaction Calculations*, Int. J. Quantum Chem. **2**, 751 (1968).
- [123] B. O. Roos, Adv. Chem. Phys. **69**, 399 (1987).
- [124] P. J. Knowles und H.-J. Werner, *An efficient second-order MC SCF method for long configuration expansions*, Chem. Phys. Lett. **115**, 259 (1985).
- [125] H.-J. Werner und P. J. Knowles, *A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence*, J. Chem. Phys. **82**, 5053 (1985).
- [126] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie, Teil II*, Wiley-VCH, 2. Aufl. (1993).
- [127] H. Weyl, *Gruppentheorie und Quantenmechanik*, Hirzel, Leipzig (1928).

- [128] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, J. T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. I. J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. N. ans M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
- [129] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schätz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Knizia, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflöger, R. Pitzer, M. Reiher, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang und A. Wolf, *MOLPRO, Version 2006.1, a package of ab initio programs* (2006).
- [130] W. Domcke, D. R. Yarkony und H. Köppel (Hrsg.), *Advanced Series in Physical Chemistry*, World Scientific (2004).
- [131] D. Yarkony, *Conical Intersections: The New Conventional Wisdom*, J. Phys. Chem. A **105**, 6277 (2001).
- [132] J. von Neuman und E. Wigner, *Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen*, Phys. Z. **30**, 467 (1929).
- [133] E. Teller, *The Crossing of Potential Surfaces.*, J. Phys. Chem. **41**, 109 (1937).
- [134] B. H. Lengsfeld III und D. R. Yarkony, *Nonadiabatic interactions between potential energy surfaces: Theory and applications*, Adv. Chem. Phys. **82**, 1 (1992).
- [135] M. Manaa und D. Yarkony, *On intersection of two potential energy surfaces of the same symmetry . Systematic characterization using a Lagrange multiplier constrained procedure*, J. Chem. Phys. **99**, 5251 (1993).
- [136] M. Bearpark, M. Robb und H. Schlegel, *A direct method for the location of the lowest energy point on a potential surface crossing*, Chem. Phys. Lett. **223**, 269 (1994).

- [137] D. R. Yarkony, *On the connectivity of seams of conical intersection: Seam curvature*, J. Chem. Phys. **123**, 204101 (2005).
- [138] F. Sicilia, L. Blancafort, M. J. Bearpark und M. Robb, *Quadratic description of conical intersections: Characterization of critical points on the Extended Seam*, J. Phys. Chem. A **111**, 2182 (2007).
- [139] M. J. Paterson, M. J. Bearpark, M. A. Robb und L. Blancafort, *The curvature of the conical intersection seam: An approximate second-order analysis*, J. Chem. Phys. **121**, 11562 (2004).
- [140] F. Sicilia, M. J. Bearpark, M. A. Robb, U. Kingdom und D. D. Quimica, *New Algorithms for Optimizing and Linking Conical Intersection Points*, J. Chem. Theory Comput. S. 257–266 (2008).
- [141] A. Nenov, P. Kölle, M. a. Robb und R. de Vivie-Riedle, *Beyond the van der Lugt/Oosterhoff model: when the conical intersection seam and the S1 minimum energy path do not cross.*, J. Org. Chem. **75**, 123 (2010).
- [142] S. Matsika und D. R. Yarkony, *Accidental conical intersections of three states of the same symmetry. I. Location and relevance*, J. Chem. Phys. **117**, 6907 (2002).
- [143] S. Han und D. R. Yarkony, *Nonadiabatic processes involving three electronic states. I. Branch cuts and linked pairs of conical intersections*, J. Chem. Phys. **119**, 5058 (2003).
- [144] S. Matsika und D. R. Yarkony, *Conical Intersections of Three Electronic States Affect the Ground State of Radical Species with Little or No Symmetry: Pyrazolyl*, J. Am. Chem. Soc. **125**, 12428 (2003).
- [145] J. D. Coe, M. T. Ong, B. G. Levine und T. J. Martínez, *On the extent and connectivity of conical intersection seams and the effects of three-state intersections.*, J. Phys. Chem. A **112**, 12559 (2008).
- [146] M. Dallos, H. Lischka, R. Shepard, D. R. Yarkony und P. G. Szalay, *Analytic evaluation of nonadiabatic coupling terms at the MR-CI level. II. Minima on the crossing seam: formaldehyde and the photodimerization of ethylene.*, J. Chem. Phys. **120**, 7330 (2004).
- [147] D. K. W. Mok, R. Neumann und N. C. Handy, *Dynamical and Nondynamical Correlation*, J. Chem. Phys. **100**, 6225 (1996).
- [148] K. Andersson, P.-A. Malmqvist und B. O. Roos, *Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function*, J. Chem. Phys. **96**, 1218 (1992).
- [149] B. O. Roos und K. Andersson, *Multiconfigurational perturbation theory with level shift - the Cr₂ potential revisited*, Chem. Phys. Lett. **245**, 215 (1995).

