

Umgebungseinflüsse auf die Lumineszenzeigenschaften des Esculetins: Eine quantenchemische Studie

Masterarbeit

von

Jeremy Markus Kaminski

September 2020

durchgeführt am

**Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

Erstgutachterin: Prof. Dr. Christel M. Marian

Zweitgutachter: PD Dr. Oliver Weingart

Eidesstaatliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Textpassagen, die wörtlich oder dem Sinn nach auf Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren beruhen, sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde in dieser oder vergleichbarer Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Neuss, den 26. September 2020

(Jeremy Markus Kaminski)

Danksagung

Ich möchte mich bei Frau Prof. Dr. Christel Marian für die interessante Thematik und das entgegengebrachte Vertrauen bedanken.

Herrn PD Dr. Oliver Weingart danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Beiden möchte ich für eine gute Betreuung und für produktive Ratschläge danken.

Mein Dank gilt auch dem gesamten Arbeitskreis der Theoretischen Chemie und Computerchemie für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Zeit, die sich jederzeit für Fragen genommen wurde.

Zuletzt möchte ich mich bei Familie und Freunden für die Unterstützung während meines Studiums bedanken.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Photophysik des Esculetins quantenchemisch untersucht. Zusätzlich wird sich der Effekt verschiedener Umgebungseinflüsse auf die Lumineszenzeigenschaften des Esculetins angeschaut. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten. Dazu wurde Wasser als polar-protisches Lösungsmittel ausgewählt, da es auf der einen Seite implizit und auf der anderen Seite explizit in die Berechnungen einbezogen werden konnte. Als weiterer Umgebungseinfluss wurde eine Abhängigkeit vom pH-Wert in Form von der Berechnung deprotonierter Strukturen des Esculetins untersucht. Zuletzt ist die Behandlung des Esculins als Substitutionseffekt des Esculetins Gegenstand dieser Arbeit.

Sowohl Esculetin als auch Esculin zeigen in rigiden Medien eine duale Lumineszenz, die sich in einer bläulichen Fluoreszenz (bei Bestrahlung mit UV-Licht) und in einer grünlichen Phosphoreszenz (nach Ausschalten der Lampe) äußert. Die Optimierung aller an den photophysikalischen Prozessen beteiligten Zustände erfolgte für die Grundzustände mit DFT und für die elektronisch angeregten Zustände mit TDDFT und dem PBE0-Funktional. Nach anschließenden DFT/MRCI-Rechnungen war die Berechnung von Absorptions- und Emissionsspektren möglich, die den Vergleich zu experimentellen Spektren lieferten. Letztendlich wurden zur Beschreibung eines Mechanismus nach Anregung des Moleküls für alle entscheidenden Übergänge Ratenkonstanten berechnet.

Für alle Umgebungseinflüsse konnte ein meist beträchtlicher Effekt auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften des Esculetins festgestellt werden, mit wenigen Ausnahmen auch immer in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

Nach Anregung des Moleküls wird neben der dominierenden Fluoreszenz ein ISC-Übergang in angeregte Triplettzustände vermutet. Wegen hoher adiabatischer Energiedifferenzen zwischen angeregten Singulett- und Triplettzuständen wird das rISC ausgeschlossen. Die Phosphoreszenz ist nur in rigiden Medien sichtbar, da diese im Sekundenbereich stattfindet und im Normalfall dem schnellen nichtstrahlenden ISC-Übergang in den elektronischen Grundzustand unterliegt.

Abstract

In this thesis the photophysics of esculetin has been investigated quantum chemically. Additionally, the effect of various environmental influences on the luminescence properties of esculetin will be examined. The main focus is on the consideration of solvent effects. For this purpose, water was chosen as polar-protic solvent, because it could be included implicitly on the one hand and explicitly on the other hand. As a further environmental influence a dependence on the pH-value was investigated in form of calculating deprotonated structures of esculetin. Finally, the treatment of esculin as a substitution effect of esculetin is subject of this work.

Both esculetin and esculin show a dual luminescence in rigid media, which manifests itself in a bluish fluorescence (when irradiated with UV light) and a greenish phosphorescence (after switching off the lamp). The optimization of all states involved in the photophysical processes was performed for the ground states with DFT and for the electronically excited states with TDDFT and the PBE0 functional. After DFT/MRCI calculations, it was possible to calculate absorption and emission spectra, which provided the comparison to experimental spectra. Finally, rate constants were calculated for all decisive transitions to describe a mechanism after excitation of the molecule.

For all environmental influences a mostly considerable effect on the absorption and emission properties of the esculetin could be determined, with few exceptions always in good agreement with experimental data.

After excitation of the molecule, an ISC transition to excited triplet states is suspected in addition to the dominant fluorescence. Due to high adiabatic energy differences between excited singlet and triplet states, rISC is excluded. Phosphorescence is only visible in rigid media, since its lifetime is around a few seconds and is normally slower than the fast non-radiative ISC transition to the electronic ground state.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	IX
Abkürzungsverzeichnis	XIII
1 Einleitung und Motivation	1
2 Stand der Forschung	3
3 Theorie	7
3.1 Photophysikalische Prozesse	7
3.2 Elektronenkorrelation	8
3.3 Dichtefunktionaltheorie (DFT)	9
3.3.1 PBE0-Funktional	11
3.3.2 BH-LYP-Funktional	11
3.4 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT)	11
3.5 Multireferenzkonfigurationswechselwirkung (MRCI)	12
3.6 DFT/MRCI	14
3.7 Spin-Bahn-Kopplung	16
3.8 Ratenkonstanten	18
3.9 Lösungsmittelmodelle	20
3.9.1 COSMO	21
3.9.2 PCM	22
4 Methoden	23

5	Ergebnisse	25
5.1	Vakuum	25
5.1.1	Geometrien des Grundzustandes und der angeregten Zustände	25
5.1.2	Anregungen und Übergänge	30
5.1.3	Emission	33
5.1.4	Ratenkonstanten	36
5.2	Implizite Solvatisierung: COSMO und PCM	40
5.2.1	Geometrien des Grundzustandes und der angeregten Zustände	40
5.2.2	Anregungen und Übergänge	41
5.2.3	Emission	45
5.2.4	Ratenkonstanten	47
5.3	Explizite Solvatisierung	50
5.3.1	Geometrien des Grundzustandes und der angeregten Zustände	50
5.3.2	Anregungen und Übergänge	52
5.3.3	Emission	59
5.3.4	Ratenkonstanten	64
5.4	Einfluss des pH-Wertes	68
5.4.1	Geometrien des Grundzustandes und der angeregten Zustände	69
5.4.2	Anregungen und Übergänge	70
5.4.3	Emission	73
5.4.4	Ratenkonstanten	75
5.5	Einfluss der Dimerisierung	78
5.5.1	Geometrien des Grundzustands und der angeregten Zustände .	78
5.5.2	Anregungen und Übergänge	80
5.5.3	Emission	83
5.6	Substitutionseffekt: Esculin	85
5.6.1	Geometrien des Grundzustands und der angeregten Zustände .	86
5.6.2	Anregungen und Übergänge	88
5.6.3	Emission	90
5.7	Zusammenfassung	93
5.8	Ausblick	97
	Literaturverzeichnis	99

A Anhang	i
A.1 Stand der Forschung	i
A.2 Geometrien	iv
A.2.1 Optimierte Grundzustandsgeometrien im Vakuum	iv
A.2.2 Geometrieänderungen	xiv
A.3 Spektren	xxii
A.4 BH-LYP-Orbitale und Differenzdichten	xxv
A.5 DFT/MRCI-Tabellen	xxix

INHALTSVERZEICHNIS

Abbildungsverzeichnis

1.1	Chemische Struktur von Esculetin (a) und Esculin (b).	1
1.2	Esculin-Weinsäure-Co-Kristall unter diffusem Tageslicht (links), bei Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm (Mitte) und unmittelbar nach Ausschalten der Lampe (rechts).	2
2.1	Experimentelle Absorptionsspektren von Esculetin in Abhängigkeit vom pH-Wert ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L).	4
5.1	Verschiedene Konformere und ein Tautomer der vollständig protonierten Struktur des Esculetins.	26
5.2	Verwendete Atombezeichnungen für das Esculetin.	27
5.3	Ausgewählte BH-LYP-Orbitalbilder für das Esculetin im Vakuum.	28
5.4	Geometrie des ersten angeregten Singulettzustands in $\pi\pi^*$ -Symmetrie im Vakuum.	29
5.5	Absorptionsspektrum des Esculetins (Konformer 3) im Vakuum mit dem Original- und dem R2016-Hamiltonoperator.	33
5.6	Schwingungsaufgelöstes Fluoreszenzspektrum des Esculetins (Konformer 3) für den S_1 - S_0 -Übergang im Vakuum bei 300 K und 77 K.	34
5.7	Schwingungsaufgelöstes Phosphoreszenzspektrum des Esculetins (Konformer 3) für den T_1 - S_0 -Übergang im Vakuum bei 300 K und 77 K.	35
5.8	Schwingungen, die für die Schwingungsstruktur der Phosphoreszenz verantwortlich sein können.	36
5.9	DFT/MRCI-Energien an der S_0 -Geometrie und an den Geometrien angeregter Zustände im Vakuum. Alle Energien sind relativ zum S_0 -Minimum angegeben.	37
5.10	Ratenkonstanten der nichtstrahlenden Prozesse im Vakuum bei 77 K (a) und 300 K (b).	39

5.11	Ausgewählte BH-LYP-Orbitalbilder für das Esculetin in Wasser mit COSMO und PCM.	42
5.12	Absorptionsspektrum des Esculetins im Vakuum und in implizitem Lösungsmittel Wasser mit COSMO und mit PCM.	43
5.13	Schwingungsaufgelöstes Fluoreszenzspektrum des Esculetins für den S_1 - S_0 -Übergang in Wasser mit PCM im Vergleich zum Vakuum bei 300 K und 77 K.	45
5.14	Schwingungsaufgelöstes Phosphoreszenzspektrum des Esculetins für den T_1 - S_0 -Übergang in Wasser mit PCM im Vergleich zum Vakuum bei 300 K und 77 K.	47
5.15	Energetische Lage der Zustände in Wasser mit PCM. Alle angegebenen Ratenkonstanten sind bei 300 K berechnet. Ratenkonstanten von nichtstrahlenden Übergängen mit einem Wert unter 1 s^{-1} sind für die Photophysik irrelevant und deshalb nicht abgebildet.	48
5.16	Grundzustandsgeometrie des Esculetins (Konformer 3) mit sechs expliziten Wassermolekülen.	51
5.17	Veränderung des Absorptionsspektrum des Esculetins vom Vakuum zu PCM und zu PCM + $6H_2O$	53
5.18	Alle an den Anregungen beteiligten Orbitale für das Konformer 3 des Esculetins mit sechs expliziten Wassermolekülen und PCM.	55
5.19	Absorptionsspektrum Konformer 3 und experimentelle Spektren in wässriger Lösung bei pH=4 und pH=5.	57
5.20	Schwingungsaufgelöstes Absorptionsspektrum für Konformer 3 im Vakuum vom Grundzustand in den ersten angeregten Singulettzustand.	59
5.21	Emissionsspektrum (Fluoreszenz) $S_1 - S_0$ bei 77 K (schwarz) und bei 300 K (rot) im Vergleich mit experimentellen Spektren bei 300 K in einem Weinsäure-Kristall (grün), in einer erstarrten Weinsäure-Schmelze (blau) und in wässriger Lösung bei pH = 7.4 (magenta).	61
5.22	Emissionsspektrum (Phosphoreszenz) $T_1 - S_0$ bei 77 K (schwarz) und bei 300 K (rot) im Vergleich mit experimentellen Spektren bei 300 K in einem Weinsäure-Kristall (grün) und in einer erstarrten Weinsäure-Schmelze (blau).	62
5.23	Schwingungen, die für die Schwingungsstruktur der Phosphoreszenz verantwortlich sein können.	64

5.24	Ratenkonstanten mit Energieshifts durch Berücksichtigung expliziter Solvensmoleküle bei 300 K zu PCM.	66
5.25	Ratenkonstanten der elektronischen Übergänge für das Esculin in Glucoseglas bei 300 K.	67
5.26	Verschiedene Protonierungszustände des Esculetins.	68
5.27	Grundzustandsgeometrien der deprotonierten Strukturen des Esculetins in expliziter Lösungsumgebung.	69
5.28	Langweilliger Teil der Absorptionsspektren in Abhängigkeit vom Protonierungszustand des Esculetins bei 300 K im Vakuum. Alle Spektren sind auf die Intensität der jeweiligen einen Bande normiert. Es handelt sich nicht zwingend um das Hauptabsorptionsmaximum des gesamten Spektrums.	70
5.29	Absorptionsspektren in Abhängigkeit vom Protonierungszustand des Esculetins bei 300 K mit sechs expliziten Wassermolekülen und COSMO.	71
5.30	Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit vom Protonierungszustand des Esculetins bei 77 K im Vakuum.	74
5.31	Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit vom Protonierungszustand des Esculetins bei 77 K in Wasser mit PCM. Vergleich mit einem experimentellen Spektrum bei pH = 7.4 in Wasser bei 300 K.	75
5.32	Optimierte Grundzustandsgeometrie des Esculetin-Dimers im Vakuum.	78
5.33	Optimierte Geometrien des Esculetin-Dimers im Vakuum für den ersten angeregten Singulett- und den ersten angeregten Triplettzustand.	79
5.34	Darstellung der Elektronen-Loch-Korrelation für das Dimer des Esculetins im Vakuum. Die Skala reicht von 0 (weiß) bis 1 (schwarz).	81
5.35	Charakter der Übergänge in die ersten zehn angeregten Singulettzustände aus TheoDORE. Lokale Anregungen auf dem ersten oder auf dem zweiten Fragment sind in blau und CT-Übergänge vom ersten auf das zweite bzw. vom zweiten auf das erste Fragment sind in rot dargestellt.	81
5.36	Absorptionsspektrum des Monomers und des Dimers im Vakuum und mit PCM in Wasser.	83
5.37	Schwingungsaufgelöstes Phosphoreszenzspektrum des Dimers im Vakuum bei 77 K und 300 K.	85

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

5.38	Grundzustandsgeometrie des Esculins im Vakuum mit verwendeter Atombezeichnung.	86
5.39	Absorptionsspektrum Esculetin und Esculin im Vakuum und in Wasser (PCM).	89
5.40	Differenzdichten für das Esculin im Vakuum.	90
5.41	DFT/MRCI-Energien an der S_0 -Geometrie und an den Geometrien angeregter Zustände im Vakuum. Alle Energien sind relativ zum S_0 -Minimum angegeben.	91
A.1	Experimentelles Absorptionsspektrum von Esculetin in Ethanol und Dioxan.	i
A.2	Emissionsspektrum (Fluoreszenz (a) und Phosphoreszenz (b)) des Esculins in Glucoseglas bei Raumtemperatur.	ii
A.3	Denkbare mechanistische Schritte einer intramolekularen Pinakolisierung von Esculin.	iii
A.4	Absorptionsspektren des Esculetins in Wasser mit sechs expliziten Wassermolekülen und COSMO von Konformer 1 (schwarz), Konformer 2 (rot) und Konformer 3 (grün).	xxii
A.5	Emissionsspektrum (Fluoreszenz) $S_1 - S_0$ des Esculetins bei 77 K und 300 K im Vakuum (schwarz), mit PCM (rot), mit PCM und cLR (grün), mit PCM und expliziten Wassermolekülen (blau) und mit PCM und expliziten Wassermolekülen und cLR (magenta).	xxiii
A.6	Emissionsspektrum (Phosphoreszenz) $T_1 - S_0$ des Esculetins bei 77 K und 300 K im Vakuum (schwarz), mit PCM (rot), mit PCM und cLR (grün), mit PCM und expliziten Wassermolekülen (blau) und mit PCM und expliziten Wassermolekülen und cLR (magenta).	xxiv
A.7	Ausgewählte Differenzdichten für das Esculetin im Vakuum.	xxv
A.8	Ausgewählte BH-LYP-Orbitale für die deprotonierten Strukturen des Esculetins im Vakuum.	xxvi
A.9	Ausgewählte Differenzdichten für das Esculetin-Dimer im Vakuum.	xxvii
A.10	Ausgewählte BH-LYP-Orbitale für das Esculin im Vakuum.	xxviii

Tabellenverzeichnis

5.1	Grundzustandsenergien der protonierten Konformere und des Tautomers im Vakuum.	26
5.2	Ausgewählte Anregungen und Übergänge für das dritte Konformer des Esculetins auf DFT/MRCI-Niveau mit dem R2016- und dem Original-Hamiltonoperator im Vakuum.	31
5.3	Ausgewählte Anregungen und Übergänge für das dritte Konformer des Esculetins auf DFT/MRCI-Niveau mit dem R2016- und dem Original-Hamiltonoperator im Vakuum.	32
5.4	Emissionsbanden der Phosphoreszenz und deren energetischer Abstand zueinander bei 77 K.	36
5.5	Ausgewählte Anregungen und Übergänge für das dritte Konformer des Esculetins auf DFT/MRCI-Niveau mit dem R2016-Hamiltonoperator in Wasser mit PCM.	44
5.6	Ausgewählte Anregungen und Übergänge für das dritte Konformer des Esculetins auf DFT/MRCI-Niveau mit dem R2016-Hamiltonoperator in Wasser mit COSMO.	44
5.7	Grundzustandsenergien der protonierten Konformere mit sechs expliziten Wassermolekülen und COSMO für äußere Lösungsmittelschichten.	51
5.8	Ausgewählte Anregungen und Übergänge für das dritte Konformer des Esculetins auf DFT/MRCI-Niveau mit dem R2016-Hamiltonoperator in Wasser mit PCM und sechs expliziten Lösungsmittelmolekülen.	54
5.9	Einfluss des Lösungsmittelmodells auf die energetische Lage der Zustände für Konformer 3 des Esculetins an der S_0 -Geometrie.	56
5.10	Zusammenfassung literaturbekannter Absorptionsmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln, sortiert in aufsteigender Reihenfolge der Absorptionsmaxima.	58

TABELLENVERZEICHNIS

5.11 Zusammenfassung literaturbekannter Emissionsmaxima (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) in verschiedenen Lösungsmitteln, sortiert in aufsteigender Reihenfolge der Fluoreszenzmaxima.	60
5.12 Theoretisch berechnete Absorptionsmaxima	72
5.13 Berechnete Emissionsmaxima (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) der verschiedenen Protonierungszustände des Esculetins im Vakuum und in Wasser (PCM) bei 77 K und 300 K.	73
5.14 Fluoreszenz und Phosphoreszenz in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Protonierungszustand.	76
5.15 ISC- und rISC-Ratenkonstanten in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Protonierungszustand.	77
5.16 Vergleich der Bindungslängen der Kristallstruktur mit denen der optimierten Struktur des Grundzustands im Vakuum.	87
5.17 Vergleich der Bindungswinkel der Kristallstruktur mit denen der optimierten Struktur des Grundzustands im Vakuum.	87
5.18 Zusammenfassung literaturbekannter Absorptionsmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln.	90
5.19 Zusammenfassung literaturbekannter Emissionsmaxima (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) in verschiedenen Lösungsmitteln.	92
A.1 Optimierte Grundzustandsgeometrie des Esculetins (Konformer 3).	iv
A.2 Optimierte Grundzustandsgeometrie des Esculetins (Konformer 3) mit 6 H ₂ O.	v
A.3 Optimierte Grundzustandsgeometrie des am O6 einfach deprotonierten Esculetins.	vi
A.4 Optimierte Grundzustandsgeometrie des am O6 einfach deprotonierten Esculetins mit 7 H ₂ O.	vii
A.5 Optimierte Grundzustandsgeometrie des am O7 einfach deprotonierten Esculetins.	viii
A.6 Optimierte Grundzustandsgeometrie des am O7 einfach deprotonierten Esculetins mit 7 H ₂ O.	ix
A.7 Optimierte Grundzustandsgeometrie des am O6 und O7 doppelt deprotonierten Esculetins.	x

A.8	Optimierte Grundzustandsgeometrie des am O6 und O7 doppelt deprotonierten Esculetins mit 9 H ₂ O.	xi
A.9	Optimierte Grundzustandsgeometrie des Esculetin-Dimers.	xii
A.10	Optimierte Grundzustandsgeometrie des Esculins (E6G).	xiii
A.11	Vergleich der Bindungslängen des dritten Konformers mit einer Kristallstruktur. (Anm.: Die Werte in Klammern sind nicht aussagekräftig, da in der Röntgenstrukturanalyse keine H-Atome sichtbar und diese nachträglich modelliert sind.)	xiv
A.12	Vergleich der Bindungswinkel des dritten Konformers mit einer Kristallstruktur. (Anm.: Die Werte in Klammern sind nicht aussagekräftig, da in der Röntgenstrukturanalyse keine H-Atome sichtbar und diese nachträglich modelliert sind.)	xv
A.13	Bindungslängenvergleich $S_{\pi\pi^*} - S_0$ für Konformer 3 im Vakuum.	xvi
A.14	Bindungswinkelvergleich $S_{\pi\pi^*} - S_0$ für Konformer 3 im Vakuum.	xvi
A.15	Bindungslängenvergleich $T_{\pi\pi^*} - S_0$ für Konformer 3 im Vakuum.	xvii
A.16	Bindungswinkelvergleich $T_{\pi\pi^*} - S_0$ für Konformer 3 im Vakuum.	xvii
A.17	Bindungslängenvergleich $T_{n\pi^*} - S_0$ für Konformer 3 im Vakuum.	xviii
A.18	Bindungswinkelvergleich $T_{n\pi^*} - S_0$ für Konformer 3 im Vakuum.	xviii
A.19	Bindungslängen beider Esculetin-Fragmente im Dimer (Vakuum).	xix
A.20	Bindungswinkel beider Esculetin-Fragmente im Dimer (Vakuum).	xix
A.21	Bindungslängen des $S_{\pi\pi^*}$ -Zustandes vom Dimer (Vakuum).	xx
A.22	Bindungswinkel des $S_{\pi\pi^*}$ -Zustandes vom Dimer (Vakuum).	xx
A.23	Bindungslängen des $T_{\pi\pi^*}$ -Zustandes vom Dimer (Vakuum).	xxi
A.24	Bindungswinkel des $T_{\pi\pi^*}$ -Zustandes vom Dimer (Vakuum).	xxi
A.25	Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das dritte Konformer des Esculetins im Vakuum.	xxx
A.26	Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das dritte Konformer des Esculetins in Wasser (COSMO).	xxxix
A.27	Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das dritte Konformer des Esculetins in Wasser (PCM).	xxxix
A.28	Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das dritte Konformer des Esculetins in Wasser mit expliziten Lösungsmittelmolekülen und PCM.	xxxix