-
- [150] J. Finley, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos und L. Serrano-Andres, *The multi-state CASPT2 method*, Chem. Phys. Lett. **288**, 299 (1998).
- [151] L. Serrano-Andrés, M. Merchán und R. Lindh, *Computation of conical intersections by using perturbation techniques.*, J. Chem. Phys. **122**, 104107 (2005).
- [152] H.-J. Werner, *Third-order multireference perturbation theory The CASPT3 method*, Molecular Physics **89**, 645 (1996).
- [153] P. Celani und H.-J. Werner, *Multireference perturbation theory for large restricted and selected active space reference wave functions*, J. Chem. Phys. **112**, 5546 (2000).
- [154] T. Vreven und Morokuma, *The ONIOM (our own N-layered integrated molecular orbital + molecular mechanics) method for the first singlet excited (S1) state photoisomerization path of a retinal protonated Schiff base*, J. Chem. Phys. **113**, 2969 (2000).
- [155] M. J. Bearpark, M. Boggio-Pasqua, M. A. Robb und F. Ogliaro, *Excited States of Conjugated Hydrocarbons Using the Molecular Mechanics - Valence Bond (MMVB) Method: Conical Intersections and Dynamics*, Theo. Chem. Acc. **116**, 670 (2006).
- [156] K. F. Hall, T. Vreven, M. J. Frisch und M. J. Bearpark, *Three-Layer ONIOM Studies of the Dark State of Rhodopsin: The Protonation State of Glu181*, J. Mol. Biol. **383**, 106 (2008).
- [157] M. J. Bearpark, F. Ogliaro, T. Vreven, M. Boggio-Pasqua, M. J. Frisch, S. M. Larkin, M. Morrison und M. A. Robb, *CASSCF calculations for photoinduced processes in large molecules: Choosing when to use the RASSCF, ONIOM and MMVB approximations*, J. Photochem. Photobiol. A **190**, 207 (2007).
- [158] K. Morokuma, D. G. Musaev, T. Vreven, H. Basch, M. Torrent und D. V. Khorooshun, *Model studies of the structures, reactivities, and reaction mechanism of metalloenzymes*, IBM J. Res. & Dev. **45**, 367 (2001).
- [159] M. J. Bearpark, S. M. Larkin und T. Vreven, *Searching for conical intersections of potential energy surfaces with the ONIOM method: application to previtamin D.*, J. Phys. Chem. A **112**, 7286 (2008).
- [160] M. Barbatti, G. Granucci, M. Persico, M. Ruckebauer, M. Vazdar, M. Eckert-Maksić und H. Lischka, *The on-the-fly surface-hopping program system Newton-X: Application to ab initio simulation of the nonadiabatic photodynamics of benchmark systems*, J. Photochem. Photobiol. A **190**, 228 (2007).
- [161] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens und K. R. Wilson, *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation*

- of physical clusters of molecules: Application to small water clusters*, J. Chem. Phys. **76**, 637 (1982).
- [162] N. Shenvi, *Phase-space surface hopping: nonadiabatic dynamics in a superadiabatic basis.*, J. Chem. Phys. **130**, 124117 (2009).
- [163] S. Hammes-Schiffer und J. C. Tully, *Proton transfer in solution: Molecular dynamics with quantum transitions*, J. Chem. Phys. **101**, 4657 (1994).
- [164] J. C. Butcher, *A modified multistep method for the numerical integration of ordinary differential equations.*, J. Assoc. Comput. Mach. **12**, 124 (1965).
- [165] M. Herman, *Nonadiabatic semiclassical scattering. I. Analysis of generalized surface hopping procedures*, J. Chem. Phys. **81**, 754 (1984).
- [166] D. G. Blais, N. C.; Truhlar, *Trajectory surface hopping study of $\text{Na}(3p^2P) + \text{H}_2 \rightarrow \text{Na}(3s^2S) + \text{H}_2(v',j',\theta)$* , J. Chem. Phys. **79**, 1334 (1983).
- [167] G. Granucci und M. Persico, *Critical appraisal of the fewest switches algorithm for surface hopping.*, J. Chem. Phys. **126**, 134114 (2007).
- [168] H. Tao, B. G. Levine und T. J. Martínez, *Ab initio multiple spawning dynamics using multi-state second-order perturbation theory.*, J. Phys. Chem. A **113**, 13656 (2009).
- [169] D. Simah, B. Hartke und H.-J. Werner, *Photodissociation dynamics of H_2S on new coupled ab initio potential energy surfaces*, J. Chem. Phys. **111**, 4523 (1999).
- [170] R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*, Kap. 5, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2005).
- [171] B. Sellner, M. Barbatti und H. Lischka, *Dynamics starting at a conical intersection: Application to the photochemistry of pyrrole*, J. Chem. Phys. **131**, 024312 (2009).
- [172] B. P. Fingerhut, D. Geppert und R. de Vivie-Riedle, *Ultrafast dissociation pathways of diphenylmethyl chloride to generate reactive carbo cations*, Chem. Phys. **343**, 329 (2008).
- [173] S. K. Pal, J. Peon, B. Bagchi und A. H. Zewail, *Biological Water: Femtosecond Dynamics of Macromolecular Hydration*, J. Phys. Chem. B **106**, 12376 (2002).
- [174] J. L. Pérez Lustres, S. A. Kovalenko, M. Mosquera, T. Senyushkina, W. Fla-sche und N. P. Ernsting, *Ultraschnelle Solvation von N-Methyl-6-chinolon: eine Sonde für das lokale IR-Spektrum*, Angew. Chem. **117**, 5779 (2005).