TABELLENVERZEICHNIS

A.29 Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O6 einfach deprotonierte Esculetin im Vakuum.	xxxiv
A.30 Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O6 einfach deprotonierte Esculetin in Wasser (PCM).	xxxiv
A.31 Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O6 einfach deprotonierte Esculetin in Wasser mit expliziten Lösungsmittelmolekülen und PCM.	xxxv
A.32 Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O7 einfach deprotonierte Esculetin im Vakuum.	xxxv
A.33 Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O7 einfach deprotonierte Esculetin in Wasser (PCM).	xxxvi
A.34 Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O7 einfach deprotonierte Esculetin in Wasser mit expliziten Lösungsmittelmolekülen und PCM.	xxxvi
A.35 Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O6 und O7 doppelt deprotonierte Esculetin im Vakuum.	xxxvii
A.36 Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O6 und O7 doppelt deprotonierte Esculetin in Wasser (PCM).	xxxvii
A.37 Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O6 und O7 doppelt deprotonierte Esculetin in Wasser mit expliziten Lösungsmittelmolekülen und PCM.	xxxviii
A.38 Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das Dimer des Esculetins im Vakuum.	xxxix
A.39 Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das Dimer des Esculetins in Wasser (PCM).	xl
A.40 Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das Esculin im Vakuum.	xli
A.41 Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das Esculin in Wasser (PCM).	xli

Abkürzungsverzeichnis

AMFI	Atomic Mean-Field Integral
B3LYP	Becke-3-Lee-Yang-Parr
B88	Austauschfunktional von Becke (1988)
BH-LYP	Becke-„half-and-half“-Lee-Yang-Parr
CI	Configuration Interaction
CISD	CI with Single and Double excitations
cLR	Corrected Linear Response
COSMO	Conductor-like Screening Model
CSF	Configuration State Function
CT	Charge-Transfer
DFT	Density Functional Theory
E6G	Esculetin-6-Glykosid
E7G	Esculetin-7-Glykosid
f(L)	Oszillatorstärke
FC	Franck-Condon
GAFF	Generalized Atomic Force Field
GGA	Generalized Gradient Approximation
HF	Hartree-Fock

Abkürzungsverzeichnis

HOMO	H ighest O ccupied M olecular O rbital
IC	I nternal C onversion
ISC	I ntersystem C rossing
KS	K ohn- S ham
LDA	L ocal D ensity A pproximation
LSDA	L ocal S pin D ensity A pproximation
LUMO	L owest U noccupied M olecular O rbital
MM	M olekül m echanik
MRCI	M ultireference C onfiguration I nteraction
PBE	P erdew- B urke- E nzerhof
PCM	P olarizable C ontinuum M odel
rISC	R everse I ntersystem C rossing
RHF	R estricted H artree- F ock
SAS	S olvent A ccesible S urface
SCRF	S elf- C onsistent R eaction F ield
SPOCK	S pin- O rbital- C oupling- K it
TADF	T hermally A ctivated D elayed F luorescence
TDA	T amm- D ancoff- A pproximation
TDDFT	T ime D ependent D ensity F unctional T heory
UV	U ltraviolett

1 Einleitung und Motivation

Esculetin ist ein Coumarin-Derivat, welches jeweils eine Hydroxygruppe am C6-Atom und am C7-Atom besitzt. Es kann durch Lactonisierung der Kaffeesäure (3,4-Dihydroxycimtsäure) gewonnen werden. Ursprünglich wurde das Esculetin in der Rinde der Rosskastanie (*Aesculus hippocastanum*) gefunden.^[1] Die Verwendung von Rosskastanienextrakten für Textilfasern hat schon im Jahre 1929 zur Entdeckung von optischen Aufhellern durch Paul Kraus geführt.^[2] Er hatte Wolle mit Esculetin-haltigen Rosskastanienextrakten versetzt und durch Bestrahlung mit UV-Licht in Form von starker Sonneneinstrahlung eine optische Aufhellung der Wolle erzielt. Der Grund dafür ist die sichtbare bläuliche Fluoreszenz, die sowohl Esculetin- als auch Esculin-haltige Pflanzen (Esculin = Esculetin-6-Glykosid) bei Bestrahlung mit UV-Licht aufweisen.^{[3][4]}

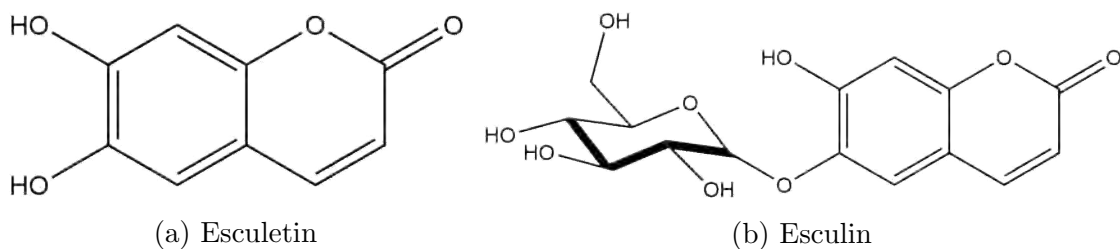


Abbildung 1.1: Chemische Struktur von Esculetin (a) und Esculin (b).

Das Esculetin kommt zahlreich in der Natur vor, wie z.B. in der Zichorie (als 7-Glykosid), in der Tollkirsche, im Stechapfel, im Fingerhut sowie in Farnen und anderen Pflanzen (als β -Glykoside).^{[3][1]} Die vielseitige Wirkung des Esculetins und des Esculins wurde sich in der Naturheilkunde zu Nutze gemacht. In der chinesischen Medizin wird das Esculetin in Form von der chinesischen Eschenrinde angewendet und wirkt antibiotisch, respiratorisch und entzündungshemmend für Gallenblase, Leber und Dickdarm. Die Zichorie wird zur Arzneimittelherstellung verwendet und

1 Einleitung und Motivation

zur Bekämpfung von Magen-, Darm-, Leber-, Milz- und Hautkrankheiten genutzt.^[1] Speziell bei Anwendung für die Leber wird ausgenutzt, dass das Esculetin die lebertoxische Wirkung von Tetrachlorkohlenstoff und Paracetamol inhibiert.^[1] Ebenso werden Esculetin und Esculin durch ihre auf Blutkapillaren permeabilitätsvermindernde Wirkung in Arzneimitteln zur Behandlung von Krampfadern, Sportverletzungen, Hämorrhiden und Thrombosen in Form von Rosskastanienextrakten verwendet. Als letzte Eigenschaft ist die antioxidative Wirkung aller Coumarine zu nennen, die gegen oxidativen Stress schützt und dadurch ausgelöste Krankheiten verhindert.^[5]

Aus photophysikalischer Sicht ist das Esculetin ebenfalls sehr interessant. Es weist in rigiden Medien neben einer bläulichen Fluoreszenz auch eine grünliche Phosphoreszenz auf.^[4] Die folgende Abbildung 1.2 zeigt die duale Lumineszenz eines Esculin-Weinsäure-Co-Kristalls unter diffusem Tageslicht (links), unter Bestrahlung mit UV-Licht bei einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm (Mitte) und unmittelbar nach Ausschalten der UV-Lampe (rechts).

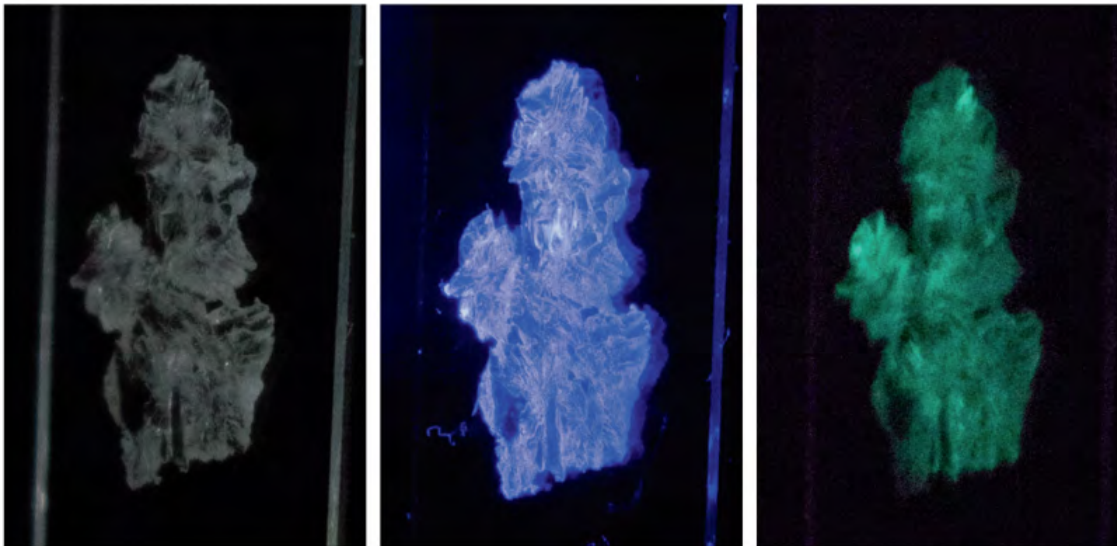


Abbildung 1.2: Esculin-Weinsäure-Co-Kristall unter diffusem Tageslicht (links), bei Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm (Mitte) und unmittelbar nach Ausschalten der Lampe (rechts).^[4]

In dieser Arbeit soll die duale Lumineszenz quantenchemisch untersucht und erklärt werden. Dazu wird im nächsten Abschnitt der aktuelle Stand der Forschung wiedergegeben und anschließend die eigenen Ergebnisse dargestellt und gedeutet.

2 Stand der Forschung

Das Esculetin ist Gegenstand vieler Veröffentlichungen, von denen sich nur wenige mit der experimentell bestimmbar dualen Lumineszenz oder mit theoretischen Berechnungen beschäftigen. In diesem Abschnitt soll ein Teil der aktuellen Forschung wiedergegeben werden, der für diese Arbeit relevant ist.

Bereits 1977 wurde von Ueno et al.^[6] eine Röntgenkristallstruktur des Esculetins veröffentlicht. Es kristallisiert in einer monoklinen Einheitszelle (Raumgruppe $P2_1/c$) mit den Seitenlängen $a = 8.277$, $b = 6.884$ und $c = 13.248$ Å. In der Elementarzelle befinden sich $Z = 4$ Moleküle. 1985 wurde letztendlich auch von Ueno et al.^[7] die Kristallstruktur des Esculins aufgeklärt. Es liegt in zwei Strukturen vor (Esculetin-6-Glykosid (E6G) und Esculetin-7-Glykosid (E7G)), die sich wie Konstitutionsisomere verhalten. Das $E6G \cdot 1.5 H_2O$ hat eine orthorhombische Elementarzelle (Raumgruppe $P2_12_12_1$) mit $a = 11.358$, $b = 36.850$ und $c = 7.663$ Å und $Z = 8$ Molekülen. Das $E7G \cdot 2.0 H_2O$ besitzt ebenfalls eine orthorhombische Elementarzelle (Raumgruppe $P2_12_12_1$) mit $a = 4.507$, $b = 13.077$ und $c = 27.748$ Å und $Z = 4$ Molekülen. Das E6G liegt zusätzlich in zwei verschiedenen Konformeren vor, die sich im Torsionswinkel an der glykosidischen Bindung (-58.2° und 14.3°) unterscheiden. Da die Konjugation im Coumarin beim E6G weniger gestört wird und eine mesomere Grenzformel aufgestellt werden kann, ist es stabiler als das E7G. Deswegen wird das E7G durch die Transglucosidase zu E6G umgewandelt.

Person et al.^[8] untersuchten die Abhängigkeit des Absorptionsspektrums vom pH-Wert. Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit im Experiment (s. Abb. 2.1). Bei niedrigem pH-Wert ist eine Doppelbande bei 295 nm und 345 nm zu sehen. Mit steigendem pH-Wert sinkt die Intensität der Bande bei 345 nm und es entsteht eine neue Bande bei 385 nm. Bei etwa 355 nm wurde ein isosbestischer Punkt gefunden, der auf ein Gleichgewicht zwischen zwei Strukturen hindeutet. Die theoretischen Berechnungen dazu wurden mit Gaussian 09, dem B3LYP-Funktional und dem Basissatz 6-311+G(d,p) ohne Berücksichtigung von Symmetrie durchgeführt. Die

pH-Wert-Abhängigkeit konnte mit der schrittweisen Deprotonierung des Esculetins erklärt werden. Dabei wird zuerst die 7-OH-Gruppe deprotoniert, da diese durch die anschließende Mesomeriestabilisierung der entstehenden Ladung eine höhere Azidität besitzt. Der pKs-Wert wird mit 7.6 ± 0.1 angegeben. Das Esculetin bildet bevorzugt Komplexe mit Metallionen wie Al, Pb und Cu. Darauf wird hier nicht weiter eingegangen.

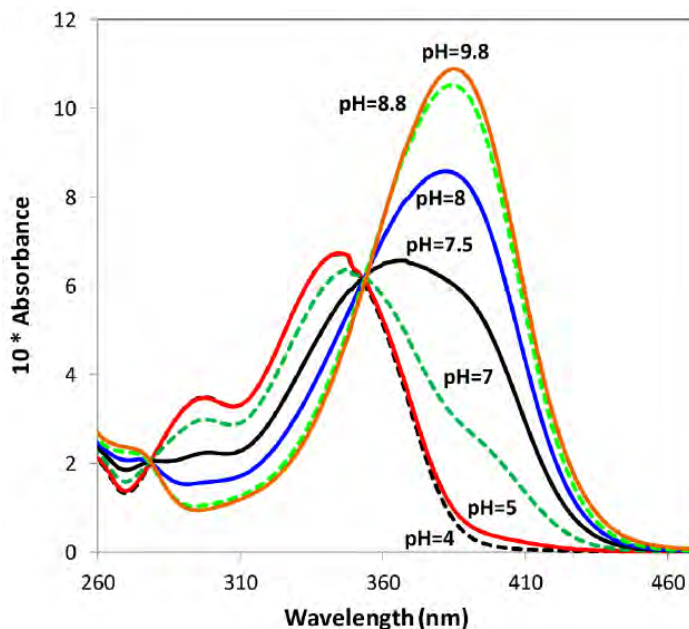


Abbildung 2.1: Experimentelle Absorptionsspektren von Esculetin in Abhängigkeit vom pH-Wert ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L).^[8]

Abu-Eittah et al.^[9] haben eine experimentelle Studie über das elektronische Absorptionsverhalten einiger Coumarine präsentiert. Im Falle des Esculetins wurden Absorptionsspektren in Ethanol (polar) und Dioxan (unpolar) aufgenommen (s. Abb. A.1). Für das unsubstituierte Coumarin ist kein Lösungsmiteinfluss auf das Spektrum zu erkennen. Das liegt an der gleichbleibenden Polarität des angeregten Zustands im Vergleich zum Grundzustand. Würde der elektronische Übergang zu einem polaren angeregten Zustand führen, würde dieser in polaren Lösungsmittel stabilisiert und das Absorptionsspektrum bathochrom verschoben werden. Die drei auftretenden Banden können alle $\pi\pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden, da diese eine hohe Intensität aufweisen. Übergänge mit $n\pi^*$ -Charakter sind normalerweise „symmetrieverboten“, werden dennoch mit geringer Intensität beobachtet. Bei Umbelliferon

(7-Hydroxycoumarin) ist durch die mögliche Ausbildung einer Resonanzstruktur das Absorptionsspektrum relativ zum unsubstituierten Coumarin rotverschoben. Beim Esculetin sorgt die Einführung einer weiteren Hydroxygruppe für eine erneute Rotverschiebung relativ zum Umbelliferon.

Der experimentell bestimmbaren Fluoreszenz verschiedener Coumarine haben sich Crosby et al.^[10] im Jahre 1962 gewidmet. Die Fluoreszenz des Esculetins ($c = 8 \cdot 10^{-7}$ M) wurde in Methanol, in 0.1 N Schwefelsäure und in Pufferlösung bei pH = 10 untersucht. Die Variation der Anregungswellenlänge ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm und $\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm) hat keinen Einfluss auf das Emissionsmaximum gezeigt. Die experimentellen Emissionsmaxima betragen $\lambda_{\text{flu}} = 440$ nm (Methanol), $\lambda_{\text{flu}} = 455$ nm (0.1 N Schwefelsäure) und $\lambda_{\text{flu}} = 465$ nm (Puffer pH = 10). Zusätzlich wurde die zeitliche Veränderung der Fluoreszenz untersucht. Nach zwei Stunden betrug die Intensität der Fluoreszenz in Methanol 90 ± 3 %, in 0.1 N Schwefelsäure 85 ± 2 % und in Puffer bei pH = 10 noch 83 ± 6 %.

Die Lumineszenz des Esculins in einem rigiden Medium hat C. Lim im Jahre 1959 beschäftigt.^[11] Er stellte bei der Lumineszenz von organischen Molekülen in rigidem Glucoseglas ein Nachleuchten fest. Dabei handelt es sich um die Phosphoreszenz, die nach Ausschalten der UV-Lampe zu sehen ist. Ein Spektrum der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz bei Raumtemperatur ist in Abbildung A.2 dargestellt. Mit sinkender Temperatur wurde eine Verlängerung der Phosphoreszenzlebensdauer von 0.68 s (298 K) über 0.85 s (200 K) nach 1.12 s (77 K) und damit eine Abnahme der Effizienz des strahlungslosen Übergangs festgestellt. Die Fluoreszenzlebensdauer betrug nach Messung 2.50 ns. Die Quantenausbeuten sind mit 14 % für die Fluoreszenz und 0.73 % für die Phosphoreszenz gering. Daraus müssen sich schnelle nichtstrahlende Prozesse ergeben (s. Abb. 5.25).

Vor kurzer Zeit hat sich die Arbeitsgruppe um Michael Tausch mit dem Esculetin und dem Esculin hinsichtlich einer didaktischen Aufbereitung und Verwendung im Schulunterricht beschäftigt.^{[12][4]} Im Fokus steht dabei die leicht umsetzbare und ungefährliche Verwendung einer Esculetin- bzw. Esculin-haltigen Probe zur Demonstration der Fluoreszenz und der Raumtemperatur-Phosphoreszenz in rigiden Medien. In der Veröffentlichung von Hoffmann et al.^[12] werden verschiedene photochemische Experimente mit dem Esculin vorgestellt. Zum einen wird eine nach Bestrahlung mit Licht verursachte intramolekulare Pinakolisierung des Esculins diskutiert. Durch viele C-H-Bindungen geminal zu sekundären Hydroxyfunktionen im Glucoserest

scheint ein intramolekularer H-Transfer und die anschließende Cyclisierung zum Pinakol plausibel. Ebenso können die Sauerstoffatome durch Nachbargruppeneffekte ein entstehendes radikalisches Zentrum stabilisieren. Als mögliche Ringgrößen kommen der 4-Ring und der 5-Ring in Frage, wobei der 4-Ring gespannter und unwahrscheinlicher ist. Die intramolekulare Pinakolisierung A.3 ist eine mögliche Erklärung für die Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute in wässriger Lösung. Weitere inter- und intramolekulare Photoreaktionen sind bei Coumarinen und ihren Derivaten denkbar. Dazu gehören die α - oder β -Spaltung der C=O-Bindung von Coumarinen in Alkohol, der Verlust der Fluoreszenz von Esculin durch Hydrolyse des Glucoserests (Esculin weist eine sehr helle Fluoreszenz mit $\lambda_{\max} = 366$ nm auf, Esculetin fluoresziert kaum)^[13] oder die [2+2]-Cycloaddition, bei der die Coumarine am Pyron-Ring dimerisieren. Die Hydrolyse des Esculins wurde von Zhang et al.^[14] genauer beschrieben. Die Hydrolyse von Esculin hat eine Aktivierungsbarriere von 49.4 kJ/mol und weist mit steigender Temperatur eine steigende Ratenkonstante für die Hydrolyse auf. In der Dissertation von Nico Meuter^[4] wurde schließlich die Lumineszenz in Lösung und in verschiedenen rigiden Medien untersucht. Alle in seiner Arbeit vorgestellten Fluorophore zeigen in Lösung nur Fluoreszenz aber keine Phosphoreszenz. In wässriger Lösung bei pH-Werten zwischen pH = 6 und pH = 8 liegt die Fluoreszenzquantenausbeute des Esculins unmittelbar nach Bestrahlung der Lösung bei etwa 80 %. In einer erstarrten Weinsäure-Schmelze, in einem Weinsäure-Co-Kristall, in Polyvinylalkohol und in Gelatine ist bei Raumtemperatur die Phosphoreszenz dagegen mit bloßem Auge zu sehen. Es wird davon ausgegangen, dass das Esculetin-Gerüst für die Lumineszenz verantwortlich ist, da das Esculin ebenfalls bläulich fluoresziert und grünlich phosphoresziert. Dazu wurde die Hypothese aufgestellt, dass bei Zugabe zu einer flüssigen, geschmolzenen Weinsäure-Schmelze das Esculin unter Abspaltung des Glucoserests zu Esculetin umgewandelt wird. Zusätzlich fällt auf, dass eine hypsochrome Verschiebung der Lumineszenzspektren beim Esculin im Vergleich zum Esculetin umso größer ist, je mehr Hydroxygruppen in den verschiedenen Matrices vorhanden sind. Zuletzt wurde ein Temperatureffekt für die Phosphoreszenz beobachtet. Bei tiefen Temperaturen ist eine längere und intensivere Phosphoreszenz zu sehen. Bei hohen Temperaturen fällt diese schwächer aus. Es wurde vermutet, dass bei hohen Temperaturen eine thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) bevorzugt wird, während diese bei tiefen Temperaturen unterdrückt wird.

3 Theorie

3.1 Photophysikalische Prozesse

Alle photophysikalischen Prozesse werden im Jabłoński-Diagramm zusammengefasst. Es beschreibt schematisch die möglichen Übergänge zwischen dem elektronischen Grundzustand und den elektronisch angeregten Singulett- und Triplettzuständen. Bei der Absorption eines Photons wird ein Molekül in der Regel unter Spinerhaltung in höhere Singulettzustände angeregt. Die Variation der Anregungswellenlänge bestimmt dabei, in welchen Zustand zuerst angeregt wird. Bei Schwermetallverbindungen kann aufgrund großer Spin-Bahn-Wechselwirkungen auch die Absorption unter Verletzung dieser Regel beobachtet werden, z.B. $S_0 - T_1$ - Anregungen. Absorptionsprozesse laufen typischerweise im Bereich von $10^{15} - 10^{16} \text{ s}^{-1}$ ab. Für den Fall, dass die Anregung nur in den ersten angeregten Singulettzustand erfolgt, wird unter Schwingungsrelaxation das niedrigste Schwingungsniveau dieses Zustandes erreicht.