-
- [175] S. Bose, R. Adhikary, P. Mukherjee, X. Song und J. W. Petrich, *Considerations for the Construction of the Solvation Correlation Function and Implications for the Interpretation of Dielectric Relaxation in Proteins*, J. Phys. Chem. B **113**, 11061 (2009).
- [176] M. Cho, J.-Y. Yu, T. Joo, Y. Nagasawa, S. A. Passino und G. R. Fleming, *The Integrated Photon Echo and Solvation Dynamics*, J. Phys. Chem **100**, 11944 (1996).
- [177] E. T. J. Nibbering, H. Fidder und E. Pines, *Ultrafast chemistry: using time-resolved vibrational spectroscopy for interrogation of structural dynamics.*, Ann. Rev. Phys. Chem. **56**, 337 (2005).
- [178] N. Christensson, B. Dietzek, A. Yartsev und T. Pullerits, *Probing the strength of the system-bath interaction by three-pulse photon echoes.*, J. Chem. Phys. **130**, 024510 (2009).
- [179] W. P. de Boeij, M. S. Pshenichnikov und D. A. Wiersma, *Ultrafast solvation dynamics explored by femtosecond photon echo spectroscopies*, Ann. Rev. Phys. Chem. **49**, 99 (1998).
- [180] W. P. de Boeij, M. S. Pshenichnikov und D. A. Wiersma, *System Bath Correlation Function Probed by Conventional and Time-Gated Stimulated Photon Echo*, J. Phys. Chem. **100**, 11806 (1996).
- [181] B. M. Ladanyi und R. M. Stratt, *Short-Time Dynamics of Solvation: Linear Solvation Theory for Polar Solvents*, J. Phys. Chem. **99**, 2502 (1995).
- [182] B. M. Ladanyi und R. M. Stratt, *Short-Time Dynamics of Solvation: Relationship between Polar and Nonpolar Solvation*, J. Phys. Chem. **100**, 1266 (1996).
- [183] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan und M. Maroncelli, *Subpicosecond Measurement of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited*, J. Phys. Chem. **99**, 17311 (1995).
- [184] D. Moilanen, E. Fenn, Y. Lin, J. Skinner, B. Bagchi und M. D. Fayer, *Water inertial reorientation: Hydrogen bond strength and the angular potential*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **105**, 5295 (2008).
- [185] R. Rey, F. Ingrosso, T. Elsaesser und J. T. Hynes, *Pathways for H₂O Bend Vibrational Relaxation in Liquid Water*, J. Phys. Chem. A **113**, 8949 (2009).
- [186] R. Rey, K. B. Møller und J. T. Hynes, *Ultrafast Vibrational Population Dynamics of Water and Related Systems: A Theoretical Perspective*, Chem. Rev. **104**, 1915 (2004).
- [187] C. Gueymard, *The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models*, Solar Energy **76**, 423 (2004).

- [188] T. Douki, M. Court und J. Cadet, *Electrospray-mass spectrometry characterization and measurement of far-UV-induced thymine photoproducts.*, J. Photochem. Photobiol. B **54**, 145 (2000).
- [189] S. Mouret, C. Baudouin, M. Charveron, A. Favier, J. Cadet und T. Douki, *Cyclobutane pyrimidine dimers are predominant DNA lesions in whole human skin exposed to UVA radiation.*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **103**, 13765 (2006).
- [190] T. Douki, A. Reynaud-Angelin, J. Cadet und E. Sage, *Bipyrimidine Photoproducts Rather than Oxidative Lesions Are the Main Type of DNA Damage Involved in the Genotoxic Effect of Solar UVA Radiation*, Biochemistry **42**, 9221 (2003).
- [191] J. Cadet, E. Sage und T. Douki, *Ultraviolet radiation-mediated damage to cellular DNA.*, Mut. Res. **571**, 3 (2005).
- [192] L. Roza, T. Mori, O. Nikaïdo und M. H. L. Green, *Induction of Cyclobutane Pyrimidine Dimers, Pyrimidine(6-4)pyrimidone Photoproducts, and Dewar Valence Isomers by Natural Sunlight in Normal Human Mononuclear Cells*, Cancer Res. **55**, 2245 (1995).
- [193] T. Negishi, C. Nagaoka, H. Hayatsu, K. Suzuki, T. Hara und M. Kubota, *Somatic-cell mutation induced by UVA and monochromatic UV radiation in repair-proficient and -deficient Drosophila melanogaster*, Photochem. **73**, 493 (2001).
- [194] M. Horsfall und C. Lawrence, *Accuracy of Replication Past the T-C (6-4) Adduct*, J. Mol. Biol. **235**, 465 (1994).
- [195] E. Otsoshi, T. Yagi, T. Mori, T. Matsunaga, O. Nikaïdo, S. T. Kim, K. Hitomi, M. Ikenaga und T. Todo, *Respective roles of cyclobutane pyrimidine dimers, (6-4)photoproducts, and minor photoproducts in ultraviolet mutagenesis of repair-deficient xeroderma pigmentosum A cells.*, Cancer Res. **60**, 1729 (2000).
- [196] J. Lee, S. Bae und B. Choi, *The Dewar photoproduct of thymidyl (3' - 5')-thymidine (Dewar product) exhibits mutagenic behavior in accordance with the 'A rule'*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **97**, 4591 (2000).
- [197] J. Lee und B. Choi, *Structure of a DNA Duplex Containing a Site-Specific Dewar Isomer: Structural Influence of the 3' T - G base pair of the Dewar product*, J. Biochem. Mol. Biol. **33**, 268 (2000).
- [198] H. R. Drew, S. Samson und R. E. Dickerson, *Structure of a B-DNA dodecamer at 16 Å.*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **79**, 4040 (1982).
- [199] J. H. Lee, G. S. Hwang und B. S. Choi, *Solution structure of a DNA decamer duplex containing the stable 3' T.G base pair of the pyrimidine(6-4)pyrimidone photoproduct [(6-4) adduct]: implications for the highly specific 3' T → C transition of the (6-4) adduct.*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **96**, 6632 (1999).