Im Anschluss an die Absorption konkurrieren verschiedene strahlende und nicht-strahlende Prozesse auf dem Weg zurück in den elektronischen Grundzustand. Durch interne Konversion (IC) wird strahlungslos ein hohes Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes erreicht. Dabei muss die Bedingung erfüllt sein, dass die am Übergang beteiligten Schwingungsniveaus energetisch gleich liegen. Die interne Konversion läuft üblicherweise mit einer Ratenkonstante von 10^{12} s^{-1} ab. Erneut unter Schwingungsrelaxation wird die überschüssige Energie in Form von thermischer Energie an die Umgebung abgegeben und das niedrigste Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes erreicht.

Eine weitere Möglichkeit ist der strahlende Prozess aus dem niedrigsten Schwingungsniveau des ersten angeregten Singulett-Zustands in den elektronischen Grundzustand. Der als Fluoreszenz bezeichnete Prozess erfolgt unter Abgabe eines Photons mit einer Ratenkonstante von etwa $10^6 - 10^9 \text{ s}^{-1}$. Der strahlungslose Übergang aus dem niedrigsten Schwingungsniveau des ersten angeregten Singulett-Zustandes in

ein energetisch gleiches Schwingungsniveau des ersten angeregten Triplett-Zustandes unter Spinumkehr wird als Intersystem Crossing (ISC) bezeichnet. Dieser eigentlich spinverbotene Übergang wird durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen einem Singulett- und einem Triplettzustand möglich und kann im Bereich von $10^4 - 10^{12} \text{ s}^{-1}$ liegen. Nach den El-Sayed-Regeln ist das ISC schnell, wenn sich neben der Änderung der Multiplizität (1 nach 3 oder umgekehrt) auch der Charakter der Anregung ($\pi\pi^*$ nach $n\pi^*$ oder umgekehrt) ändert und eine Einfachanregung vorliegt. Nach Schwingungsrelaxation fällt der angeregte Triplettzustand unter Abgabe eines Photons und Spinumkehr in den elektronischen Grundzustand zurück. Dieser Prozess wird als Phosphoreszenz bezeichnet und läuft typischerweise langsam ab (Lebensdauer teilweise im s-Bereich). Nach der Schwingungsrelaxation kann es auch zum strahlungslosen Zerfall durch das ISC kommen. Der angeregte Triplettzustand wird unter Spinumkehr und Energieerhaltung in ein hohes Schwingungsniveau des Singulett-Grundzustandes entvölkert und kehrt nach Schwingungsrelaxation in das niedrigste Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes zurück. Zuletzt kann das ISC auch ausgehend vom angeregten Triplettzustand zurück in den angeregten Singulettzustand ablaufen. Das sogenannte reverse ISC (rISC) ist meist ein thermisch aktivierter Prozess und stellt dann eine nicht zu vernachlässigende Konkurrenzreaktion dar.

3.2 Elektronenkorrelation

Auf Hartree-Fock-Niveau wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung genähert durch die Wechselwirkung jedes Elektrons mit einem gemittelten Feld der restlichen Elektronen beschrieben. Die Energie im Hartree-Fock-Limit weicht jedoch von der wahren nichtrelativistischen Energie ab. Der Grund dafür ist die Elektronenkorrelation. Diese wird in die Fermi- und die Coulomb-Korrelation aufgeteilt. Die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen mit gleichem Spin am gleichen Ort anzutreffen, verschwindet. Dieses sogenannte Fermi-Loch wird durch den Aufbau der Wellenfunktion aus Slaterdeterminanten berücksichtigt. Allerdings unberücksichtigt bleibt die Coulombabstoßung zweier Elektronen mit verschiedenem Spin, die sich in der Hartree-Fock-Theorie fälschlicherweise unendlich nahe kommen können.^[15]

3.3 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

In wellenfunktionsbasierten Theorien ist die elektronische Wellenfunktion für ein System mit N Elektronen abhängig von $3N$ Raumkoordinaten und N Spinkoordinaten. Alle Informationen über die Energie oder bestimmte Eigenschaften des Systems werden aus der Wellenfunktion erhalten. Auf der Suche nach Funktionen, die von weniger Variablen abhängen, wurde folgender Zusammenhang festgestellt: Die Energie eines Moleküls kann über die spinunabhängige Dichtematrix erster Ordnung, die von den Raumkoordinaten eines Elektrons abhängt, und über die spinunabhängige Dichtematrix zweiter Ordnung, die von den Raumkoordinaten zweier Elektronen abhängt, ausgedrückt werden.^[16]

Dies führte zur Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie, welche die Einelektronendichte zur Bestimmung der Grundzustandsenergie verwendet, ohne dabei die Wellenfunktion kennen zu müssen. Nach Hohenberg und Kohn gibt es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Grundzustandsenergie und weiteren Eigenschaften eines Systems und der Grundzustandseinelektronendichte. Die Energie ist selbst eine Funktion der Einelektronendichte und diese ist wiederum eine Funktion, die von drei Variablen abhängt.^[17] In der Dichtefunktionaltheorie hängt die Grundzustandsenergie also nur noch von den drei Raumkoordinaten ab. In den Hohenberg-Kohn-Theoremen ist gezeigt, dass diese Annahme auch für inhomogene Dichteverteilungen gilt und damit auf Atome und Moleküle anwendbar ist. Die Ermittlung der Grundzustandsdichte bzw. der Grundzustandsenergie erfolgt nach dem Variationsprinzip. Dazu werden Variationsdichten verwendet, die das Energiefunktional soweit minimieren, bis die Grundzustandsenergie E_0 erreicht ist.^[18]

Die exakte Berechnung des Energiefunktionals ist jedoch nicht möglich, da es nicht bekannt ist. Eine gute Näherung stellt der Kohn-Sham-Formalismus dar. Dabei wird ein Kohn-Sham-System erstellt, welches das aus N wechselwirkenden Elektronen bestehende System als fiktives Referenzsystem aus N nicht-wechselwirkenden Elektronen darstellt. Lediglich das Pauli-Prinzip wird berücksichtigt. Zusätzlich wird die Bedingung aufgestellt, dass das nicht-wechselwirkende System die gleiche Grundzustandsdichte wie das wechselwirkende System hat. Für das fiktive System beschreibt genau eine Slaterdeterminante aus N Einelektronenfunktionen die exakte Grundzustandsfunktion.^[18] Diese sogenannten Kohn-Sham-Orbitale $\Psi_k(r)$ werden aus der Lösung der Kohn-Sham-Einelektronengleichungen erhalten und haben keine physika-

liche Bedeutung. Sie werden ausschließlich zur Berechnung der Grundzustandsdichte verwendet (s. Formel 3.1).^[16]

$$\rho(r) = \sum_{k=1}^N |\Psi_k(r)|^2 \quad (3.1)$$

Nach Kohn und Sham kann das Energiefunktional in mehrere Bestandteile aufgeteilt werden, die jeweils von der Grundzustandsdichte abhängen (s. Formel 3.2). $T[\rho]$ beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, $V[\rho]$ die Coulombwechselwirkung zwischen den Kernen und den Elektronen, $J[\rho]$ die Coulombwechselwirkung der Elektronen untereinander und $E_{XC}[\rho]$ das Austausch-Korrelations-Funktional, welches Korrekturterme für die kinetische Energie und für die dynamische Elektronenkorrelation enthält.^[19] Für das Austausch-Korrelations-Funktional gibt es keine exakte Lösung, da es von der unbekanntenen Einelektronendichte an allen Orten abhängt.

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.2)$$

Es gibt verschiedene Ansätze, die das Austausch-Korrelations-Funktional näherungsweise berechnen. Dazu zählt die lokale Dichtenäherung (LDA, engl. local density approximation), welche von der Einelektronendichte an einem Ort ausgeht. Eine Erweiterung ist die lokale spinabhängige Dichtenäherung (LSDA, engl. local spin density approximation), bei der verschiedene Orbitale und verschiedene Dichten für Elektronen mit verschiedenem Spin verwendet werden. Ein weiterer Ansatz ist die GGA (generalized gradient approximation), welche zusätzlich den Gradienten der Einelektronendichte an dem Ort berücksichtigt.

Mittlerweile existieren viele Austausch-Korrelations-Funktionale, die sich in ihrer Art und Zusammensetzung aus Austausch- und Korrelationstermen unterscheiden und sich verschieden gut für das jeweilige Problem eignen.^[20] Im Folgenden sind die in dieser Arbeit verwendeten Hybridfunktionale kurz beschrieben.

3.3.1 PBE0-Funktional

Das PBE0-Austausch-Korrelations-Funktional^[21] setzt sich aus einem PBE-Austausch-Korrelations-Funktional und einem Austauschterm zusammen.^[22]

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{PBE} + \frac{1}{4} (E_X^{HF} - E_X^{PBE}) \quad (3.3)$$

Das PBE-Funktional von Perdew, Burke und Enzerhof beruht auf der GGA. Dazu werden 25 % exakter Hartree-Fock-Austausch addiert und gleichzeitig 25 % PBE-Austausch abgezogen. Der PBE-Austauschterm beinhaltet die Elektronendichte ρ und den Gradienten der Elektronendichte $\nabla\rho$.

$$E_X^{PBE} = \frac{bx^2}{1+ax^2} \text{ mit } a = 0.00449; b = 0.00336; x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (3.4)$$

3.3.2 BH-LYP-Funktional

Das Becke-„half-and-half“-Hybrid-Austausch-Korrelations-Funktional (BH-LYP)^[23] ergibt sich aus 50 % exaktem Hartree-Fock-Austausch, aus 50 % B88-Austausch (beruhend auf der LDA) und einem LYP-Korrelationsterm (s. Formel 3.5^[24]).

$$E_{XC}^{BHLYP} = 0.5 E_X^{HF} + 0.5 (E_X^{LDA/B88} + E_C^{LYP}) \quad (3.5)$$

3.4 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT)

Die Dichtefunktionaltheorie ist eine Methode für den elektronischen Grundzustand. Damit auch zeitabhängige Phänomene wie die Anregung in einen elektronisch angeregten Zustand behandelt werden können, wurde die klassische Theorie erweitert. Die TDDFT beruht auf dem Runge-Gross-Theorem^[25], welches die zeitabhängige Erweiterung der Hohenberg-Kohn-Theoreme darstellt. Ausgehend von einem gegebenen Anfangszustand Φ_0 wird die zeitabhängige Schrödingergleichung für verschiedene Potentiale gelöst. Für alle sich daraus ergebenden zeitabhängigen Wellenfunktionen wird die Dichte berechnet. Es konnte gezeigt werden, dass jedes zeitabhängige Poten-

tial $V_{ext}(r, t)$ eindeutig mit einer zeitabhängigen Elektronendichte $\rho(r, t)$ verknüpft ist und diese Beziehung invertierbar ist. Im Gegensatz zur DFT kann bei der TDDFT das Variationsprinzip für die Gesamtenergie nicht angewendet werden, da diese keine Erhaltungsgröße in zeitabhängigen Systemen darstellt. Die Lösung ist das Stationaritätsprinzip, bei dem ein stationärer Punkt der Funktion gesucht wird.

Erneut wird als Lösung ein Kohn-Sham-System eingeführt, aber mit dem entscheidenden Unterschied, dass die Elektronen ein effektives Kohn-Sham-Potential spüren. Dieses Potential enthält neben dem externen Potential auch die Veränderung des Coulomb-Potentials und des Austausch-Korrelations-Potentials. Es ist wieder nicht bekannt und muss genähert werden. Die Kohn-Sham-Gleichungen ergeben sich aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Durch Fouriertransformation kann aus der Zeitabhängigkeit eine Frequenzabhängigkeit erzeugt werden. Dadurch lassen sich Anregungsenergien, Oszillatorstärken und weitere Eigenschaften berechnen.^{[18] [25] [26]} Die Wahl des Funktional hat einen großen Einfluss auf die Ergebnisse. Am Beispiel von Charge-Transfer-Zuständen zeigt sich das Problem durch teilweise falsche Beschreibung der langreichweitigen Wechselwirkungen. Dadurch werden die Anregungsenergien deutlich unterschätzt.^[27]

Um den bei einigen Molekülen vorhandenen Tripletinstabilitäten entgegenzuwirken, hat sich die Tamm-Dancoff-Näherung (TDDFT-TDA) bewährt, mit der die Anregungsenergien besser beschrieben werden.^[28]

3.5 Multireferenzkonfigurationswechselwirkung (MRCI)

Die Konfigurationswechselwirkung (CI) ist eine wellenfunktionsbasierte Methode, die in einer vollständigen Basis und einer vollständigen Entwicklung (Full CI) die exakte Mehrelektronen-Wellenfunktion und damit die tatsächliche Energie eines Systems berechnet. Dieses Mehrdeterminantenverfahren berücksichtigt zusätzlich zur Grundzustandsdeterminante auch die N-fach angeregten Determinanten beim Aufstellen der Wellenfunktion (s. Formel 3.6), welche in der Basis von Einelektronenfunktionen (bspw. Hartree-Fock-Orbitale) erzeugt werden. Die Einschränkung am Summationszeichen verhindert das Doppeltzählen von Anregungen.^[29]

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{a, r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a < b, r < s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a < b < c, r < s < t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (3.6)$$

Eine vollständige Entwicklung beinhaltet alle möglichen Konfigurationen, die durch Besetzung des Orbitalraums mit der gegebenen Anzahl an Elektronen realisierbar sind. Schon für kleine Moleküle und kleine Basissätze ist dies mit einem großen Rechenaufwand verbunden. Mit einem beschränkten Konfigurationsraum auf Einfach- und Doppelanregungen (CISD) bezüglich einer Referenzkonfiguration (Grundzustandsdeterminante) lassen sich auch größere Moleküle behandeln. Dieser Ansatz lässt sich vor allem für die Berechnung angeregter Zustände verbessern, indem nicht nur Anregungen bezüglich einer Referenzkonfiguration, sondern bezüglich mehrerer Referenzkonfigurationen, die selbst auch Anregungen zur Grundzustandsdeterminante darstellen, berücksichtigt werden (Multireferenzkonfigurationswechselwirkung). Wegen der dabei entstehenden hohen Anzahl an Konfigurationen, die teilweise auch keinen großen Beitrag haben, wird ein Selektionsschwellwert eingeführt. Eine störungstheoretische Abschätzung liefert die für das zu behandelnde Problem wichtigen Konfigurationen, der Fehler durch die vernachlässigten Konfigurationen wird ebenfalls geschätzt. Wenn benötigt, kann der Referenzraum iterativ verbessert werden. Nach dem linearen Variationsprinzip ergibt sich folgende Säkulargleichung:

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} E \quad (3.7)$$

Dabei beschreibt \mathbf{H} die Hamilton-Matrix, \mathbf{C} den Koeffizientenvektor, \mathbf{S} eine Überlappungsmatrix, welche in einer Orthonormalbasis zur Einheitsmatrix wird, und E die Energie. Als Basisfunktionen dienen die Determinanten bzw. eine spin-adaptierte Linearkombination dieser zu sogenannten configuration state functions (CSFs). Über Variation der Koeffizienten wird die minimale Energie gesucht. Die Lösungen der Säkulargleichung werden über das Diagonalisieren der Hamilton-Matrix gefunden. In der Praxis erfolgt dies mit einem iterativen Prozess (z.B. Davidson-Algorithmus), da die Anzahl an CSFs schon bei der Behandlung kleiner Systeme rapide ansteigt. Der Hamiltonoperator ist von unten beschränkt, wodurch die genäherten Eigenwerte eine

obere Grenze für die wahre Energie des Systems darstellen.

Ein Nachteil der CI-Methode ist, dass nur die CI-Koeffizienten und nicht auch die Orbitale optimiert werden. Dadurch ist die Berechnung des Grundzustandes bevorzugt, da die angeregten Zustände auf den optimierten Orbitalen aus dem Grundzustand basieren. Das gilt jedoch nur für eingeschränkte CI-Entwicklungen, die Full CI Energie ist von der Wahl der Orbitale unabhängig. Ebenfalls ist die CISD nicht größenkonsistent.^[30]

3.6 DFT/MRCI

Die Idee zur Kombination von DFT und MRCI beinhaltet die Berücksichtigung kurzreichweitiger dynamischer Elektronenkorrelation, die sich aus der Elektronenbewegung ergibt, durch DFT und langreichweitiger statischer Elektronenkorrelation, die durch Wechselwirkung zweier energetisch nahezu entarteter elektronischer Zustände hervorgerufen wird, durch MRCI. Dabei wird die Hamilton-Matrix in der Basis von CSFs und unter Verwendung von Kohn-Sham-Orbitalen gebildet.^[24] Die Matrixelemente zwischen zwei CSFs lassen sich in drei Klassen einteilen: Die Diagonalelemente der Hamilton-Matrix stellen den dominanten Teil dar (s. Formel 3.8). Statt der HF-Orbitalenergien werden KS-Orbitalenergien verwendet und damit eine Funktionalabhängigkeit erzeugt. Das DFT/MRCI ist für das Hybridfunktional BH-LYP parametrisiert. Zusätzlich werden die in den Zweielektronenintegralen auftretenden Coulomb- und Austauschintegrale korrigiert (ΔE_{coul} und ΔE_{exch}), da die Energielücke zwischen besetzten und unbesetzten Molekülorbitalen in der KS-DFT kleiner ausfällt.

$$\begin{aligned} \langle w\omega | \hat{\mathcal{H}}^{\text{DFT}} - E^{\text{DFT}} | w\omega \rangle &= \langle w\omega | \hat{\mathcal{H}} - E^{\text{HF}} | w\omega \rangle - \sum_{i \in c}^{\text{nexc}} (F_{ii}^{\text{HF}} - F_{ii}^{\text{KS}}) + \sum_{i \in a}^{\text{nexc}} (F_{ii}^{\text{HF}} - F_{ii}^{\text{KS}}) \\ &\quad + \Delta E_{\text{coul}} - \Delta E_{\text{exch}} \end{aligned} \quad (3.8)$$

n_{exc} beschreibt die Anzahl an Anregungen bezüglich der Referenzkonfiguration, w steht für eine Konfiguration, ω definiert eine CSF und die Indizes c und a beziehen sich auf erzeugte (c , created) und vernichtete (a , annihilated) Elektronen.

Die Außerdiagonalelemente der Hamilton-Matrix können aus gleichen Konfiguratio-

nen mit verschiedenem Spinteil oder aus unterschiedlichen Konfigurationen gebildet werden. Letztere werden mit einem energieabhängigen Faktor skaliert, damit energetisch hochliegende Konfigurationen gedämpft werden und deren Einfluss auf die dynamische Korrelation verschwindet bzw. nur noch Außerdiagonalelemente von energetisch beinahe entarteten Zuständen beitragen können.^[31]

Im R2016-Hamiltonoperator^[32], der hauptsächlich in dieser Arbeit verwendet wurde, werden vier empirische Parameter eingeführt. Zwei davon befinden sich in den Korrekturtermen für Coulomb- (p_J) und Austauschintegralen (p_X).

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{coul}} - \Delta E_{\text{exch}} = & p_J \left(- \sum_{\substack{i,j \in c \\ i > j}}^{\text{nexc}} V_{ijij} - \sum_{\substack{i,j \in a \\ i > j}}^{\text{nexc}} V_{ijij} + \sum_{i \in c}^{\text{nexc}} \sum_{i \in a}^{\text{nexc}} V_{ijij} \right) \\ & - p_X \left(\frac{1}{2} \sum_{i \in c}^{\text{nexc}} \sum_{j \in a}^{\text{nexc}} V_{ijji} + \sum_{\substack{i,j \in o \\ i > j}}^{N_o} V_{ijji} \eta_{ij}^j \right) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Die Außerdiagonalelemente mit gleicher Konfiguration und verschiedenem Spinteil werden ebenfalls mit dem Parameter p_X skaliert.

$$\langle w\omega | \hat{\mathcal{H}}^{\text{DFT}} | w'\omega' \rangle = \langle w\omega | \hat{\mathcal{H}} | w'\omega' \rangle (1 - p_X) \quad (3.10)$$

Zwei weitere Parameter wurden für die Skalierung (p_1) und Dämpfung (p_2) der Außerdiagonalelemente aus verschiedenen Konfigurationen verwendet.

$$\langle w\omega | \hat{\mathcal{H}}^{\text{DFT}} | w'\omega' \rangle = \langle w\omega | \hat{\mathcal{H}} | w'\omega' \rangle \frac{p_1}{1 + (p_2 \cdot \delta\epsilon^5) \arctan(p_2 \cdot \delta\epsilon^5)} \quad (3.11)$$

Im Vergleich dazu werden beim Original-Hamiltonoperator^[24] die Austauschintegrale mit einem multiplizitätsabhängigen Faktor skaliert. Die Außerdiagonalelemente aus gleichen Konfigurationen und verschiedenem Spinteil werden exakt berechnet.

Das DFT/MRCI eignet sich besonders gut für Zustände mit Multikonfigurationscharakter, die mit der klassischen DFT nicht berechnet werden können.^[33] Die Berechnung von Anregungsenergien für Singulett- und Triplettzustände zeigen sowohl für organische Moleküle als auch für Übergangsmetallkomplexe lediglich einen Fehler von < 0.2 eV für relative Energien und ist dadurch in vielen Fällen die Methode der Wahl.^[24]

3.7 Spin-Bahn-Kopplung

Die Spin-Bahn-Kopplung ist in der vollrelativistischen Dirac-Theorie für Einteilchenprobleme mit Spin $s = 1/2$ (Elektronen) enthalten. Im Vergleich zu einer nichtrelativistischen quantenchemischen Rechnung auf Grundlage der Schrödingergleichung ist diese als relativistischer Effekt zu sehen. Grundsätzlich ist die Spin-Bahn-Kopplung als eine spinabhängige, magnetische Wechselwirkung definiert, welche durch die Kopplung des Elektronenspins mit einem induzierten Magnetfeld, das aus der Bahnbewegung des Elektrons im Feld der Kerne und Elektronen erzeugt wird, zustande kommt.^[34] Diese sorgt für eine Aufspaltung eines Spinmultipletts in energetisch verschiedene Komponenten, in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes auch Nullfeldaufspaltung genannt.

Zur Beschreibung von Molekülen muss die vollrelativistische Theorie auf ein Vielteilchenproblem erweitert werden. Dazu kann die Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht ausschließlich über die Coulomb-Wechselwirkung beschrieben werden, da diese nicht instantan stattfindet. Sogenannte Retardierungseffekte werden in Form von der Gaunt- und der Breit-Wechselwirkung berücksichtigt und führen zum korrigierten Dirac-Coulomb-Breit-Hamiltonoperator.^[35] Diese vierkomponentigen Rechnungen sind allerdings nur für kleinste Moleküle praktikabel. Daher werden einige Näherungen eingeführt.

Für die praktische Anwendung wird der Hamiltonoperator in einen spinfreien, skalarrelativistischen Teil und einen spinabhängigen Teil separiert. Als Beispiel für den spinabhängigen Teil wird der Breit-Pauli-Hamiltonoperator angeführt (s. Formel 3.12^[36]). Der erste Term beschreibt die Wechselwirkung des Spins eines Elektrons mit dem durch Bewegung des Elektrons im Feld der Kerne erzeugten Magnetfeld. Alle weiteren Terme definieren die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Bahndrehimpuls eines Elektrons. Unterschieden werden spin-same-orbit- (Spin und

Bahndrehimpuls von Elektron i , zweiter Term) und spin-other-orbit-Terme (Spin von Elektron i und Bahndrehimpuls von Elektron j oder umgekehrt, dritter und vierter Term). Der Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator ist eine nicht-relativistische Näherung, die 1927 von Pauli vorgestellt wurde.^[37] Dieser Operator ist sehr gebräuchlich, aber variationell leider nicht stabil, weshalb er nur regularisiert in Kombination mit kontrahierten Basissätzen und leichten Kernen verwendet werden kann.

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}}^{\text{BP}} = \frac{e^2 \hbar}{2m_e^2 c^2} & \left\{ \sum_i \left(-\nabla_i \left(\sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}} \right) \times \hat{p}_i \right) \hat{s}_i \right. \\
 & + \sum_i \sum_{j \neq i} \left(\nabla_i \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \times \hat{p}_i \right) \hat{s}_i \\
 & + \sum_i \sum_{j \neq i} \left(\nabla_j \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \times \hat{p}_j \right) \hat{s}_i \\
 & \left. + \sum_i \sum_{j \neq i} \left(\nabla_i \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \times \hat{p}_i \right) \hat{s}_j \right\} \quad (3.12)
 \end{aligned}$$

Um einen variationell stabilen Operator zu erhalten, werden positronische Zustände mit negativen Energien durch Eliminierung der kleinen Komponente vernachlässigt. Diese Idee wird No-Virtual-Pair-Approximation genannt und verhindert die Ausbildung von virtuellen Elektron-Positron-Paaren, damit einfach entartete gebundene Zustände erhalten werden.

Die Berechnung von Zweielektronentermen ist rechenintensiv und benötigt viel Speicher. Die Mean-Field-Näherung beschreibt den Spin-Bahn-Operator als effektiven Eielektronen-Spin-Bahn-Hamiltonoperator und mittelt analog zur Hartree-Fock-Theorie die Mehrelektronenterme.^[38]

Zur Reduzierung des Rechenaufwands werden in der AMFI-Näherung (Atomic Mean-Field Integral) alle Terme über mehrere Zentren vernachlässigt. Statt Molekülorbitalen werden KS- oder HF-Atomorbitale verwendet. Der resultierende Fehler beträgt für leichte Elemente etwa 5 %, für schwerere Elemente fällt dieser kleiner aus.^[35]

3.8 Ratenkonstanten

Zur Berechnung der Ratenkonstanten für nichtstrahlende Prozesse werden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich elektronische Kopplungsmatrixelemente berücksichtigt und vibronische Kopplungsmatrixelemente vernachlässigt. Die Ratenkonstante für das ISC bzw. rISC wird in der Franck-Condon-Näherung berechnet, welche die Separation von elektronischer und vibronischer Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht und nur von der direkten elektronischen Kopplung ausgeht (s. Formel 3.13^[35]). Darin enthalten ist die Summe der quadrierten elektronischen Kopplungsmatrixelemente in allen Raumrichtungen, der Überlapp der Schwingungswellenfunktionen des Ausgangs- und Endzustands (FC-Faktoren) und eine Deltafunktion, welche von der adiabatischen Energiedifferenz der Zustände abhängt.

$$k_{ISC}^{FC}(j \rightarrow k) \approx \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha} |\langle \Psi_{S_a} | \hat{H}_{SO} | \Psi_{T_b}^{\alpha} \rangle |_{q_0}^2 \sum_k |\langle \nu_{aj} | \nu_{bk} \rangle|^2 \delta(E_{aj} - E_{bk}) \quad (3.13)$$

Die Temperatur wird über eine Boltzmann-Verteilung berücksichtigt (s. Formel 3.14)^[39]. Dabei beschreibt die Exponentialfunktion die Wahrscheinlichkeit, ob ein Schwingungsniveau mit der dazugehörigen Energie E_{aj} des Anfangszustandes bei einer bestimmten Temperatur T besetzt ist. Z definiert die Zustandssumme, k_B die Boltzmann-Konstante.

$$k_{ISC} = \sum_j \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_{aj}}{k_B T}} k_{ISC}^{FC}(j \rightarrow k) \quad (3.14)$$

In einem zeitabhängigen Ansatz wird die schwer greifbare Deltafunktion über Fourier-Transformation aus der Frequenz- in die Zeitdomäne überführt. Die Potentiale des Ausgangs- und Endzustands werden über den harmonischen Oszillator angenähert. Zur Berechnung des Schwingungsüberlapps werden die Koordinaten des Endzustands über eine Duschinsky-Transformation^[40] in die Basis der Koordinaten des Anfangszustands umgewandelt.

Jenseits der Condon-Näherung wird auch die vibronische Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt. Zusätzlich zum Condon-Term ist die Berechnung eines reinen spin-vibronischen Kopplungsterms sowie eines Kreuzterms aus Franck-Condon- und

Herzberg-Teller-ähnlichen Ausdrücken notwendig. Vibronische Wechselwirkungen können die ISC-Ratenkonstante erhöhen.^[41]

Formel 3.15 beschreibt die Wahrscheinlichkeit für einen elektrischen Dipolübergang aus einem Triplett- in einen Singulettzustand (Phosphoreszenz) oder aus einem Singulett- in einen Singulettzustand (Fluoreszenz).

$$W_{el} = \frac{4e^2}{3c^2\hbar^4} |E_f - E_i|^3 \langle f | \vec{\mu} | i \rangle^2 \quad (3.15)$$

Der Vorfaktor ist eine Konstante und beträgt bei Angabe der Energiedifferenz in cm^{-1} und des Übergangsdipolmoments in der Längensform in atomaren Einheiten $2.0261 \cdot 10^{-6}$.^[42] Die adiabatische Energiedifferenz zwischen End- und Ausgangszustand wird aus der DFT/MRCI-Rechnung und das Übergangsdipolmoment aus der SPOCK-Rechnung erhalten.

Die Fluoreszenzratenkonstante wird temperaturunabhängig auf skalar-relativistischem Niveau berechnet (s. Formel 3.15). Für die Phosphoreszenzratenkonstante wird die Aufspaltung des Spinmultipletts in energetisch verschiedene Zustände berücksichtigt. Die Größe der Nullfeldaufspaltung im Vergleich zur Temperatur (beide in cm^{-1} angegeben, $4 \text{ K} \approx 2.8 \text{ cm}^{-1}$, $298 \text{ K} \approx 207 \text{ cm}^{-1}$) bestimmt dabei die unterschiedliche Behandlung der Temperaturabhängigkeit. Ist die Nullfeldaufspaltung deutlich größer als die Temperatur, sollten die individuellen Lebensdauern der Zustände berechnet werden. Bei einer sehr kleinen Nullfeldaufspaltung, wie sie oft in organischen Molekülen zu finden ist, kann nach Formel 3.16 eine durchschnittliche Lebensdauer der Zustände angenommen werden.^[43] Bei ähnlicher Temperatur und Nullfeldaufspaltung stellt die Boltzmann gewichtete durchschnittliche Lebensdauer eine gute Näherung dar.

$$\frac{1}{\tau_{av}} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\tau_x} + \frac{1}{\tau_y} + \frac{1}{\tau_z} \right) \quad (3.16)$$

3.9 Lösungsmittelmodelle

Lösungsmittelleffekte spielen in der Chemie eine große Rolle. Deshalb sind Modelle notwendig, die eine Geometrieoptimierung im Lösungsmittel ermöglichen und diese Effekte berücksichtigen. Zu der Klasse der dielektrischen Kontinuumsmodelle gehören unter anderem das COSMO (conductor-like screening model) und das PCM (polarizable continuum model). Grundsätzlich ist dabei das gelöste Molekül in ein dielektrisches Kontinuum mit einer bestimmten Permittivität ϵ eingebettet und formt eine Kavität. Die Grenzfläche zwischen Kavität und Dielektrikum ist die für das Lösungsmittel zugängliche Oberfläche (solvent accesible surface, SAS). Die Konstruktion der SAS kann sich in den verschiedenen Modellen unterscheiden. Die genäherte Berechnung dieser Fläche erfolgt in allen Modellen jedoch meist durch Aufteilung in planare Polygone.

Ziel der quantenchemischen Beschreibung eines Kontinuummodells ist das Lösen der Schrödingergleichung in Gegenwart eines effektiven Potentials für die Molekül-Lösungsmittel-Wechselwirkung. Eine Lösung nach dem Variationsprinzip kann über die Suche eines stationären Punktes der freien Energie erhalten und bei linearer Abhängigkeit vom effektiven Potential als der Erwartungswert der freien Energie geschrieben werden. Die freie Energie wird anschließend in mehrere Teile zerlegt und berechnet (s. Formel 3.17).

$$G = G_{el} + G_{cav} + G_{dis} + G_{rep} + G_{mm} \quad (3.17)$$

G_{el} beschreibt den elektrostatischen Term und beinhaltet das Formen des Moleküls in Lösung und die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Molekül und Lösungsmittel, G_{cav} wird für das Formen der Kavität mit bestimmter Form und Größe aufgewendet, G_{disp} beschreibt die Dispersionsenergie, G_{rep} die Repulsionsenergie und G_{mm} die Translationen, Rotationen und Schwingungen des Moleküls. Den größten Beitrag zur freien Energie liefert der elektrostatische Term. Näherungsweise wird das effektive Potential nur noch auf die elektrostatischen Wechselwirkungen bezogen.^[44]

3.9.1 COSMO

Im COSMO wird das Lösungsmittel als idealer Leiter mit einer Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = \infty$ angenommen. Die durch das elektrische Feld des gelösten Moleküls bedingte Polarisation des Lösungsmittels erzeugt als direkte Antwort eine Abschirmladung auf der SAS. Für einen idealen Leiter verschwindet an der SAS das Potential.^[45] Bei bekannter Ladungsverteilung im Molekül kann die Ladung q^* auf der SAS bestimmt werden. Für Lösungsmittel mit endlicher Dielektrizitätskonstante wird angenommen, dass die reale Ladung q um einen Faktor f geringer ist als für den idealen Leiter (s. Formel 3.18).

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + x} \quad (3.18)$$

Der Wert für x ist ein empirischer Parameter, der im Bereich von $0 \leq x \leq 2$ liegt. So ist die Berechnung des energetischen Beitrags der elektrostatischen Wechselwirkung möglich.

Die Konstruktion der SAS beruht auf folgenden Annahmen: Die Geometrie der Lösungsmittelmoleküle ist über einen effektiven Radius R_{solv} beschrieben. Den Atomen X des gelösten Moleküls wird der jeweilige van-der-Waals-Radius R_X^{vdw} zugeordnet. Die Zentren der Lösungsmittelmoleküle sind dann frühestens bei einem Abstand von $R_A = R_X^{vdw} + R_{solv}$ aufzufinden. Wenn die effektiven Ladungen, die für die Abschirmladung auf der SAS verantwortlich sind, nicht im Zentrum der Lösungsmittelmoleküle lokalisiert sind, definiert $R_A^* = R_A - \delta^{SC}$ den minimalen Abstand zu einem Atom des gelösten Moleküls. Das δ^{SC} ist ein empirischer Parameter und liegt im Bereich von 0.5 \AA und R_{solv} .

Ein Vorteil des Modells ist die Flexibilität von Molekülgröße und -form. Bei Verwendung polarer Lösungsmittel mit hohen Dielektrizitätskonstanten ist die Näherung gut, wohingegen bei unpolaren Lösungsmitteln der relative Fehler groß ist.^[46]

3.9.2 PCM

Im PCM wird das effektive elektrostatische Potential über einen Satz von Punktladungen dargestellt. Die Kavität wird über viele kleine Flächenelemente beschrieben, in deren Zentrum sich eine Punktladung befindet. Die Punktladungen ergeben sich aus dem in Formel 3.19 dargestellten Zusammenhang.

$$q = -A D^{-1} E_n \quad (3.19)$$

Die nichtsymmetrische quadratische Matrix D ist N -dimensional, wobei N die Anzahl der kleinen Flächenelemente ist, und hängt von der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ ab. Die Diagonalmatrix A enthält die Flächeninhalte der Elemente, der Vektor q die Ladungen auf der Oberfläche. Der letzte Term E_n beschreibt einen Vektor, welcher die Normalkomponenten des elektrischen Feldes des Moleküls enthält.^[44]

Neben der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ wird für zeitabhängige Systeme (bspw. Photoabsorption) auch die dynamische Dielektrizitätskonstante berücksichtigt. Diese ist näherungsweise über das Quadrat des Brechungsindex ($n(\omega) \approx \sqrt{\epsilon(\omega)}$) definiert.^[47]

4 Methoden

Die Startgeometrien aller Strukturen wurden mit dem Programm Avogadro^[48] erstellt. Die Geometrieoptimierungen der Grundzustandsgeometrien und der Geometrien angeregter Zustände im Vakuum wurden mit Turbomole V7.0^[49] bzw. Gaussian 16^[50] und dem PBE0-Funktional^[21] durchgeführt. Als Basissatz wurde für alle Atome der def2-TZVPPD-Basissatz^{[51][52]} verwendet. Die angeregten Singulettzustände wurden mit TDDFT optimiert, die angeregten Triplettzustände mit TDDFT in der TDA-Näherung. Zur Überprüfung, ob es sich bei der optimierten Struktur um ein Minimum handelt, wurde für die Grundzustände und die angeregten Zustände mit Gaussian 16 eine Frequenzanalyse durchgeführt. Geometrieoptimierungen in implizitem Lösungsmittel wurden mit Turbomole V5.10^[49] (COSMO) und Gaussian 16^[50] (PCM) durchgeführt.

An den optimierten Geometrien wurden mit dem DFT/MRCI^{[24][32][53]} und dem R2016-Hamiltonoperator für 21 angeregte Singulett- und 20 angeregte Triplettzustände vertikale Anregungsenergien berechnet. Für den ersten Durchlauf wurde der Selektionsschwellwert auf $0.8 E_h$ gesetzt, für den zweiten Durchlauf auf $1.0 E_h$. Bei allen Rechnungen wurden Orbitale mit einer Energie kleiner $-3 E_h$ und größer $+2 E_h$ eingefroren. Im Konfigurationsraum wurde maximal eine Doppelanregung aus den fünf höchsten besetzten in die fünf niedrigsten unbesetzten Orbitale erlaubt (10 Orbitale, 10 Elektronen).

Gaußverbreiterte Absorptionsspektren wurden mit plotter erstellt. Temperaturabhängige Franck-Condon-Emissionsspektren sind mit VIBES^{[39][54]} berechnet worden. Dabei haben sich folgende Einstellungen bewährt: Anzahl der Punkte 16384, Intervall 300 fs, Dämpfung 200 cm^{-1} , Temperatur 77 K bzw. 300 K. Alle Spektren wurden mit xmgrace dargestellt. Molekülorbitalbilder und Differenzdichten wurden mit Jmol^[55] erstellt. Die zur Berechnung von Ratenkonstanten benötigten elektronischen Kopplungsmatrixelemente werden mit dem SPOCK^{[38][56][57]} und die FC-Faktoren und die Zustandsdichte unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingung mit dem

4 Methoden

VIBES^[39]^[54] berechnet.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Molekülmechanik-Simulation dient der Abschätzung der Anzahl und Positionierung von Solvensmolekülen in der ersten Solvatationsschicht. Dazu wurde das Programmpaket Amber 14^[58] verwendet. Die Simulation wurde mit dem Generalized Atom Force Field (GAFF)^[59] durchgeführt. Die Merz-Kollmann-Partiellladungen^[60] wurden in einer separaten Rechnung mit Gaussian 16^[50] mit Restricted Hartree-Fock (RHF) und dem Basissatz 6-31G* berechnet, da das Amber 14 für diesen Basissatz parametrisiert ist. Das Molekül wird in einer oktaedrischen Lösungsmittelbox mit einer Größe von 25.0 Å mit Wassermolekülen (TIP3P-Modell^[61]) umgeben.

Zuerst wird das System bezüglich seiner Energie minimiert, um die wirkenden Kräfte minimal zu halten und mögliche Spannungen zu vermeiden. Danach wird das System aufgeheizt und bei der gewünschten Temperatur relaxiert. Zuletzt wird der eigentliche Produktionslauf durchgeführt. In Schritten von 2 fs werden über eine Simulationsdauer von 1.2 ns insgesamt 100 Strukturen rausgeschrieben, die bezüglich der Anzahl und Position von über Wasserstoffbrückenbindungen an das Molekül bindenden Solvensmolekülen analysiert werden. Nachdem alle extrahierten Strukturen nochmals bezüglich ihrer Energie minimiert werden, ergibt die Analyse einen Mittelwert inkl. Standardabweichung für jedes Atom des Moleküls, für welches eine Wasserstoffbrückenbindung zu erwarten ist. Als Kriterien werden eine Bindungslänge zwischen Donor und Akzeptor von 3.0 Å und ein Winkel zwischen Donor-H-Akzeptor im Bereich von 135 - 180° gewählt. Eine den Mittelwerten entsprechende Struktur wird ausgewählt und mit den zuvor beschriebenen Methoden quantenchemisch behandelt.

Das in dieser Arbeit verwendete Programmpaket TheoDORE stellt ein effizientes Werkzeug zur detaillierten und automatisierten Analyse von Rechnungen für elektronisch angeregte Zustände mit den verschiedensten Methoden dar.^[62] Insbesondere für diese Arbeit ist die Fragment-basierte Analyse elektronisch angeregter Zustände zu nennen, die in kurzer Zeit einen Überblick über den Multikonfigurationscharakter einer Anregung, über die Art und Größe des gebildeten Excitons und über weitere nützliche Eigenschaften des Systems gibt. Neben der Verarbeitung und kompakten Darstellung der meist großen produzierten Datenmengen ist auch Wert auf die Veranschaulichung von den zu charakterisierenden Eigenschaften gelegt worden.

5 Ergebnisse

5.1 Vakuum

5.1.1 Geometrien des Grundzustandes und der angeregten Zustände

Das Esculetin in der vollständig protonierten Form kann in verschiedenen Konformationen vorliegen, die sich lediglich in der Orientierung der Hydroxygruppen bezüglich der Ketogruppe unterscheiden. Drei der möglichen Konformere wurden im Grundzustand und im Vakuum optimiert und sind in der folgenden Abbildung 5.1 dargestellt. Alle drei Konformere haben C_s -Symmetrie (Spiegelebene = Molekülebene) und sind dadurch planar. Die Grundzustandsenergien der optimierten Strukturen im Vakuum zeigen, dass das Konformer, bei welchem beide Hydroxygruppen zur Ketogruppe zeigen, das energetisch günstigste ist. Die Konformere 1 und 3 sind mit einem energetischen Unterschied von 0.05 eV nahezu isoenergetisch, das Konformer 2 liegt energetisch 0.17 eV höher als das Konformer 3. Der Grund dafür ist die ungünstige Anordnung der Hydroxygruppen, bei der im Gegensatz zu den anderen beiden Konformeren keine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet werden kann.

Nach Betrachtung möglicher Resonanzstrukturen des Esculetins könnte auch eine zwitterionische Form untersucht werden. Zur quantenchemischen Berechnung dieser Form wurde ein Wasserstoffatom übertragen, sodass die Ketogruppe zur Hydroxygruppe und die Hydroxygruppe am C7-Atom zur Ketogruppe wird. Die Grundzustandsenergie der optimierten Struktur dieses Tautomers liegt im Vakuum etwa 0.70 eV über der Grundzustandsenergie des günstigsten Konformers und wird daher mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht von Bedeutung sein.

Alle weiteren Berechnungen werden mit dem im Vakuum energetisch günstigsten Konformer 3 durchgeführt.

Tabelle 5.1: Grundzustandsenergien der protonierten Konformere und des Tautomers im Vakuum.

	E [Hartree]	ΔE [eV] zu Konf. 3
Konformer 3	-647.385063	0
Konformer 1	-647.384865	0.0539
Konformer 2	-647.378698	0.1732
Tautomer	-647.359163	0.7048

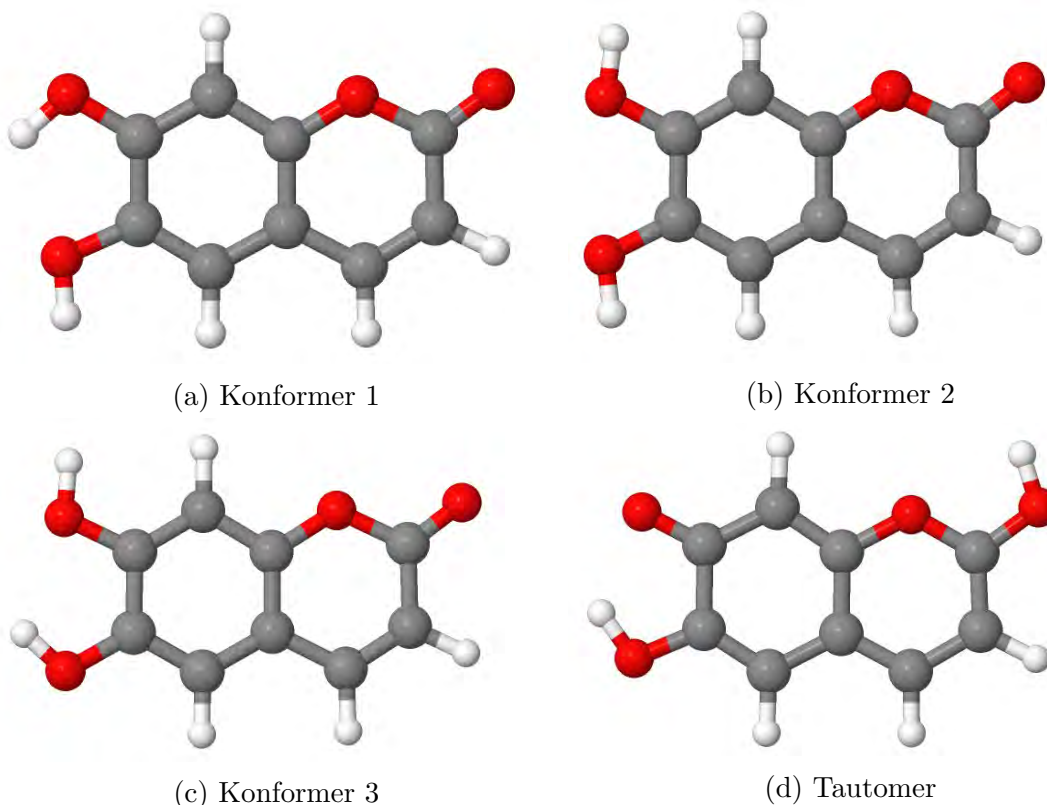


Abbildung 5.1: Verschiedene Konformere und ein Tautomer der vollständig protonierten Struktur des Esculetins.