-
- [200] J. Yao, K. Dixon und M. P. Carty, *A single (6-4) photoproduct inhibits plasmid DNA replication in xeroderma pigmentosum variant cell extracts*, *Env. Mol. Mut.* **29**, 19 (2001).
- [201] L. F. Z. Batista, B. Kaina, R. Meneghini und C. F. M. Menck, *How DNA lesions are turned into powerful killing structures: insights from UV-induced apoptosis.*, *Mut. Res.* **681**, 197 (2009).
- [202] G. Garcin, T. Douki, P.-E. Stoebner, J. Guesnet, A. Guezennec, J. Martinez, J. Cadet und L. Meunier, *Cell surface expression of melanocortin-1 receptor on HaCaT keratinocytes and alpha-melanocortin stimulation do not affect the formation and repair of UVB-induced DNA photoproducts.*, *Photochem. & Photobiol. Sci.* **6**, 585 (2007).
- [203] S. Mouret, M. Charveron, A. Favier, J. Cadet und T. Douki, *Differential repair of UVB-induced cyclobutane pyrimidine dimers in cultured human skin cells and whole human skin.*, *DNA repair* **7**, 704 (2008).
- [204] M. Gregory, J. Y. Lee, Y. Zhao, Y. Kondo und S. Ramo, *Structure and mechanism of human DNA polymerase η* , *Nature* **465**, 1 (2010).
- [205] D. Perdiz, P. Grof, M. Mezzina, O. Nikkaido, E. Moustacchi und E. Sage, *Distribution and repair of bipyrimidine photoproducts in solar UV-irradiated mammalian cells*, *J. Biol. Chem.* **275**, 26732 (2000).
- [206] A. F. Glas, E. Kaya, S. Schneider, K. Heil, D. Fazio, M. J. Maul und T. Carell, *DNA (6-4) photolyases reduce Dewar isomers for isomerization into (6-4) lesions.*, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 3254 (2010).
- [207] M. J. Maul, T. R. M. Barends, A. F. Glas, M. J. Cryle, T. Domratcheva, S. Schneider, I. Schlichting und T. Carell, *Crystal structure and mechanism of a DNA (6-4) photolyase.*, *Angew. Chem. (Int. Ed.)* **47**, 10076 (2008).
- [208] J. Li, Z. Liu, C. Tan, X. Guo, L. Wang, A. Sancar und D. Zhong, *Dynamics and mechanism of repair of ultraviolet-induced (6-4) photoproduct by photolyase.*, *Nature* **466**, 887 (2010).
- [209] M. Wakasugi, A. Kawashima, H. Morioka und S. Linn, *DDB accumulates at DNA damage sites immediately after UV irradiation and directly stimulates nucleotide excision repair*, *J. Biol. Chem.* **277**, 1637 (2002).
- [210] T. Douki, M. Court, S. Sauvaigo, F. Odin und J. Cadet, *Formation of the main UV-induced thymine dimeric lesions within isolated and cellular DNA as measured by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry.*, *J. Biol. Chem.* **275**, 11678 (2000).

- [211] D. L. Mitchell, *The induction and repair of lesions produced by the photolysis of (6-4) photoproducts in normal and UV-hypersensitive human cells.*, Mut. Res. **194**, 227 (1988).
- [212] S. Courdavault, C. Baudouin, M. Charveron, B. Canguilhem, A. Favier, J. Cadet und T. Douki, *Repair of the three main types of bipyrimidine DNA photoproducts in human keratinocytes exposed to UVB and UVA radiations.*, DNA repair **4**, 836 (2005).
- [213] A. R. Katritzky, *Advances in heterocyclic chemistry Vol.31*, Academic Press, Inc., London, UK (1982).
- [214] T. Takahashi, S. Hirokami, K. Kato, M. Nagata und T. Yamazaki, *Formation and reactions of Dewar 4-pyrimidinones in the photochemistry of 4-pyrimidinones at low temperature. 2*, J. Org. Chem. **48**, 2914 (1983).
- [215] V. B. Delchev, A. Sobolewski und W. Domcke, *Comparison of the non-radiative decay mechanisms of 4-pyrimidinone and uracil: an ab initio study*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 5007 (2010).
- [216] K. A. Kistler und S. Matsika, *The Fluorescence Mechanism of 5-Methyl-2-Pyrimidinone: An Ab Initio Study of a Fluorescent Pyrimidine Analogue.*, Photochem. Photobiol. **83**, 611 (2007).
- [217] M. J. Rist und J. P. Marino, *Fluorescent nucleotide base analogs as probes of nucleic acid structure, dynamics and interactions*, Curr. Org. Chem. **6**, 775 (2002).
- [218] P. Wu und T. M. Nordlund, *Base Stacking and Unstacking as Determined from a DNA Decamer Containing a Fluorescent Base*, Biochemistry **29**, 6508 (1990).
- [219] G. S. Laland und G. Serck-Hanssen, *Synthesis of Pyrimidin-2-one Deoxyribosides and their Ability to Support the Growth of the Deoxyribosides-Requiring Organism Lactobacillus acidophilus R26*, Biochem. J. **90**, 76 (1964).
- [220] M. Rubio, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés und M. Merchán, *Theoretical study of the electronic spectrum of magnesium-porphyrin*, J. Chem. Phys. **110**, 7202 (1999).
- [221] L. De Vico, L. Pegado, J. Heimdal, P. Söderhjelm und B. O. Roos, *The ozone ring closure as a test for multi-state multi-configurational second order perturbation theory (MS-CASPT2)*, Chem. Phys. Lett. **461**, 136 (2008).
- [222] H. R. Hudock und T. J. Martínez, *Excited-state dynamics of cytosine reveal multiple intrinsic subpicosecond pathways.*, ChemPhysChem **9**, 2486 (2008).
- [223] W. Domcke, D. R. Yarkony und H. Köppel, *Conical Intersections- Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*, World Scientific, 1. Aufl. (2004).

- [224] M. Z. Zgierski, S. Patchkovskii und E. C. Lim, *Ab initio study of a biradical radiationless decay channel of the lowest excited electronic state of cytosine and its derivatives.*, J. Chem. Phys. **123**, 081101 (2005).
- [225] M. Z. Zgierski, S. Patchkovskii, T. Fujiwara und E. C. Lim, *On the Origin of the Ultrafast Internal Conversion of Electronically Excited Pyrimidine Bases*, J. Phys. Chem. A **109**, 9384 (2005).
- [226] T. Nishio, A. Katoh, Y. Omote und C. Kashima, *Photochemistry of 1-substituted-4,6-dimethyl-2(1H)-pyrimidin-2-ones: Synthesis of 2-oxo-1,3-diazabicyclo[2,2,0]hex-5-enes*, Tetrahedron Lett. **18**, 1543 (1978).
- [227] T. Nishio, A. Kato, C. Kashima und Y. Omme, *Photochemical Electrocyclization of 1,4,6-Trisubstituted Pyrimidin-2-ones to 2-Oxo-1,3-diazabicyclo[2.2.0]hex-5-enes*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 S. 607–610 (1980).
- [228] V. Barone und M. Cossi, *Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model*, J. Phys. Chem. A **102**, 1995 (1998).
- [229] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani und V. Barone, *Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model*, Journal of computational chemistry **24**, 669 (2003).
- [230] K. Haiser, W. Schreier, T. Herzog und W. Zinth, private communication (2010).
- [231] J. J. Szymczak, M. Barbatti, J. T. Soo Hoo, J. A. Adkins, T. L. Windus, D. Nachtigallová und H. Lischka, *Photodynamics simulations of thymine: relaxation into the first excited singlet state.*, J. Phys. Chem. A **113**, 12686 (2009).
- [232] D. Asturiol, B. Lasorne, G. A. Worth, M. A. Robb und L. Blancafort, *Exploring the sloped-to-peaked S₂/S₁ seam of intersection of thymine with electronic structure and direct quantum dynamics calculations*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 4949 (2010).
- [233] D. Asturiol, B. Lasorne, M. A. Robb und L. Blancafort, *Photophysics of the π, π^* and n, π^* states of Thymine: MS-CASPT2 Minimum-Energy Paths and CASSCF on-the-fly Dynamics*, J. Phys. Chem. A **113**, 10211 (2009).
- [234] M. Barbatti, A. J. Aquino und H. Lischka, *Theoretical investigation of the mode-specific induced non-radiative decay in 2-pyridone*, Chemical Physics **349**, 278 (2008).
- [235] L. Lapinski, M. J. Nowak, A. Leś und L. Adamowicz, *Ab initio calculations of IR spectra in identification of products of matrix isolation photochemistry: Dewar form of 4 (3H)-pyrimidinone*, J. Am. Chem. Soc. **116**, 1461 (1994).

- [236] J. Taylor, D. Garrett und M. Cohrs, *Solution-state structure of the Dewar Pyrimidinone Photoproduct of Thymidyl-(3' → 5')-thymidine.*, *Biochemistry* **27**, 7206 (1988).
- [237] O. F. Mohammed, D. Pines, J. Dreyer, E. Pines und E. T. J. Nibbering, *Sequential proton transfer through water bridges in acid-base reactions.*, *Science* **310**, 83 (2005).
- [238] M. K. Kuimova, A. J. Cowan, P. Matousek, A. W. Parker, X. Z. Sun, M. Towrie und M. W. George, *Monitoring the direct and indirect damage of DNA bases and polynucleotides by using time-resolved infrared spectroscopy.*, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **103**, 2150 (2006).
- [239] F. O. Koller, K. Haiser, M. Huber, T. E. Schrader, N. Regner, W. J. Schreier und W. Zinth, *Generation of narrowband subpicosecond mid- infrared pulses via difference frequency mixing of chirped near-infrared pulses*, *Opt. Lett.* **32**, 3339 (2007).
- [240] K. Adamczyk, M. Prémont-Schwarz, D. Pines, E. Pines und E. T. J. Nibbering, *Real-time observation of carbonic acid formation in aqueous solution.*, *Science* **326**, 1690 (2009).
- [241] A. W. Parker, C. Y. Lin, M. W. George, M. Towrie und M. K. Kuimova, *Infrared characterization of the guanine radical cation: finger printing DNA damage.*, *J. Phys. Chem. B* **114**, 3660 (2010).
- [242] M. R. Panman, P. Bodis, D. J. Shaw, B. H. Bakker, A. C. Newton, E. R. Kay, A. M. Brouwer, W. J. Buma, D. A. Leigh und S. Woutersen, *Operation mechanism of a molecular machine revealed using time-resolved vibrational spectroscopy.*, *Science* **328**, 1255 (2010).
- [243] H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov und H. Schimmel, *Reference scales for the characterization of cationic electrophiles and neutral nucleophiles.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9500 (2001).
- [244] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr und R. A. McClelland, *Photo-heterolysis and homolysis of substituted diphenylmethyl halides, acetates, and phenyl ethers in acetonitrile: characterization of diphenylmethyl cations and radicals generated by 248-nm laser flash photolysis*, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 6918 (1990).
- [245] A. A. Tishkov, U. Schmidhammer, S. Roth, E. Riedle und H. Mayr, *Die ambivalente Reaktivität von Nitrit-Ionen neu aufgerollt*, *Angew. Chem.* **117**, 4699 (2005).