Nun werden die Bindungslängen und Bindungswinkel der optimierten Struktur des günstigsten Konformers mit einer Röntgenkristallstruktur^[6] verglichen. Dabei fällt auf, dass sich die Bindungslängen maximal um 0.03 Å unterscheiden. Die großen Abweichungen für die O-H- und die C-H-Bindungslängen sind darauf zurückzuführen, dass die Wasserstoffatome in der Röntgenkristallstrukturanalyse nicht zu sehen sind und nachträglich modelliert wurden. Die kleinsten Abweichungen sind für das

Kohlenstoffgerüst zu finden.

Die Bindungswinkel unterscheiden sich maximal um 2.3° . Auch hier sind aus dem schon genannten Grund teilweise hohe Abweichungen für einige Winkel zu finden, bei denen Wasserstoffatome beteiligt sind. Generell sind die Abweichungen zwischen Kristallstruktur und optimierter Struktur gering (s. Tabellen A.11 und A.12).

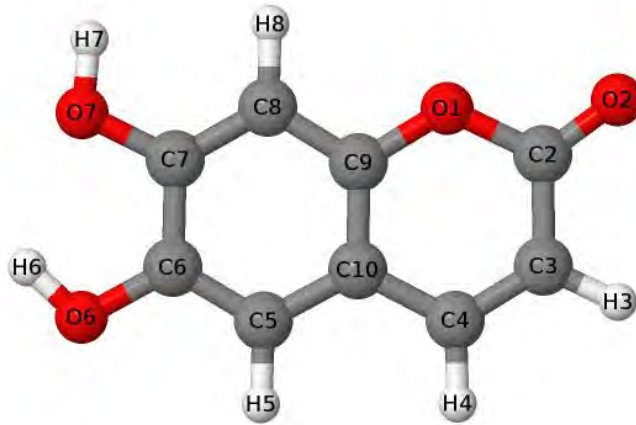


Abbildung 5.2: Verwendete Atombezeichnungen für das Esculetin.

Die Betrachtung der an der Anregung beteiligten Molekülorbitale lässt eine Abschätzung zu, welche Bindungslängen sich bei der Optimierung des Zustandes ändern werden. Wenn eine bindende Wechselwirkung zu einer antibindenden Wechselwirkung wird, dann wird die Bindung länger (bzw. kürzer für den gegenteiligen Fall).

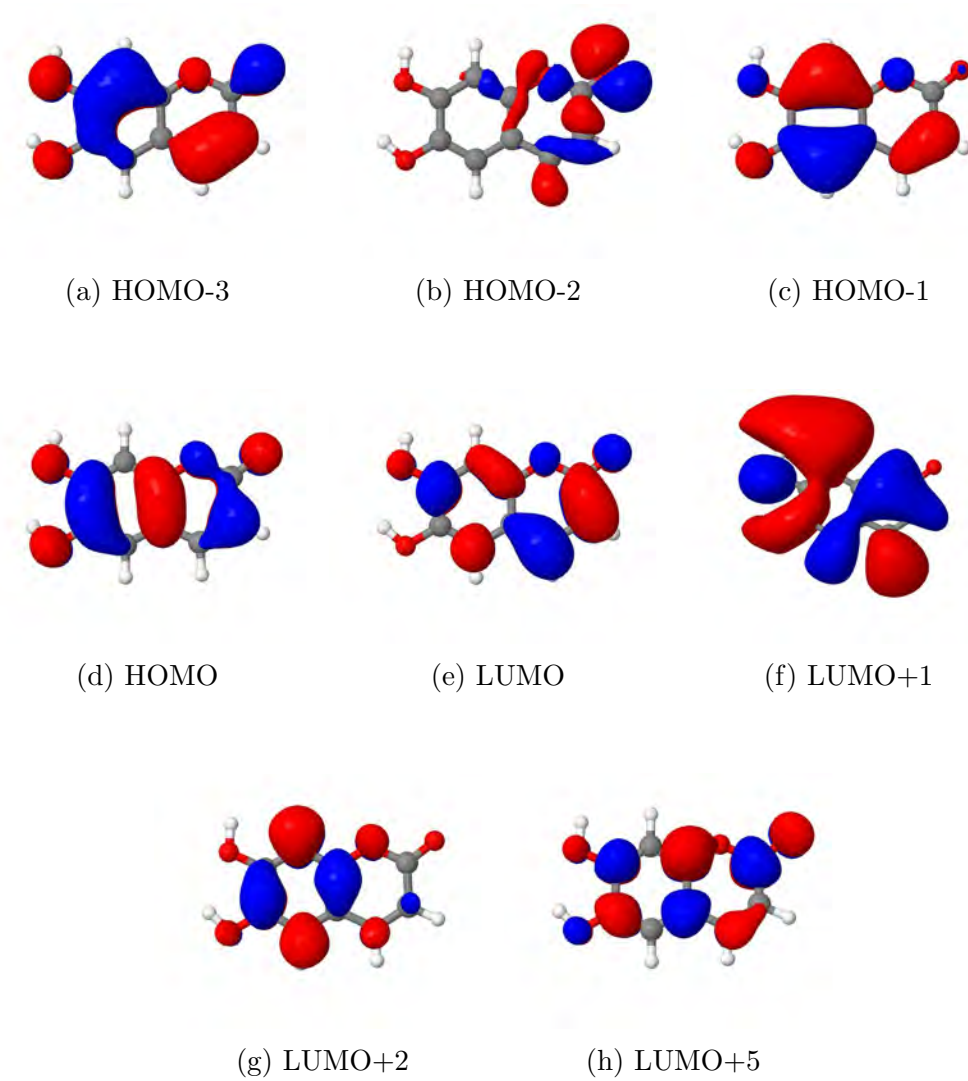


Abbildung 5.3: Ausgewählte BH-LYP-Orbitalbilder für das Esculetin im Vakuum.

Die optimierte Geometrie des ersten angeregten Singulettzustandes in $\pi\pi^*$ -Symmetrie ist im Gegensatz zur optimierten Grundzustandsgeometrie nicht mehr planar. Anhand des Diederwinkels C7 - C8 - C9 - O1 lässt sich eine Verdrehung aus der Planarität um 6.9° erkennen. Der Ring, an den die Hydroxygruppen binden, bleibt annähernd planar.

Die Bindungslängen unterscheiden sich im Vergleich zur Grundzustandsgeometrie nicht wesentlich. Die Abweichungen liegen im Bereich von 0.001 - 0.049 Å. Die Bindung zwischen O1 und C2 stellt eine Ausnahme dar, da durch den Verlust der Planarität die Bindung um 0.116 Å länger wird.

Die Bindungswinkel unterscheiden sich deswegen auch stärker im Heterozyklus als im anderen Ring. Während die Abweichungen dort zwischen 0.0 und 2.4° liegen, sind im Heterozyklus Veränderungen bis zu 6.5° (O2 - C2 - C3) zu finden (s. Tabellen A.13 und A.14).

Die folgende Abbildung zeigt die Struktur des ersten angeregten Singulettzustandes in $\pi\pi^*$ -Symmetrie.

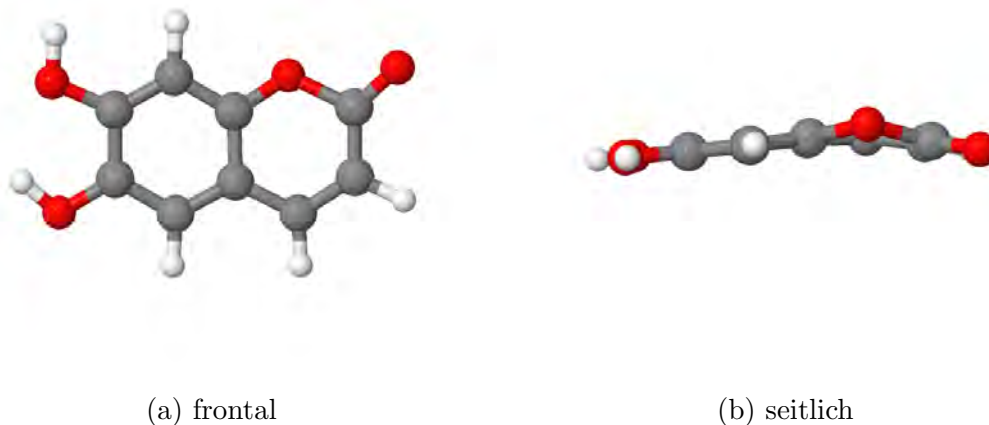


Abbildung 5.4: Geometrie des ersten angeregten Singulettzustandes in $\pi\pi^*$ -Symmetrie im Vakuum.

Die optimierte Geometrie des ersten angeregten Triplettzustandes in $\pi\pi^*$ -Symmetrie bleibt planar. Die Bindungslängen unterscheiden sich im Vergleich zur Grundzustandsgeometrie kaum. Die größte Abweichung weist die Bindung C3 - C4 mit einer Veränderung von 0.077 Å auf.

Auch die Bindungswinkel unterscheiden sich nicht stark. Die Abweichungen liegen zwischen 0.0 und 2.6° (s. Tabellen A.15 und A.16).

Die optimierte Geometrie des ersten angeregten Triplettzustandes in $n\pi^*$ -Symmetrie bleibt ebenfalls planar. Die Bindungslängen zeigen keine großen Veränderungen. Am stärksten verändert sich die Länge der Ketogruppe C2 - O2 und wird um 0.119 \AA länger.

Die Bindungswinkel unterscheiden sich ähnlich wie beim $S_{\pi\pi^*}$ hauptsächlich im Heterozyklus. Die Abweichungen liegen im anderen Ring bei maximal 2.2° , dagegen gibt es im Bereich der Ketogruppe Veränderungen bis zu 8.4° . (s. Tabellen A.17 und A.18)

Der erste angeregte Singulettzustand in $n\pi^*$ -Symmetrie konnte nicht optimiert werden. Die Optimierung läuft vermutlich in eine Kreuzung mit dem $S_{\pi\pi^*}$. Dies kann mit der Berechnung eines interpolierten Pfades bewiesen werden. Darauf wird in dieser Arbeit wegen der hohen energetischen Lage dieses Zustandes und der damit verbundenen geringen Beteiligung an den zu betrachtenden photophysikalischen Prozessen verzichtet.

5.1.2 Anregungen und Übergänge

Im Folgenden sind die Anregungen in die fünf energetisch niedrigsten angeregten Singulett- und Triplettzustände aus der DFT/MRCI-Rechnung für das Esculetin mit dem Original- und dem R2016-Hamiltonoperator dargestellt und charakterisiert. Weitere Übergänge mit hohen Oszillatorstärken liegen im UV-Bereich und sind für die hier untersuchte Photophysik nicht von Bedeutung.

Die Charakterisierung der Anregungsart in den jeweiligen angeregten Zustand erfolgt über die Betrachtung der Molekülorbitale bezüglich der C_s -Symmetrie des Moleküls. Bei einer $\pi\pi^*$ -Anregung sind beide beteiligten Orbitale bezüglich der Spiegelebene nicht symmetrisch (irrep: a^{''}). Der Zustand ist demnach a[']-symmetrisch. Bei einer $n\pi^*$ -Anregung ist das n-Orbital symmetrisch bezüglich der Spiegelebene (irrep: a[']). Diese Zustände haben a^{''}-Symmetrie.

Es fällt auf, dass die $n\pi^*$ -Zustände energetisch sehr hoch liegen. Zusätzlich ist zu erkennen, dass je nach verwendetem Hamiltonoperator einige Zustände ihren Charakter tauschen (z.B. S_2/S_3).

Tabelle 5.2: Ausgewählte Anregungen und Übergänge für das dritte Konformer des Esculetins auf DFT/MRCI-Niveau mit dem R2016- und dem Original-Hamiltonoperator im Vakuum.

Zustand	R2016 nm	Orig nm	R2016 cm ⁻¹	Orig cm ⁻¹	R2016 f(L)	Orig f(L)
S1	321.2	320.5	31125	31199	0.27533	0.25061
S2	274.3	284.5	36456	35141	0.14617	0.00014
S3	271.5	274.9	36819	36366	0.00018	0.14378
S4	246.2	248.2	40612	40288	0.00002	0.00002
S5	244.3	243.6	40917	41046	0.17577	0.16589
T1	433.7	436.4	23055	22911		
T2	330.6	333.2	30245	30012		
T3	309.4	310.2	32312	32229		
T4	289.8	295.7	34502	33811		
T5	281.9	293.5	35470	34065		

Das Absorptionsspektrum des Esculetins weist im Bereich von 235 - 400 nm drei Banden auf, die den Übergängen vom Grundzustand S_0 in die angeregten Singulettzustände S_1, S_2 und S_5 zugeordnet werden können. Bei allen Übergängen handelt es sich um $\pi\pi^*$ -Anregungen; die $n\pi^*$ -Anregungen sind nicht hell und dadurch im Absorptionsspektrum nicht zu sehen. Das Absorptionsmaximum und damit der intensivste Übergang liegt bei 321 nm mit einer normierten Intensität von 1.00 (Normierung auf das Absorptionsmaximum) und entspricht hauptsächlich einer Anregung vom HOMO ins LUMO. Die zweite Bande bei 274 nm und einer normierten Intensität von 0.53 beschreibt hauptsächlich die Anregung vom HOMO-1 ins LUMO und vom HOMO ins LUMO+2. Die dritte Bande weist die zweithöchste normierte Intensität mit 0.64 auf und entspricht hauptsächlich den Anregungen vom HOMO ins LUMO+2 und vom HOMO-1 ins LUMO.

Die Verwendung verschiedener Hamiltonoperatoren (hier R2016 und Original) zeigt kaum Unterschiede. Anhand der Lage der Zustände auf DFT/MRCI-Niveau ist der Trend zu erkennen, dass $\pi\pi^*$ -Zustände für beide Hamiltonoperatoren energetisch fast gleich liegen, während die Energie der $n\pi^*$ -Zustände sehr stark von der Wahl des Hamiltonoperators abhängt. Da der R2016-Hamiltonoperator für organische Moleküle gut geeignet ist und die energetisch hochliegenden $n\pi^*$ -Zustände auf die Absorption und Emission keinen direkten Einfluss haben, wird dieser für alle weiteren

Tabelle 5.3: Ausgewählte Anregungen und Übergänge für das dritte Konformer des Esculetins auf DFT/MRCI-Niveau mit dem R2016- und dem Original-Hamiltonoperator im Vakuum.

Zustand	Art	Anregung	Orbitale	R2016 %	Orig %
S1	$\pi\pi^*$	HOMO	\rightarrow LUMO	80	78
S2/S3	$\pi\pi^*$	HOMO-1	\rightarrow LUMO	43	40
	$\pi\pi^*$	HOMO	\rightarrow LUMO+2	35	37
S3/S2	$n\pi^*$	HOMO-2	\rightarrow LUMO	72	69
S4	$n\pi^*$	HOMO	\rightarrow LUMO+1	86	84
S5	$\pi\pi^*$	HOMO	\rightarrow LUMO+2	35	31
	$\pi\pi^*$	HOMO-1	\rightarrow LUMO	35	37
T1	$\pi\pi^*$	HOMO	\rightarrow LUMO	81	78
T2	$\pi\pi^*$	HOMO-1	\rightarrow LUMO	59	52
	$\pi\pi^*$	HOMO-1	\rightarrow LUMO+2	11	14
	$\pi\pi^*$	HOMO	\rightarrow LUMO+2	10	13
T3	$\pi\pi^*$	HOMO	\rightarrow LUMO+2	59	53
	$\pi\pi^*$	HOMO-1	\rightarrow LUMO	16	20
T4/T5	$\pi\pi^*$	HOMO	\rightarrow LUMO+5	33	30
	$\pi\pi^*$	HOMO-3	\rightarrow LUMO	31	32
	$\pi\pi^*$	HOMO-1	\rightarrow LUMO+2	13	13
T5/T4	$n\pi^*$	HOMO-2	\rightarrow LUMO	71	69
	$n\pi^*$	HOMO-2	\rightarrow LUMO+5	11	13

Berechnungen verwendet.

Die an den wichtigsten Anregungen beteiligten BH-LYP-Orbitale sowie die Differenzdichten sind in den Abbildungen 5.3 und A.7 zu finden.

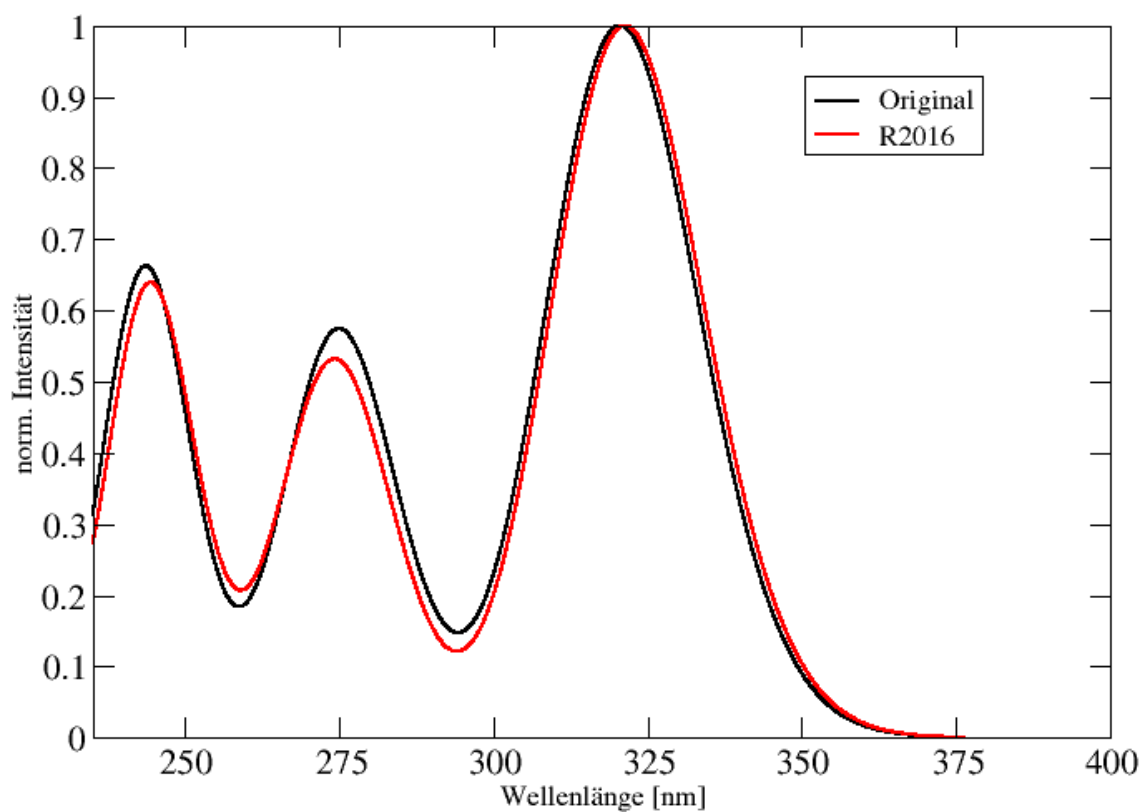


Abbildung 5.5: Absorptionsspektrum des Esculetins (Konformer 3) im Vakuum mit dem Original- und dem R2016-Hamiltonoperator.

5.1.3 Emission

Mit dem Programm VIBES wurden schwingungsaufgelöste Emissionsspektren aus dem niedrigsten angeregten Singulettzustand (Fluoreszenz) und aus dem niedrigsten angeregten Triplettzustand (Phosphoreszenz) berechnet. Diese sind in den beiden folgenden Abbildungen bei 300 K und bei 77 K dargestellt.

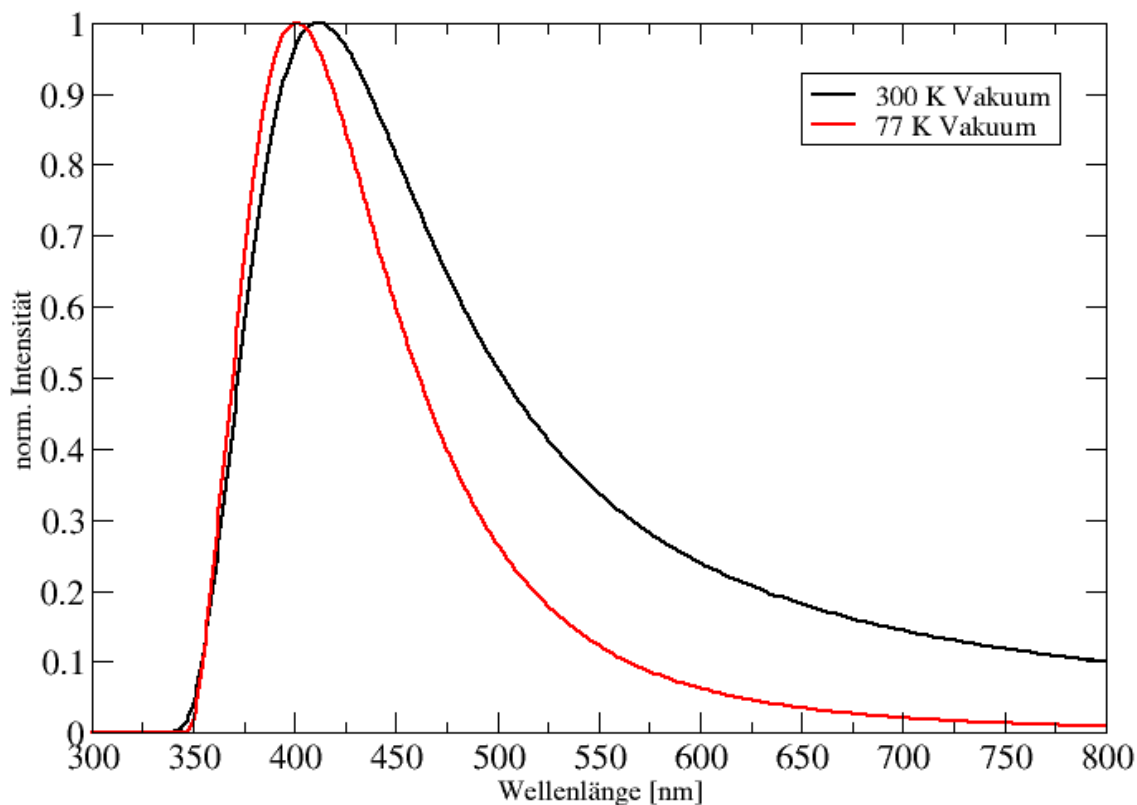


Abbildung 5.6: Schwingungsaufgelöstes Fluoreszenzspektrum des Esculetins (Konformer 3) für den S_1 - S_0 -Übergang im Vakuum bei 300 K und 77 K.