- [246] U. Schmidhammer, S. Roth, E. Riedle, A. A. Tishkov und H. Mayr, *Compact laser flash photolysis techniques compatible with ultrafast pump-probe setups*, Review of Scientific Instruments **76**, 093111 (2005).
- [247] L. R. Heeb und K. S. Peters, *Picosecond kinetic study of the photoinduced homolysis of benzhydryl acetates: the nature of the conversion of radical pairs into ion pairs.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 1711 (2008).
- [248] A. A. Deniz, B. Li und K. S. Peters, *Role of Polarization Caging in the SN1 Reaction of Diphenylmethyl Chloride: A Picosecond Kinetic Study*, J. Phys. Chem. **99**, 12209 (1995).
- [249] J. A. Pincock, *Photochemistry of Arylmethyl Esters in Nucleophilic Solvents: Radical Pair and Ion Pair Intermediates*, Acc. Chem. Res. **30**, 43 (1997).
- [250] T. B. Phan, C. Nolte, S. Kobayashi, A. R. Ofial und H. Mayr, *Can One Predict Changes from SN1 to SN2 Mechanism?*, J. Am. Chem. Soc. **131**, 11392 (2009).
- [251] K. Iwata und H. Hamaguchi, *Photoinduced Picosecond Bimolecular Reaction between trans-Stilbene and Carbon Tetrachloride*, Bull. Chem. Soc. Jap. **70**, 2677 (1997).
- [252] K. Iwata und H. Hamaguchi, *Mechanism of the photochemical reaction between anthracene and carbon tetrachloride studied by time-resolved infrared spectroscopy*, J. Mol. Struct. **413**, 101 (1997).
- [253] K. Iwata und H. Takahashi, *Photoinduced Cl transfer reaction between biphenyl and carbon tetrachloride studied by nanosecond time-resolved infrared spectroscopy and picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy*, J. Mol. Struct. **598**, 97 (2001).
- [254] K. Iwata, *Ultrafast bimolecular radical reaction between S1p-terphenyl and carbon tetrachloride: mode-specific acceleration of vibrational dephasing in reactant molecule*, J. Raman Spect. **39**, 1512 (2008).
- [255] M. Glasbeek und H. Zhang, *Femtosecond studies of solvation and intramolecular configurational dynamics of fluorophores in liquid solution*, Chem. Rev. **104**, 1929 (2004).
- [256] L. E. Manring und K. S. Peters, *Picosecond Dynamics of the Photodissociation of Triarylmethanes*, J. Phys. Chem. **88**, 3516 (1984).
- [257] T. Bizjak, J. Karpiuk, S. Lochbrunner und E. Riedle, *50-fs Photoinduced Intramolecular Charge Separation in Triphenylmethane Lactones*, J. Phys. Chem. A **108**, 10763 (2004).
- [258] C. F. Sailer und E. Riedle, private communication (2010).

- [259] J. Sun und K. Ruedenberg, *Quadratic steepest descent on potential energy surfaces. II. Reaction path following without analytic Hessians*, J. Chem. Phys. **99**, 5269 (1993).
- [260] L. Kurtz, A. Hofmann und R. de Vivie-Riedle, *Groundstate normal mode analysis: Linking excited state dynamics and experimental observables*, J. Chem. Phys. **114**, 6151 (2001).
- [261] X. Chapuisat, A. Belafhal und A. Nauts, *N-body quantum-mechanical Hamiltonians: Extrapotential terms*, J. Mol. Spect. **149**, 274 (1991).
- [262] R. Franke, *Smooth interpolation of scattered data by local thin plate splines*, Comput. Maths. Appl. **8**, 273 (1982).
- [263] I. Cooper, *On the determination of radial coupling matrix elements for non-adiabatic transitions*, J. Phys. B **24**, 1517 (1991).
- [264] H.-J. Werner, B. Follmeg und M. H. Alexander, *Adiabatic and diabatic potential energy surfaces for collisions of CN ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$) with He*, J. Chem. Phys. **89**, 3139 (1988).
- [265] R. Kosloff, *Time-Dependent Quantum-Mechanical Methods for Molecular Dynamics*, J. Phys. Chem. **92**, 2087 (1988).
- [266] C. Leforestier, R. H. Bisslinger, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldborg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, . Roncero und R. Kosloff, *A Comparison of Different Propagation Schemes for the Time Dependent Propagation Schrödinger Equation*, J. Comput. Phys. **94**, 59 (1991).
- [267] J. Manz, K. Sundermann und R. de Vivie-Riedle, *Quantum Optimal Control Strategies for Photoisomerization via Electronically Excited States*, Chem. Phys. Lett. **290**, 415 (1998).
- [268] B. P. Fingerhut, *Precursor-Moleküle durch kurze Laserpulse: Quantenchemische und quantendynamische Studien an Diphenylmethylchlorid*, Diplomarbeit, LMU, Munich, Germany (2005).
- [269] A. Warshel, *Electrostatic basis of structure-function correlation in proteins*, Acc. Chem. Res. **14**, 284 (1981).
- [270] R. Valero, L. Song, J. Gao und D. G. Truhlar, *Perspective on Diabatic Models of Chemical Reactivity as Illustrated by the Gas-Phase $S(N)2$ Reaction of Acetate Ion with 1,2-Dichloroethane.*, J. Chem. Theory Comput. **5**, 1 (2009).
- [271] C. O. da Silva, B. Mennucci und T. Vreven, *Combining Microsolvation and Polarizable Continuum Studies: New Insights in the Rotation Mechanism of Amides in Water*, J. Phys. Chem. A **107**, 6630 (2003).

- [272] R. M. Levy, D. B. Kitchen, J. T. Blair und K. Krogh-Jespersen, *Molecular Dynamics Simulation of Time-Resolved Fluorescence and Nonequilibrium Solvation of Formaldehyde in Water*, J. Chem. Phys. **94**, 4470 (1990).
- [273] A. Ghosh, A. Remorino, M. J. Tucker und R. M. Hochstrasser, *2D IR photon echo spectroscopy reveals hydrogen bond dynamics of aromatic nitriles*, Chem. Phys. Lett. **469**, 325 (2009).
- [274] M. Nonella, G. Mathias und P. Tavan, *Infrared Spectrum of p -Benzoquinone in Water Obtained from a QM/MM Hybrid Molecular Dynamics Simulation*, J. Phys. Chem. A **107**, 8638 (2003).
- [275] E. Neria und A. Nitzan, *Simulation of solvation dynamics in simple polar solvents*, J. Chem. Phys. **96**, 5433 (1992).
- [276] S. Ashihara, N. Huse, A. Espagne, E. T. J. Nibbering und T. Elsaesser, *Ultrafast Structural Dynamics of Water Induced by Dissipation of Vibrational Energy*, J. Phys. Chem. A **111**, 743 (2007).
- [277] D. Sicinska, P. Paneth und D. G. Truhlar, *How Well Does Microsolvation Represent Macrosolvation? A Test Case: Dynamics of Decarboxylation of 4-Pyridylacetic Acid Zwitterion*, J. Phys. Chem. B **106**, 2708 (2002).
- [278] P. Siuda, N. Uras-Aytemiz und J. Sadlej, *Microsolvation of HCl within Cold NH₃ Clusters*, J. Phys. Chem. A **112**, 11423 (2008).
- [279] S. R. Mercier, O. V. Boyarkin, A. Kamariotis, M. Guglielmi, I. Tavernelli, M. Cascella, U. Rothlisberger und T. R. Rizzo, *Microsolvation effects on the excited-state dynamics of protonated tryptophan.*, J. Am. Chem. Soc. **128**, 16938 (2006).
- [280] C. Tanner, C. Manca und S. Leutwyler, *Probing the Threshold to H Atom Hydrogen-Bonded Ammonia Wire*, Science **302**, 1736 (2003).
- [281] O. F. Mohammed, D. Pines, E. T. J. Nibbering und E. Pines, *Base-induced solvent switches in acid-base reactions.*, Angew. Chem. (Int. Ed.) **46**, 1458 (2007).
- [282] M. J. Cox und H. J. Bakker, *Parallel proton transfer pathways in aqueous acid-base reactions.*, J. Chem. Phys. **128**, 174501 (2008).
- [283] M. J. Cox, R. L. A. Timmer, H. J. Bakker, S. Park und N. Agmon, *Distance-dependent proton transfer along water wires connecting acid-base pairs*, J. Phys. Chem. A **113**, 6599 (2009).
- [284] K. Heyne, O. F. Mohammed, A. Usman, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering und M. A. Cusanovich, *Structural evolution of the chromophore in the primary stages of trans/cis isomerization in photoactive yellow protein*, J. Am. Chem. Soc. **127**, 18100 (2005).

- [285] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schrieffer, C. F. Sailer und E. Riedle, *Sub-50 fs broadband absorption spectroscopy with tunable excitation: putting the analysis of ultrafast molecular dynamics on solid ground*, Appl. Phys. B **96**, 215 (2009).
- [286] O. Treutler und R. Ahlrichs, *Efficient Molecular Numerical Integration Schemes*, J. Chem. Phys. **102**, 346 (1995).
- [287] M. v. Arnim und R. Ahlrichs, *Performance of parallel TURBOMOLE for Density Functional Calculations*, J. Comput. Chem. **19**, 1746 (1998).
- [288] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler und R. Ahlrichs, *Auxiliary Basis Sets for Main Row Atoms and their Use to approximate Coulomb Potentials*, Theo. Chem. Acc. **97**, 119 (1997).
- [289] S. Grimme, *Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections.*, J. Comput. Chem. **25**, 1463 (2004).
- [290] S. Grimme, *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*, J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).
- [291] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, Oxford (1995).
- [292] F. Ingrosso, R. Rey, T. Elsaesser und J. T. Hynes, *Ultrafast energy transfer from the intramolecular bending vibration to librations in liquid water.*, J. Phys. Chem. A **113**, 6657 (2009).
- [293] P. Chu, F. Guenther, G. Rhoderick und W. Lafferty, *Quantitative Infrared Database*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov> (2010).
- [294] E. Tsuchida, Y. Kanada und M. Tsukada, *Density-functional study of liquid methanol*, Chem. Phys. Lett. **311**, 236 (1999).
- [295] F. Furche und D. Rappoport, *Density functional methods for excited states: equilibrium structure and electronic spectra*, Elsevier, Amsterdam (2005).
- [296] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler und R. Ahlrichs, *Calculation of excitation energies within time-dependent density functional theory using auxiliary basis set expansions*, Chem. Phys. Lett. **264**, 573 (1997).
- [297] R. Bauernschmitt und R. Ahlrichs, *Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory*, Chem. Phys. Lett. **256**, 454 (1996).
- [298] A. Klamt und G. Schüürmann, *A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 S. 799 (1993).