Das Fluoreszenzspektrum weist bei der gewählten Auflösung keine Schwingungsstruktur auf. Es ist ein glatter Peak zu sehen, der gleichzeitig dem Emissionsmaximum entspricht. Dieses liegt bei 77 K bei 402 nm und bei 300 K bei 412 nm. Strukturell unterscheiden sich die Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur kaum. Als einziger Unterschied kann die Breite der Bande festgemacht werden, die bei 300 K deutlich größer ist. Dafür verantwortlich ist die im VIBES verwendete harmonische Näherung, die für eine Verbreiterung der Bande bei hohen Temperaturen durch zahlreiche Anregungen in viele nah beieinander liegende Schwingungsniveaus sorgt. Das Emissionsmaximum wird bei tiefen Temperaturen hypsochrom verschoben. Die Bande weist keine Schwingungsstruktur auf, da die Emission aus einem verzerrten angeregten Singulettzustand in den planaren elektronischen Grundzustand stattfindet. Die Lage des Emissionsmaximums ist im für ein bläulich fluoreszierendes Molekül erwarteten Wellenlängenbereich.

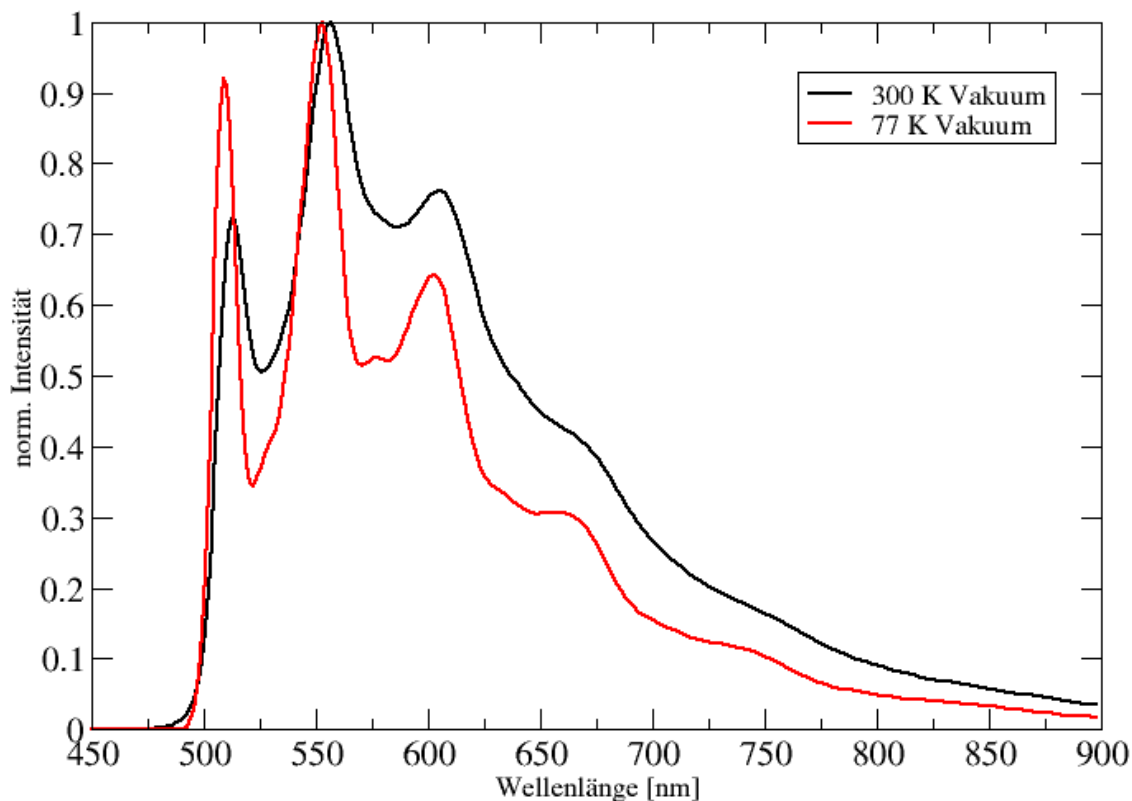


Abbildung 5.7: Schwingungsaufgelöstes Phosphoreszenzspektrum des Esculetins (Konformer 3) für den T_1-S_0 -Übergang im Vakuum bei 300 K und 77 K.

Das Phosphoreszenzspektrum weist dagegen eine klare Schwingungsstruktur auf, welche bei 300 K schwächer zu sehen und bei 77 K stärker ausgeprägt ist. Hier ist der niedrigste angeregte Triplettzustand, aus welchem die Phosphoreszenz stattfindet, planar. Die erste Bande liegt bei 77 K bei 509 nm (300 K: 514 nm). Die zweite Bande, das Emissionsmaximum für die Phosphoreszenz, ist bei 77 K bei 553 nm (300 K: 556 nm) zu finden. Alle weiteren Emissionsbanden bei 77 K sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Wie schon bei der Fluoreszenz sind die Emissionsbanden bei tiefen Temperaturen leicht hypsochrom verschoben. Anhand des energetischen Abstands der Emissionsbanden kann auf eine der Frequenz entsprechenden Schwingung geschlossen werden. Der durchschnittliche Abstand zwischen den fünf im Emissionsspektrum dargestellten Banden beträgt 1533 cm^{-1} .

Tabelle 5.4: Emissionsbanden der Phosphoreszenz und deren energetischer Abstand zueinander bei 77 K.

Bande	Emissionsmaximum [nm]	Emissionsmaximum [cm^{-1}]	Δ [cm^{-1}]
1	509	19646	-
2	553	18083	1563
3	604	16556	1527
4	663	15083	1473
5	740	13514	1569
			\emptyset 1533

In diesem Bereich gibt es zum einen eine Gerüstschwingung mit einer Frequenz von 1543 cm^{-1} und zum anderen eine Biegeschwingung an der 7-OH-Gruppe mit einer Frequenz von 1579 cm^{-1} (siehe Abbildung 5.8). Die Emissionswellenlänge liegt im Bereich der grünlich bis gelben Phosphoreszenz.

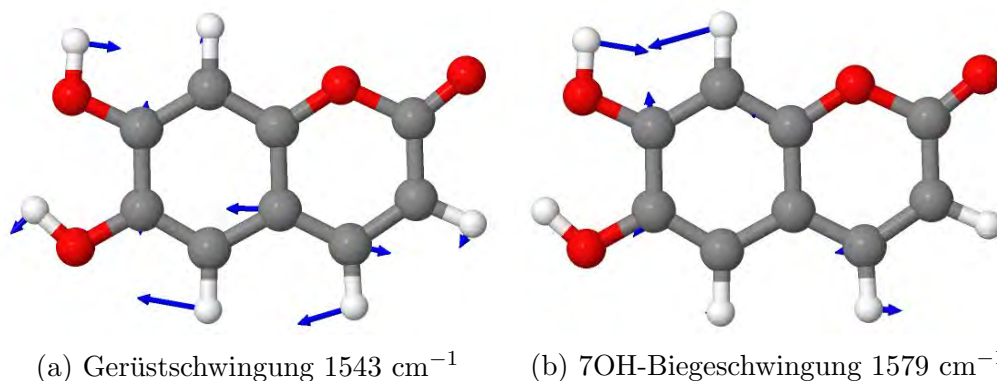


Abbildung 5.8: Schwingungen, die für die Schwingungsstruktur der Phosphoreszenz verantwortlich sein können.

5.1.4 Ratenkonstanten

In der folgenden Abbildung ist die energetische Lage des Grundzustandes und der ersten angeregten Zustände in beiden Spinmultiplizitäten und Symmetrien an der Grundzustandsgeometrie und an den Geometrien der angeregten Zustände relativ zum Grundzustandsminimum dargestellt.

An jeder optimierten Geometrie ist der optimierte Zustand selbst relativ zu den

anderen Geometrien an seiner Geometrie energetisch am niedrigsten. An den optimierten $\pi\pi^*$ -Geometrien werden tendenziell $\pi\pi^*$ -Zustände energetisch abgesenkt und $n\pi^*$ -Zustände energetisch angehoben, an den optimierten $n\pi^*$ -Geometrien ist es genau umgekehrt.

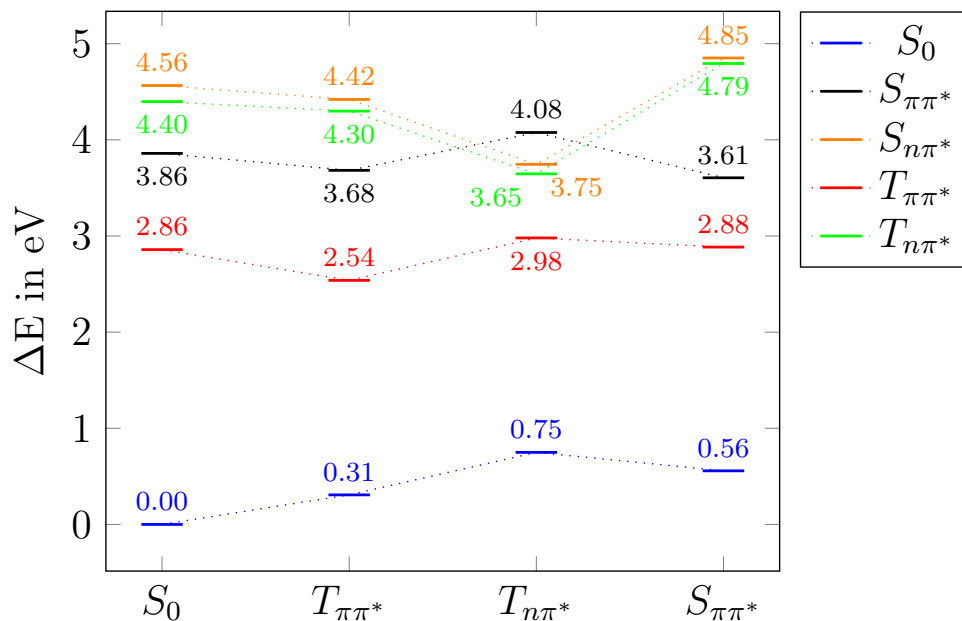


Abbildung 5.9: DFT/MRCI-Energien an der S_0 -Geometrie und an den Geometrien angeregter Zustände im Vakuum. Alle Energien sind relativ zum S_0 -Minimum angegeben.

Die Berechnung der Ratenkonstanten für die strahlenden und nicht-strahlenden Übergänge geben Aufschluss über einen wahrscheinlichen Verlauf nach der Anregung des Moleküls mit Licht.

Im Vakuum bzw. in unpolaren Lösungsmitteln und bei Raumtemperatur (300 K) wird nach der Anregung der erste angeregte Singulettzustand mit $\pi\pi^*$ -Symmetrie populiert. Im Anschluss gibt es mehrere Möglichkeiten: Die Fluoreszenz aus diesem Zustand in den Singulett-Grundzustand läuft mit einer Ratenkonstante von $7.1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ab. Das entspricht einer Fluoreszenzlebensdauer von 14 ns. Mit der Fluoreszenz konkurrieren nichtstrahlende Übergänge wie die interne Konversion (IC) in den Grundzustand oder das Intersystem Crossing (ISC) in einen elektronisch angeregten Triplettzustand. Die Rate für das ISC in den ersten angeregten Triplettzustand mit $\pi\pi^*$ -Symmetrie liegt bei $5.0 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Dieser Übergang ist um eine Größenordnung schneller als die Fluoreszenz, obwohl zu erwarten wäre, dass das

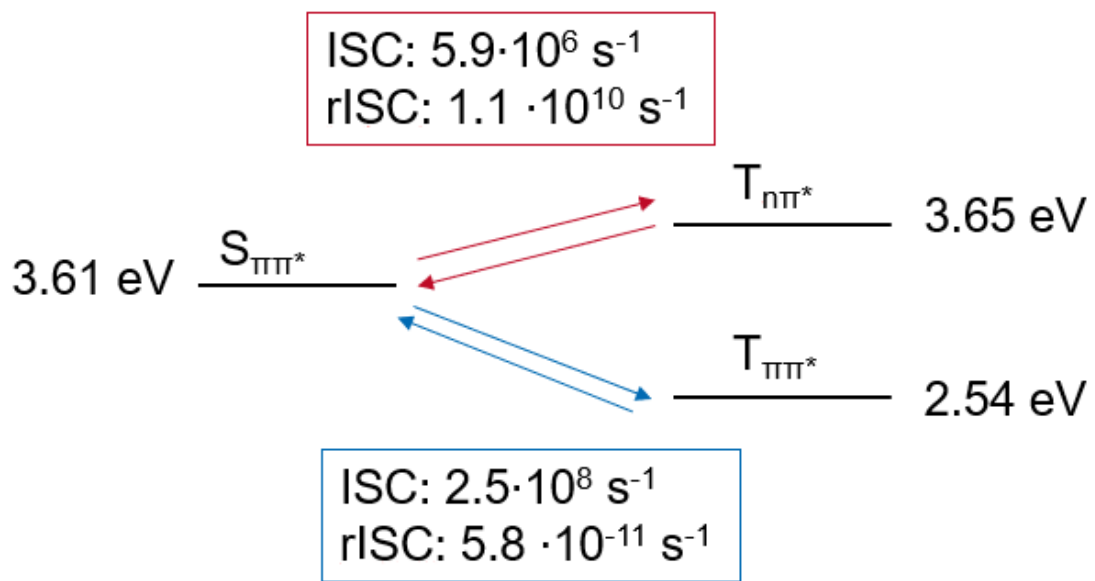
ISC nach El-Sayed durch die gleichbleibende Anregungsart (beide $\pi\pi^*$) langsam ist. Die Summe der quadrierten direkten Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente ist mit 12.2308 relativ klein. Ausschlaggebend ist die verschiedene Geometrie der beiden angeregten Zustände: Während der erste angeregte Triplettzustand in $\pi\pi^*$ -Symmetrie planar ist, ist der erste angeregte Singulettzustand in $\pi\pi^*$ -Symmetrie nicht planar. Seine Wellenfunktion enthält aus diesem Grund neben $\pi\pi^*$ -Anregungen auch $n\pi^*$ - bzw. $\sigma\pi^*$ - und $\pi\sigma^*$ -Anteile.

Eine weitere interessante Möglichkeit, um den Singulettzustand zu verlassen, ist das ISC vom ersten angeregten $S_{\pi\pi^*}$ -Zustand in den ersten angeregten $T_{n\pi^*}$ -Zustand, da die adiabatische Energiedifferenz lediglich 330 cm^{-1} (mit Nullpunktsschwingungskorrektur 555 cm^{-1}) beträgt. Mit einer der Fluoreszenz ähnlichen Ratenkonstante von $6.7 \cdot 10^7\text{ s}^{-1}$ ist dieser Übergang nicht zu vernachlässigen. Nach El-Sayed ist hier eine schnelle Reaktion zu erwarten, da sich sowohl Multiplizität als auch Charakter der Anregung ändern. Dass diese Rate die des ISCs in den $T_{\pi\pi^*}$ -Zustand nicht überschreitet, kann am schlechteren Schwingungsüberlapp durch die geringe adiabatische Energiedifferenz liegen (weak coupling limit). Zusätzlich ist die Rate geringer als erwartet, da der $T_{n\pi^*}$ -Zustand energetisch höher als der $S_{\pi\pi^*}$ -Zustand liegt.

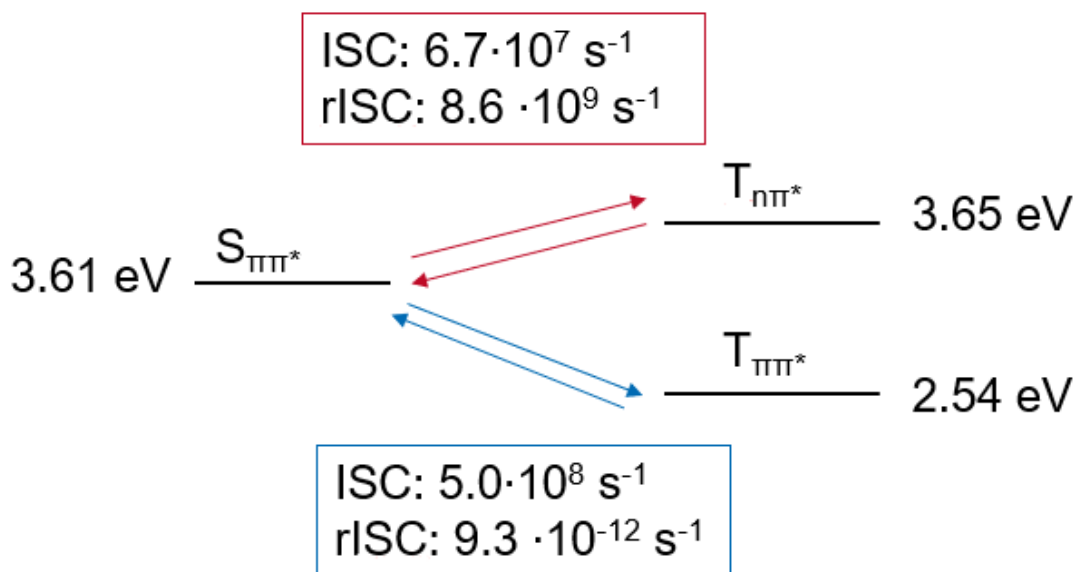
Während die Rückreaktion (rISC) aus dem $T_{\pi\pi^*}$ -Zustand durch die große adiabatische Energiedifferenz zwischen $T_{\pi\pi^*}$ - und $S_{\pi\pi^*}$ -Zustand (etwa 8600 cm^{-1}) auszuschließen ist, wird aus gleichem Grund eine umso größere rISC-Ratenkonstante vom $T_{n\pi^*}$ - in den $S_{\pi\pi^*}$ -Zustand zu erwarten sein.

Neben der Fluoreszenz wird demnach mit hoher Wahrscheinlichkeit auch der erste angeregte Triplettzustand in $\pi\pi^*$ -Symmetrie populiert. Dieser Zustand kann über die Phosphoreszenz sowie durch einen strahlungslosen Übergang in den elektronischen Grundzustand entpopuliert werden. Die Phosphoreszenz ist mit einer Lebensdauer von fast 3 s langlebig und folglich ein sehr langsamer Prozess. Die Phosphoreszenz wird nur sichtbar, wenn der nichtstrahlende Übergang in den elektronischen Grundzustand, der typischerweise schnell ist, verlangsamt wird.

Eine Übersicht über die berechneten nichtstrahlenden Ratenkonstanten ist in Abbildung 5.10 für 77 K und 300 K im Vakuum dargestellt. Der Lösungsmiteleinfluss auf die Ratenkonstanten wird in den nächsten Abschnitten am Beispiel von Wasser mit verschiedenen Solvensmodellen gezeigt.



(a) 77 K



(b) 300 K

Abbildung 5.10: Ratenkonstanten der nichtstrahlenden Prozesse im Vakuum bei 77 K (a) und 300 K (b).

5.2 Implizite Solvatisierung: COSMO und PCM

Für die implizite Solvatisierung steht im Turbomole-Paket das COSMO zur Verfügung, bei dem das Lösungsmittel ausschließlich über die Dielektrizitätskonstante, welche der Polarität entspricht, dargestellt wird. Im Gaussian 16 ist das PCM implementiert, welches zusätzlich zur Dielektrizitätskonstante auch den Brechungsindex des Lösungsmittels berücksichtigt. Nach der Geometrieoptimierung im Vakuum kann diese Wechselwirkung nachträglich hinzugeschaltet werden. Dabei werden Stabilisierungseffekte wie das Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen bei protischen Lösungsmitteln durch das Fehlen expliziter Lösungsmittelmoleküle vernachlässigt.

5.2.1 Geometrien des Grundzustandes und der angeregten Zustände

Zunächst soll der Einfluss durch implizite Solvatisierung auf die optimierte Grundzustandsgeometrie und die Geometrien angeregter Zustände untersucht werden.

Mit COSMO konnten wie im Vakuum der Grundzustand sowie die zuvor beschriebenen angeregten Zustände optimiert werden. Da COSMO für die Optimierung angeregter Zustände in den neueren Turbomole-Versionen nicht mehr implementiert ist, musste die ältere Version Turbomole V5.10 verwendet werden. Wegen fehlender Parallelisierung sind diese Rechnungen zeitaufwendig und vor allem für große Moleküle ineffizient. Deshalb wurde auf die Optimierung weiterer Zustände mit COSMO verzichtet. Alle weiteren Optimierungen sind mit PCM durchgeführt. Aufgrund der meist ähnlichen Ergebnisse zwischen COSMO und PCM ist diese Entscheidung akzeptabel. Die erzielten Ergebnisse aus den Rechnungen mit COSMO werden trotzdem präsentiert.

Die mit COSMO optimierten Strukturen unterscheiden sich von denen im Vakuum kaum. Der $S_{\pi\pi^*}$ bleibt weiterhin abgeknickt, jeweils der erste angeregte Triplettzustand in $\pi\pi^*$ bzw. in $n\pi^*$ sowie der elektronische Grundzustand bleiben planar.