-
- [299] D. R. Yarkony, *Nuclear dynamics near conical intersections in the adiabatic representation: I. The effects of local topography on interstate transitions*, J. Chem. Phys. **114**, 2601 (2001).
- [300] M. A. El-Sayed, *Spin-Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics*, J. Chem. Phys. **38**, 2834 (1963).
- [301] M. Etinski, T. Fleig und C. M. Marian, *Intersystem crossing and characterization of dark states in the pyrimidine nucleobases uracil, thymine, and 1-methylthymine.*, J. Phys. Chem. A **113**, 11809 (2009).
- [302] M. Merchán, L. Serrano-Andrés, M. A. Robb und L. Blancafort, *Triplet-state formation along the ultrafast decay of excited singlet cytosine.*, J. Am. Chem. Soc. **127**, 1820 (2005).
- [303] S. Lobsiger, H.-M. Frey und S. Leutwyler, *Supersonic jet UV spectrum and non-radiative processes of the thymine analogue 5-methyl-2-hydroxypyrimidine*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 5032 (2010).
- [304] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel, *Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: The Program System TURBOMOLE*, Chem. Phys. Lett. **162**, 165 (1989).
- [305] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, *RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency*, Chem. Phys. Lett. **294**, 143 (1998).
- [306] A. D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [307] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [308] J. P. Perdew und Y. Wang, *Accurate and simple representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [309] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov und G. E. Scuseria, *Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids*, Phys. Rev. Lett. **91**, 146401 (2003).
- [310] C. Hättig und F. Weigend, *CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation*, J. Chem. Phys. **113**, 5154 (2000).
- [311] C. Hättig, *Geometry optimizations with the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation*, J. Chem. Phys. **118**, 7751 (2003).

- [312] C. Hättig, A. Hellweg und A. Köhn, *Distributed memory parallel implementation of energies and gradients for second-order Møller-Plesset perturbation theory with the resolution-of-the-identity approximation.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1159 (2006).
- [313] A. Dreuw, P. Harbach, J. Mewes und M. Wormit, *Quantum chemical excited state calculations on pigment-protein complexes require thorough geometry re-optimization of experimental crystal structures*, Theo. Chem. Acc. **125**, 419 (2010).

Lebenslauf

Benjamin Philipp Fingerhut

Geburtsdatum, Geburtsort 28.10.1979, Dachau
Familienstand ledig
Nationalität Deutsch

Schulausbildung

1986 – 1990 Grundschule Markt Indersdorf
1990 – 1999 Ignaz-Taschner-Gymnasium Dachau

Juni 1999 Abitur, Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

2000 – 2005 Studium Chemie
an der Ludwig-Maximilians-Universität, München

Oktober 2002 Vordiplom in Chemie
April 2005 Diplomprüfung in Chemie

Mai – Dezember 2005 Diplomarbeit
unter der Anleitung von Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle
an der Ludwig-Maximilians-Universität, München

2006 – 2010 Doktorarbeit
bei Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle
an der Ludwig-Maximilians-Universität, München

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in den letzten Jahren, während der Entstehung meiner Doktorarbeit auf die unterschiedlichste Weise unterstützt und damit zum Gelingen dieses Projekts beigetragen haben:

Zuallererst gilt mein Dank Prof. Regina de Vivie-Riedle, die es mir ermöglicht hat, über diese interessante Thematik zu promovieren. Ihre fachliche Betreuung durch Diskussionen und Denkanstöße, ihr menschliches Engagement und der wissenschaftlichen Freiraum hatten einen wesentlichen Teil am Entstehen dieser Arbeit. Das mir entgegengebrachte Vertrauen, sowie die vielen nationalen und internationalen Konferenzen, auf denen ich meine Arbeit vorstellen konnte, haben mich gefordert, inspiriert und gleichzeitig mein Vorankommen sehr unterstützt.

Desweiteren möchte ich mich bei allen Kooperationspartnern in den Arbeitsgruppen Zinth, Riedle und Carell, also Christian, Karin, Korbinian, Andreas, Nils und Igor, für die spannende und interessante Zusammenarbeit und den Ehrgeiz Theorie und Experiment zusammen zu bringen, bedanken.

Bei allen alten und neuen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe möchte ich mich für die tolle Atmosphäre, die Diskussionsbereitschaft und eine gute Zusammenarbeit, sowie für alle leckeren Kuchen, den Spaß beim Skifahren und Unifesten bedanken: Dorothee, Caroline, Judith, Brigitte, Markus, Artur, Philipp, Patrick und Sebastian. Nicht zu vergessen sind auch meine F-Praktikanten, Bacheloranden und Masteranden Daniel, Shengli, Sebastian, Sebastian und Sven.

Es hat immer Spaß gemacht, mit Euch allen zu arbeiten!

Meinen Eltern und meinem Bruder für die liebevolle Unterstützung und Tina für das geduldige Ertragen aller Arten von Quantenkatzen.