Mit PCM gibt es eine interessante Veränderung der Struktur des $S_{\pi\pi^*}$ -Zustandes. Diese ist nach der Optimierung annähernd planar. Zusätzlich zu den im Vakuum optimierten Strukturen wurde ein Minimum für einen planaren $S_{n\pi^*}$ -Zustand gefunden und weitere planare Triplettzustände mit $\pi\pi^*$ -Symmetrie (T_2 und T_3) optimiert,

die in polaren Lösungsmitteln energetisch niedriger als im Vakuum und damit unter dem $T_{n\pi^*}$ -Zustand liegen.

Zur möglichen Klärung der Tatsache, dass in stark polaren Lösungsmitteln mit dem PCM der $S_{\pi\pi^*}$ -Zustand von einer geknickten Struktur zu einer fast planaren Struktur gelangt, wurde eine Versuchsreihe aufgestellt. Es wurden Optimierungen unter gleichen Randbedingungen jeweils mit anderen Lösungsmitteln durchgeführt, die den gesamten Dielektrizitätskonstanten-Bereich gängiger Solventien abdeckt. In aufsteigender Reihenfolge bezüglich der Permittivität wurden folgende Lösungsmittel verwendet: Cyclohexan ($\epsilon = 2.0165$), Diethylether ($\epsilon = 4.2400$), Dichloromethan ($\epsilon = 8.9300$), Aceton ($\epsilon = 20.4930$), Ethanol ($\epsilon = 24.8520$), Methanol ($\epsilon = 32.6130$), 1,2-Ethandiol ($\epsilon = 40.2450$), Dimethylsulfoxid ($\epsilon = 46.8260$), Wasser ($\epsilon = 78.3553$). Der erhoffte Trend, dass mit zunehmender Lösungsmittelpolarität eine fortschreitende Planarisierung zu erkennen ist, konnte nicht bestätigt werden. Schon bei unpolaren Lösungsmitteln wurde mit PCM eine annähernd planare Struktur optimiert. Mögliche Gründe dafür und den großen Unterschied zur Geometrie mit COSMO wurden nicht weiter untersucht.

5.2.2 Anregungen und Übergänge

Das Absorptionsspektrum in Wasser als implizites Solvens zeigt zwischen COSMO und PCM keine wesentlichen Unterschiede. Die Absorptionsbanden entsprechen in beiden Fällen den Anregungen aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in die angeregten Singulettzustände S_1, S_2 und S_4 . Bei allen Übergängen handelt es sich um $\pi\pi^*$ -Anregungen. Das Absorptionsmaximum und damit der intensivste Übergang liegt mit PCM bei 325 nm (COSMO: 324 nm) und hat eine normierte Intensität von 1.00 (Normierung auf das Absorptionsmaximum). Die Anregung wird durch den HOMO→LUMO-Übergang dominiert. Die zweite Bande bei 281 nm kommt durch den HOMO-1→LUMO-Übergang und durch den HOMO→LUMO+2-Übergang zustande. Die dritte Bande bei 246 nm wird vom HOMO→LUMO+2-Übergang und vom HOMO-1→LUMO-Übergang dominiert.

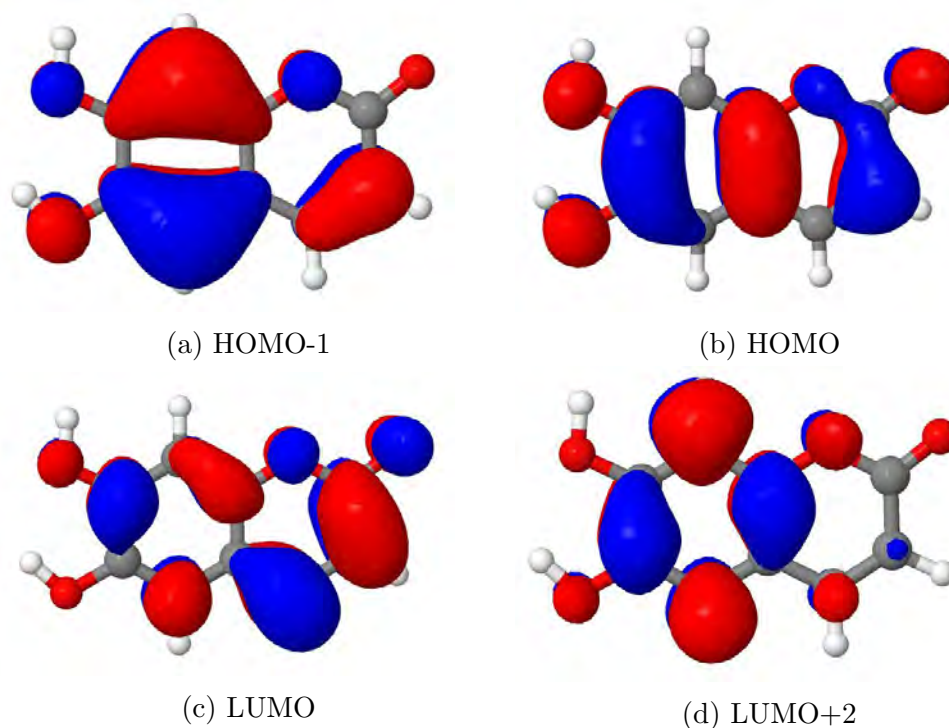


Abbildung 5.11: Ausgewählte BH-LYP-Orbitalbilder für das Esculetin in Wasser mit COSMO und PCM.

Die Absorptionsspektren mit COSMO und mit PCM unterscheiden sich leicht in den Intensitäten der Banden. Im Vergleich zum Absorptionsspektrum im Vakuum ist das Absorptionsmaximum durch die Stabilisierung der $\pi\pi^*$ -Zustände in polaren Lösungsmitteln um 3 - 4 nm rotverschoben. Zusätzlich ändert sich das Verhältnis der Bandenintensitäten: Während im Vakuum die dritte Bande die zweitintensivste Bande war, ist in implizitem Solvens die zweite Bande die mit der zweithöchsten Intensität. Grundsätzlich nehmen die Intensitäten der zweiten und dritten Bande nicht unbedingt ab, sondern werden durch die steigende Intensität des Absorptionsmaximums und der anschließenden Normierung auf dieses im Verhältnis geringer.

Die an den wichtigsten Anregungen beteiligten BH-LYP-Orbitale unterscheiden sich zwischen COSMO und PCM nicht und sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

Der Vergleich von Tabelle 5.5 und Tabelle 5.6 zeigt eine unterschiedliche energetische Lage des niedrigsten angeregten $S_{n\pi^*}$ - und des niedrigsten angeregten $T_{n\pi^*}$ -Zustands. Die $\pi\pi^*$ -Zustände sind in beiden Fällen ähnlich berechnet. Die an den Anregungen beteiligten Orbitale und die Anteile an der Gesamtanregung entsprechen sich.

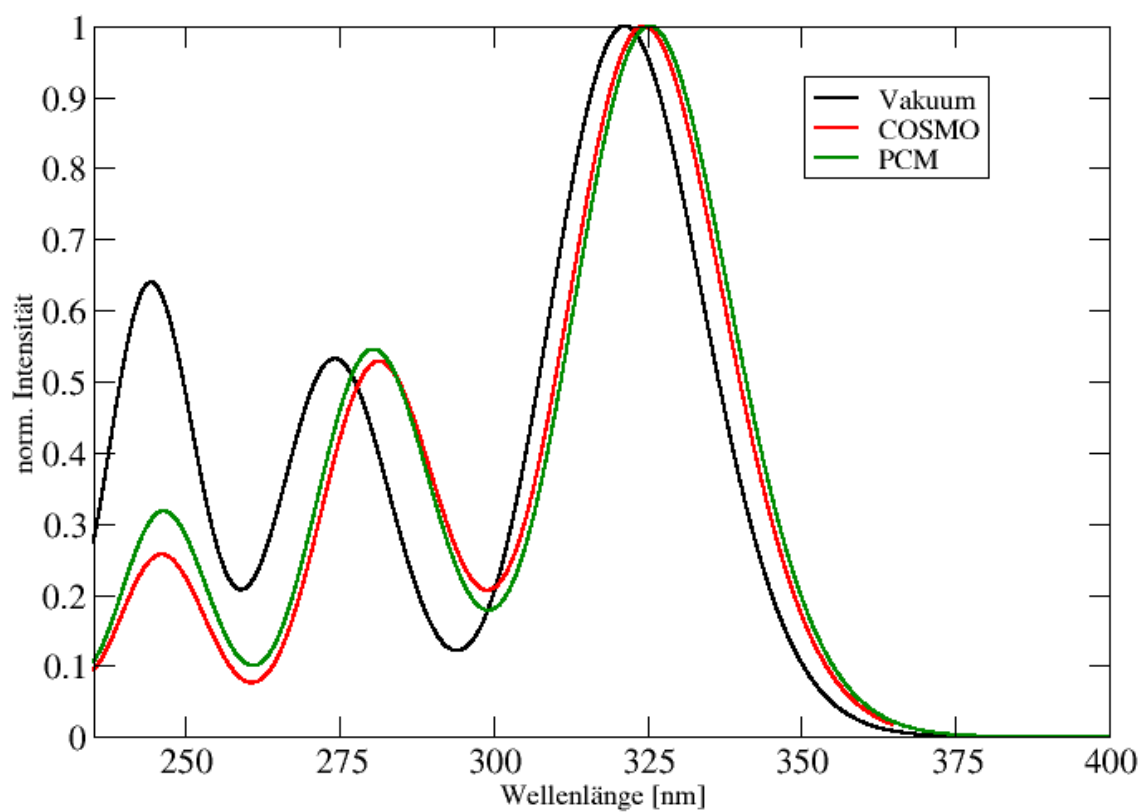


Abbildung 5.12: Absorptionsspektrum des Esculetins im Vakuum und in implizitem Lösungsmittel Wasser mit COSMO und mit PCM.

Bezüglich der Absorption des Esculetins in polaren Lösungsmitteln unter Verwendung eines impliziten Solvensmodells ist das Modell frei wählbar, da die Ergebnisse kaum zu unterscheiden sind.

Tabelle 5.5: Ausgewählte Anregungen und Übergänge für das dritte Konformer des Esculetins auf DFT/MRCI-Niveau mit dem R2016-Hamiltonoperator in Wasser mit PCM.

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung	Orbitale	%
S1	325.4	30726	0.31573	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	82
S2	280.5	35647	0.17212	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	59
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	22
S3	253.3	39477	0.00014	$n\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	74
S4	246.4	40581	0.10008	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	46
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	21
T1	436.9	22886		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	83
T2	333.5	29977		$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	70
T3	305.1	32768		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	61
T4	290.5	34416		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+5	34
				$\pi\pi^*$	HOMO-2	→ LUMO	33
T5	261.8	38184		$n\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	74
T6	259.4	38537		$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+2	47
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+5	28

Tabelle 5.6: Ausgewählte Anregungen und Übergänge für das dritte Konformer des Esculetins auf DFT/MRCI-Niveau mit dem R2016-Hamiltonoperator in Wasser mit COSMO.

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung	Orbitale	%
S1	324.5	30816	0.32767	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	82
S2	281.4	35536	0.17301	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	62
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	20
S3	246.8	40509	0.00013	$n\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	75
S4	246.1	40630	0.08387	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	47
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	19
T1	434.9	22992		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	83
T2	333.5	29977		$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	72
T3	303.6	32938		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	60
T4	290.3	34446		$\pi\pi^*$	HOMO-2	→ LUMO	34
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+5	33
T5	259.9	38465		$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+2	47
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+5	28
T6	255.0	39201		$n\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	74

5.2.3 Emission

Mit dem Programm VIBES wurden schwingungsaufgelöste Emissionsspektren in Wasser mit PCM aus dem niedrigsten angeregten Singulettzustand (Fluoreszenz) und aus dem niedrigsten angeregten Triplettzustand (Phosphoreszenz) berechnet. Diese sind in den beiden folgenden Abbildungen bei 300 K und bei 77 K dargestellt. Die Fluoreszenz hat ihr Emissionsmaximum mit PCM bei 77 K bei 386 nm (300 K: 400 nm). Das Fluoreszenzspektrum bei 77 K weist eine schwach ausgeprägte Schwingungsstruktur auf, da die Emission aus dem nahezu planaren angeregten Singulettzustand stattfindet. Die Lage des Emissionsmaximums ist im für ein bläulich fluoreszierendes Molekül erwarteten Wellenlängenbereich. Das Emissionsmaximum wird bei tiefen Temperaturen um 14 nm hypsochrom verschoben.

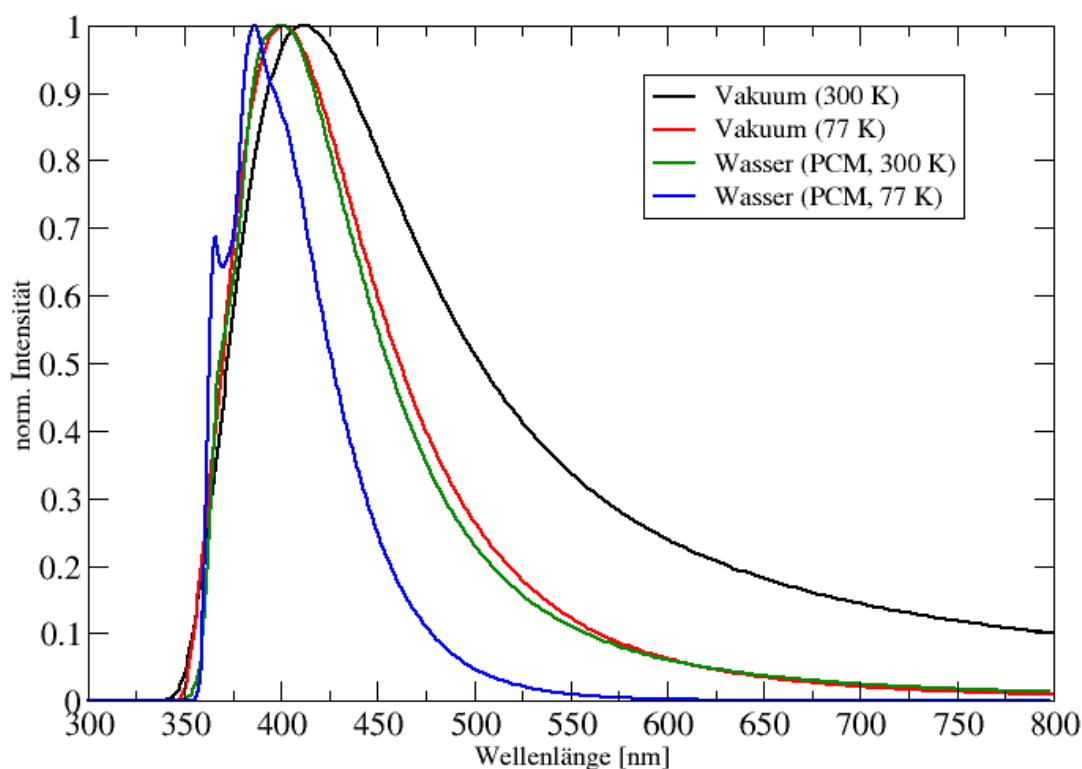


Abbildung 5.13: Schwingungsaufgelöstes Fluoreszenzspektrum des Esculetins für den S_1 - S_0 -Übergang in Wasser mit PCM im Vergleich zum Vakuum bei 300 K und 77 K.

Im Vergleich zum Fluoreszenzspektrum im Vakuum ist die Emission in Wasser bei 300 K etwa 12 nm und bei 77 K etwa 15 nm hypsochrom verschoben. Das entspricht nicht den Erwartungen, da der Zustand, aus dem die Emission stattfindet, in polaren Lösungsmitteln energetisch abgesenkt wird und das Spektrum zu niedrigeren Energien (= längeren Wellenlängen) verschoben werden müsste. Da das PCM keine Lösungsmittelrelaxation berücksichtigt und auch im angeregten Zustand das SCRF (self consistent reaction field) des Grundzustands beibehält, muss bspw. das cLR (corrected Linear Response) verwendet werden. In Abbildung A.5 ist die Berücksichtigung der Lösungsmittelrelaxation durch Verwendung des cLR-Modells zu sehen. Im Vergleich zum Vakuum ist erwartungsgemäß eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz erkennbar.

Das Phosphoreszenzspektrum weist wie im Vakuum eine klare Schwingungsstruktur auf, welche bei 300 K schwächer zu sehen und bei 77 K stärker ausgeprägt ist. Ebenfalls ist der niedrigste angeregte Triplettzustand, aus welchem die Phosphoreszenz stattfindet, planar. Die Emissionsbanden werden bei tiefen Temperaturen leicht hypsochrom verschoben. Mit PCM ist das Emissionsmaximum bei 563 nm (300 K) zu finden und damit um etwa 7 nm zum Vakuum rotverschoben. Bei 77 K liegt die maximale Intensität der Phosphoreszenz bei 557 nm und ist etwa 4 nm zum Vakuum rotverschoben. Strukturell unterscheiden sich die Spektren im Vakuum und mit PCM lediglich in den Intensitäten. Die bathochrome Verschiebung bei Berücksichtigung polarer Lösungsmittel war zu erwarten, da der $T_{\pi\pi^*}$ -Zustand energetisch abgesenkt wird und keine große Strukturänderung zum Vakuum vorliegt. Die Emissionswellenlänge liegt im Bereich der grünlich bis gelben Phosphoreszenz.

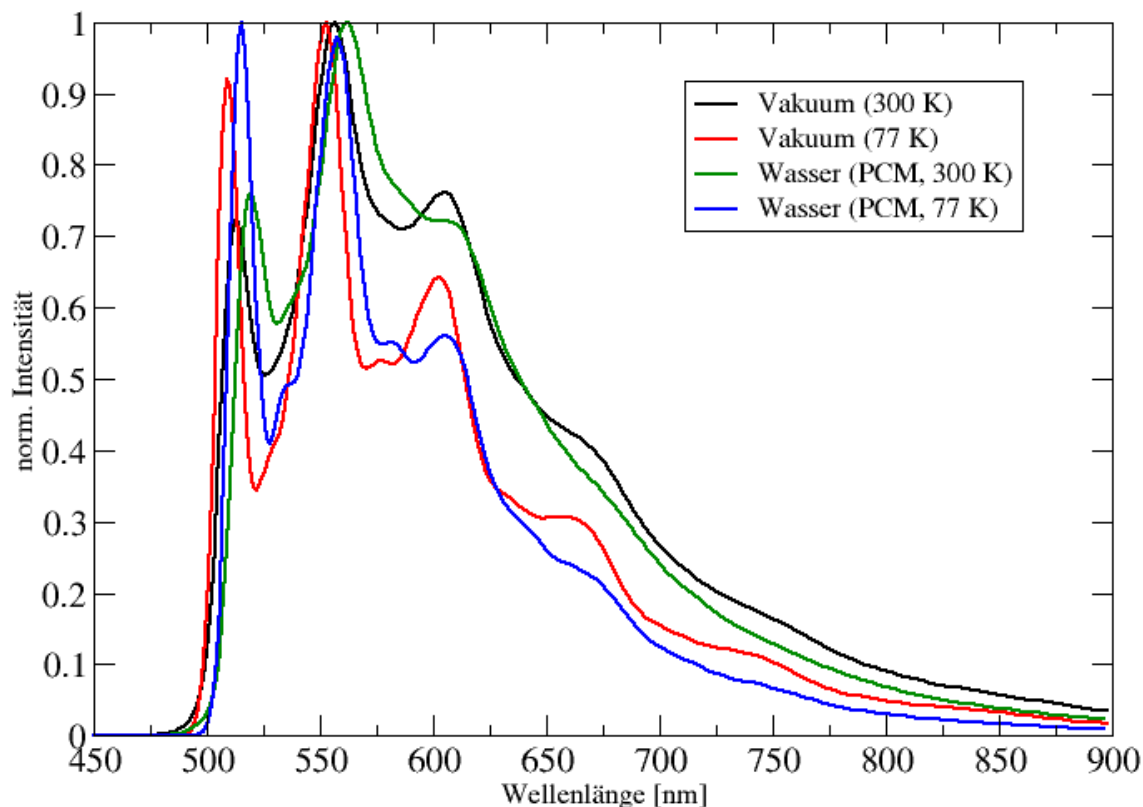


Abbildung 5.14: Schwingungsaufgelöstes Phosphoreszenzspektrum des Esculetins für den T_1 - S_0 -Übergang in Wasser mit PCM im Vergleich zum Vakuum bei 300 K und 77 K.

5.2.4 Ratenkonstanten

In Abbildung 5.15 sind alle mit PCM und Wasser optimierten angeregten Zustände mit ihrer adiabatischen Energiedifferenz zum elektronischen Grundzustand und ihrem Charakter dargestellt.

Der niedrigste angeregte Singulettzustand hat $\pi\pi^*$ -Symmetrie und wird im Vergleich zum Vakuum um 0.10 eV stabilisiert und liegt 3.51 eV über dem Grundzustand. Dieser Zustand nimmt die Hauptrolle in der Photophysik dieses Moleküls ein, da meist mit einer Anregungswellenlänge von etwa 350 nm angeregt wird. Das entspricht einer Anregung, die nur in den niedrigsten angeregten Singulettzustand erfolgt. Der angeregte Singulettzustand mit $n\pi^*$ -Symmetrie hat eine adiabatische Energiedifferenz von 4.12 eV. Er liegt damit deutlich über dem $S_{\pi\pi^*}$ -Zustand und wird mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht direkt populiert. Für die weiteren Betrachtungen

5 Ergebnisse

spielt der $S_{n\pi^*}$ daher vor allem in einem polaren Lösungsmittel keine wichtige Rolle. Die Fluoreszenz findet aus dem $S_{\pi\pi^*}$ -Zustand mit einer Ratenkonstante von $1.19 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ statt und entspricht einer Fluoreszenzlebensdauer von 8.39 ns. Zwar wird die adiabatische Energiedifferenz zum Grundzustand kleiner, aber das Übergangsdipolmoment größer. Daraus resultiert eine leicht schnellere Rate im Vergleich zu der im Vakuum.

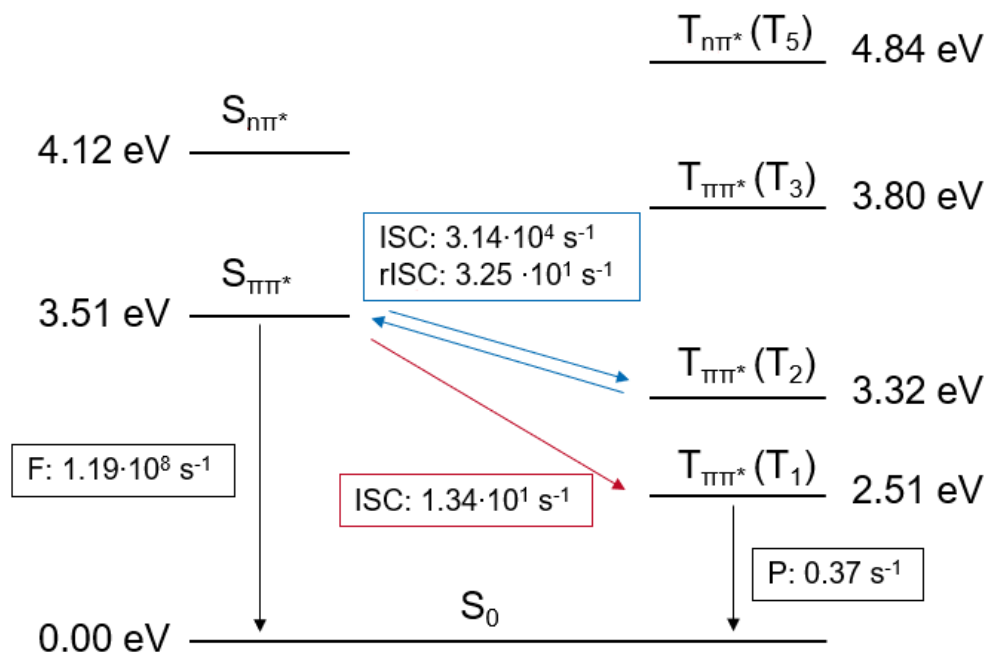


Abbildung 5.15: Energetische Lage der Zustände in Wasser mit PCM. Alle angegebenen Ratenkonstanten sind bei 300 K berechnet. Ratenkonstanten von nichtstrahlenden Übergängen mit einem Wert unter 1 s^{-1} sind für die Photophysik irrelevant und deshalb nicht abgebildet.

Die drei energetisch niedrigsten Triplettzustände haben alle $\pi\pi^*$ -Symmetrie. Zwei der drei liegen unterhalb des $S_{\pi\pi^*}$ -Zustandes. Der optimierte $T_{n\pi^*}$ liegt mit einer adiabatischen Energiedifferenz von 4.84 eV zum Grundzustand energetisch viel zu hoch, als dass dieser für die Photophysik in einem polaren Solvens eine Rolle spielen würde. Ein schneller strahlungsloser Übergang wäre wegen des verschiedenen Charakters vom $S_{\pi\pi^*}$ in den $T_{n\pi^*}$ zu erwarten, wird durch die Energiedifferenz von mehr als 13000 cm^{-1} aber nicht schnell genug sein, um in Konkurrenz mit anderen Prozessen zu stehen.

Die strahlungslosen Übergänge aus dem $S_{\pi\pi^*}$ in den T_1 und den T_2 werden wegen des gleichen Anregungscharakters nach El-Sayed langsam sein. Während die Ratenkonstante in den T_1 bei 300 K lediglich $1.34 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$ beträgt, ist das ISC in den T_2 mit $3.14 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ durch die geringere adiabatische Energiedifferenz schneller. Das rISC aus dem T_2 erfolgt mit $3.25 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$ bei 300 K vergleichsweise langsam (77 K: $4.57 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Die mit dem rISC konkurrierende IC in den T_1 wird höchstwahrscheinlich schneller erfolgen und aus dem T_2 bevorzugt.

Beim ISC zwischen Zuständen mit gleichem Anregungscharakter, insbesondere bei aromatischen Ketonen, sollte jenseits der Condon-Näherung auch die spin-vibronische Kopplung berücksichtigt werden. Als Beispiele dienen hier zur qualitativen Beschreibung das Xanthon und das Thioxanthon.^{[41][63]} Im Xanthon ist der $S_2(\pi\pi^*) \rightarrow T_2(\pi\pi^*)$ nach El-Sayed ein langsamer Übergang. Die adiabatische Energiedifferenz liegt bei 5352 cm^{-1} . Obwohl die direkte Spin-Bahn-Kopplung sehr klein und die Energiedifferenz relativ groß ist, beträgt die ISC-Ratenkonstante etwa 10^{10} s^{-1} . Ein ähnliches Verhalten ist beim Thioxanthon für den $S_2(\pi\pi^*) \rightarrow T_1(\pi\pi^*)$ -Übergang mit einer adiabatischen Energiedifferenz von 4546 cm^{-1} zu finden. Daraus lässt sich schließen, dass die große Ratenkonstante lediglich aus der spin-vibronischen Kopplung zustande kommt. Bei einigen anderen aromatischen Ketonen (z.B. Benzophenon) ist eine Zunahme der ISC-Ratenkonstante zu erkennen.

Bezüglich der relativ langsamen Übergänge aus dem $S_{\pi\pi^*}$ in den T_1 und den T_2 des Esculetins kann davon ausgegangen werden, dass mit Berücksichtigung spin-vibronischer Kopplungen die Ratenkonstanten für das ISC größer werden und in stärkerer Konkurrenz mit der Fluoreszenz stehen. Die Phosphoreszenz findet aus dem niedrigsten angeregten Triplettzustand T_1 mit einer Ratenkonstante von 0.37 s^{-1} statt und entspricht einer Lebensdauer von 2.72 s. Damit ist diese sehr langlebig und nur zu sehen, wenn der nichtstrahlende Übergang in den Grundzustand stark verlangsamt wird.

Nach Anregung in den $S_{\pi\pi^*}$ -Zustand stehen die Fluoreszenz in den Grundzustand und das ISC in den T_2 in Konkurrenz zueinander. Da die Fluoreszenz um vier Größenordnungen schneller ist, wird die Emission hauptsächlich in Form von Fluoreszenz stattfinden. Trotzdem wird der T_2 populiert, gefolgt von einer schätzungsweise schnellen IC in den T_1 und anschließender eingeschränkter Phosphoreszenz aus dem T_1 in den Grundzustand.

5.3 Explizite Solvatisierung

Als rechenintensivste Variante können in der ersten Solvatationsschicht explizite Lösungsmittelmoleküle die exakte Wechselwirkung zwischen Solvens und gelöstem Molekül darstellen. In den weiteren Lösungsmittelschichten wird die Wechselwirkung zwischen Solvensmolekülen wieder als Dielektrikum berücksichtigt.

Die Anzahl an relevanten Wassermolekülen in der ersten Solvatationsschicht wurde mittels einer Molekülmechanik-Simulation bestimmt. Als Kriterium, ab wann eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen Molekül und Solvensmolekül gezählt wird, wurde ein maximaler Bindungsabstand zwischen D-H...A von 3.0 Å und ein Bindungswinkel D-H...A von 135 - 180° gewählt.

Es hat sich gezeigt, dass durchschnittlich sechs Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen an das Esculetin in seiner vollständig protonierten Form binden. Zwei der sechs Wassermoleküle binden an den Sauerstoff der Ketogruppe, wobei dieser als Akzeptor wirkt. Jeweils zwei Wassermoleküle binden an jede Hydroxygruppe, wobei die Hydroxygruppe jeweils einmal als Akzeptor und einmal als Donor fungiert. An den Ringsauerstoff bindet kein Wassermolekül.

5.3.1 Geometrien des Grundzustandes und der angeregten Zustände

In Abbildung 5.16 ist die Grundzustandsgeometrie für das Esculetin in seiner günstigsten Anordnung mit expliziten Wassermolekülen gezeigt. Es ist nach der Optimierung im Grundzustand planar.

Zur Überprüfung, ob sich die Wahl des dritten Konformers auch mit Berücksichtigung expliziter Solvensmoleküle als eine gute darstellt, sind in Tabelle 5.7 erneut die DFTCI-Energien der optimierten Grundzustandsgeometrien mit sechs expliziten Wassermolekülen und COSMO für die drei Konformere des Esculetins und das Tautomer dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass sich alle Konformere mit expliziter Wasserumgebung energetisch nicht mehr nennenswert unterscheiden, da in protischen Lösungsmitteln die Wasserstoffbrückenbindungen nicht mehr intramolekular, sondern intermolekular mit den expliziten Lösungsmittelmolekülen ausgebildet werden. Die Grundzustands-

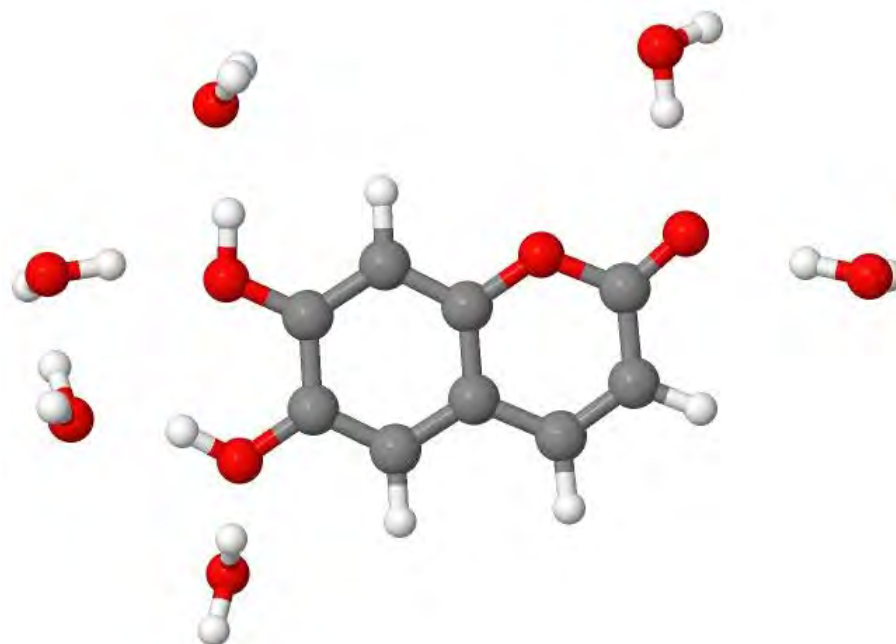


Abbildung 5.16: Grundzustandsgeometrie des Esculetins (Konformer 3) mit sechs expliziten Wassermolekülen.

energie des Tautomers liegt immernoch 0.66 eV über der Grundzustandsenergie der drei Konformere und ist in allen weiteren Betrachtungen zu vernachlässigen. Um eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wird Konformer 3 weiter untersucht. Es ist nicht auszuschließen, dass alle Konformere zu bestimmten Anteilen gleichzeitig vorliegen, da eine freie Rotation der Hydroxygruppen gegeben ist und keine Form energetisch deutlich ungünstiger ist.

Tabelle 5.7: Grundzustandsenergien der protonierten Konformere mit sechs expliziten Wassermolekülen und COSMO für äußere Lösungsmittelschichten.

	E [Hartree]	ΔE [eV] zu Konf.1
Konformer 1	-1106.096138	0
Konformer 3	-1106.095656	0.0131
Konformer 2	-1106.094036	0.0572
Tautomer	-1106.071755	0.6635

Der erste angeregte Singulett- und der erste angeregte Triplettzustand mit $\pi\pi^*$ -Symmetrie konnten in expliziter Wasserumgebung optimiert werden und bleiben

planar. Diese Strukturen stellen laut Frequenzanalyse leider kein Minimum dar. Die Struktur des $S_{\pi\pi^*}$ -Zustands weist eine imaginäre Frequenz mit einem negativen Eigenwert von -20.3990 auf, welche die Biegeschwingung einer Hydroxygruppe eines expliziten Lösungsmittelmoleküls beschreibt. Die Struktur des $T_{\pi\pi^*}$ -Zustands weist zwei imaginäre Frequenzen mit negativen Eigenwerten von -8.3285 und -4.2416 auf, welche jeweils die Biegeschwingung einer Hydroxygruppe eines expliziten Lösungsmittelmoleküls beschreiben.

Die Anordnung der Wassermoleküle ändert sich bei den angeregten Zuständen im Vergleich zum Grundzustand kaum. Teilweise sind die Bindungsabstände dieser zum Esculetin geringer.

5.3.2 Anregungen und Übergänge

In diesem Abschnitt werden zum einen die berechneten Absorptionsspektren in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittelmodell untereinander und zum anderen diese mit experimentellen Spektren^[8] verglichen.

Abbildung 5.17 zeigt das Absorptionsspektrum des Esculetins (Konformer 3) im Vakuum, in Wasser als implizites Solvens (hier mit PCM) und in Wasser mit sechs expliziten Solvensmolekülen in der ersten Schicht und mit implizitem Solvens (PCM) in allen weiteren Schichten. Diese Abbildung soll den Einfluss eines polaren Solvens und den unterschiedlich starken Einfluss von impliziter und expliziter Solvatisierung auf das Absorptionsverhalten zeigen.

Die Berücksichtigung der Polarität und des Brechungsindex von Wasser hat eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums verursacht. Nun wird zusätzlich der stabilisierende Effekt der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt und hat wie zu erwarten eine erneute bathochrome Verschiebung des Spektrums zur Folge. Das Absorptionsmaximum wird von 321 nm (Vakuum) nach 325 nm (PCM; COSMO: 324 nm) und letztendlich nach 334 nm (PCM + 6 H_2O ; COSMO + 6 H_2O : 332 nm) rotverschoben. Die Oszillatorstärke des Übergangs ist ein Maß für die Intensität im Spektrum. Diese nimmt stetig zu: $0.27533 < 0.31573 < 0.35035$ (Vakuum < PCM < PCM + 6 H_2O). Der Intensitätszuwachs der ersten Bande und die anschließende Normierung auf das Absorptionsmaximum bewirken einen relativen Intensitätsverlust der zweiten und dritten Bande.

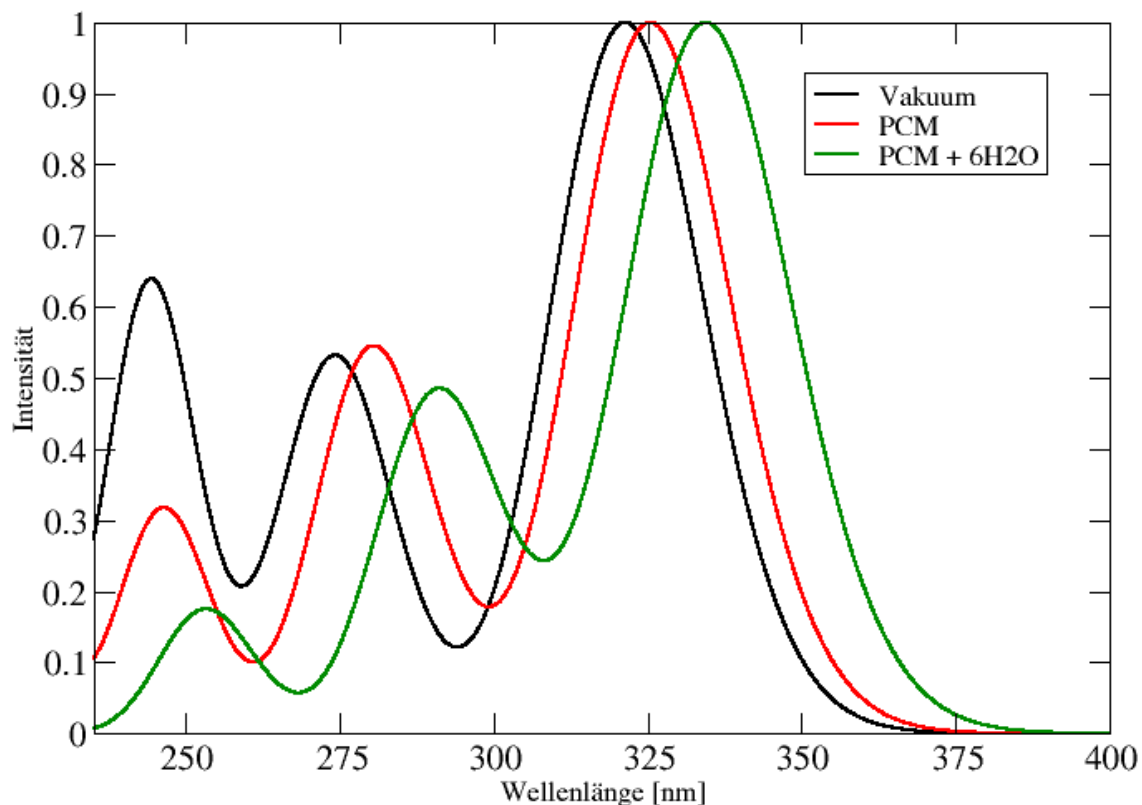


Abbildung 5.17: Veränderung des Absorptionsspektrum des Esculetins vom Vakuum zu PCM und zu PCM + 6H₂O.

Der intensivste Übergang entspricht einer $\pi\pi^*$ -Anregung vom Grundzustand in den S_1 -Zustand, die sich mit einem Absorptionsmaximum bei 334 nm und einer normierten Intensität von 1.00 hauptsächlich als HOMO→LUMO-Übergang charakterisieren lässt. Die zweitintensivste Absorptionsbande kommt durch die $\pi\pi^*$ -Anregung in den S_2 -Zustand mit einem HOMO-1→LUMO-Übergang bei 291 nm zustande. Die schwächste dritte Absorptionsbande bei 253 nm ist erneut eine $\pi\pi^*$ -Anregung in den S_3 -Zustand und entspricht hauptsächlich dem HOMO→LUMO+3-Übergang. Die an den Anregungen beteiligten BH-LYP-Orbitale sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

Tabelle 5.8: Ausgewählte Anregungen und Übergänge für das dritte Konformer des Esculetins auf DFT/MRCI-Niveau mit dem R2016-Hamiltonoperator in Wasser mit PCM und sechs expliziten Lösungsmittelmolekülen.

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung	Orbitale	%
S1	334.4	29899	0.35035	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	83
S2	291.1	34346	0.16984	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	69
S3	253.2	39484	0.06133	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+3	33
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	13
S4	235.8	42404	0.00013	$n\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	64
T1	440.9	22677		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	85
T2	344.4	29036		$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	75
T3	307.5	32517		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+3	37
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+4	11
T4	293.0	34119		$\pi\pi^*$	HOMO-2	→ LUMO	32
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+5	20
T5	266.4	37528		$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+3	31
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+5	17
T6	244.9	40817		$\pi\pi^*$	HOMO-2	→ LUMO	38
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+3	11
T7	242.6	41214		$n\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	63

In Tabelle 5.9 ist die energetische Lage der ersten angeregten Singulett- und Triplettzustände in $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Symmetrie an der jeweiligen Grundzustandsgeometrie und die energetische Verschiebung zum Vakuum aufgelistet.

Generell hat die Berücksichtigung eines polaren Solvens zur Folge, dass die $S_{n\pi^*}$ - und $T_{n\pi^*}$ -Zustände energetisch angehoben und gleichzeitig die $S_{\pi\pi^*}$ - und $T_{\pi\pi^*}$ -Zustände stabilisiert und damit energetisch abgesenkt werden. Dabei sind die Beträge für die Destabilisierung und die Stabilisierung nicht gleich. Wie die verschiedenen Lösungsmodellmodelle schon im Absorptionsspektrum einen großen Unterschied gezeigt haben, wird für die energetische Lage der angeregten Zustände ebenfalls davon ausgegangen, dass diese sich in Abhängigkeit vom verwendeten Modell unterscheiden.

An der Grundzustandsgeometrie wird mit einem impliziten Solvensmodell der erste angeregte $T_{\pi\pi^*}$ -Zustand um 0.02 eV und der erste angeregte $S_{\pi\pi^*}$ -Zustand um fast 0.05 eV stabilisiert. Die ersten angeregten Zustände mit $n\pi^*$ -Symmetrie werden dagegen um etwa 0.33 eV destabilisiert. Mit expliziten Solvensmolekülen wird der erste angeregte $T_{\pi\pi^*}$ -Zustand um 0.047 eV und der erste angeregte $S_{\pi\pi^*}$ -Zustand um

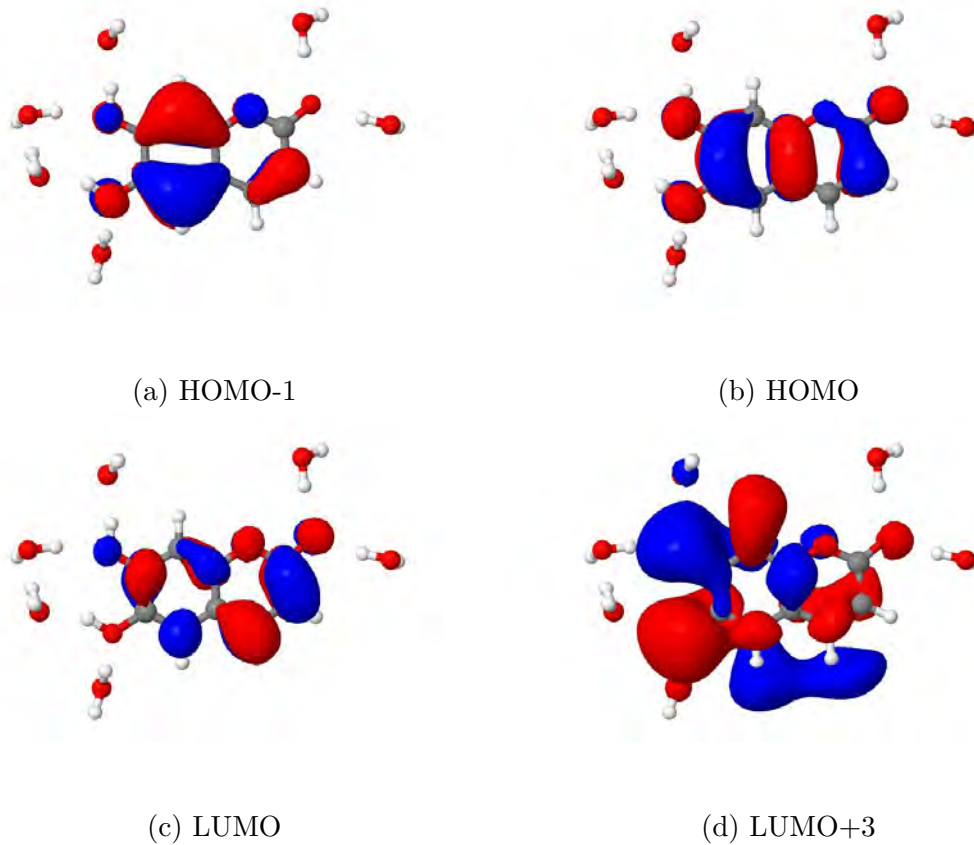


Abbildung 5.18: Alle an den Anregungen beteiligten Orbitale für das Konformer 3 des Esculetins mit sechs expliziten Wassermolekülen und PCM.

0.15 eV stabilisiert, die ersten angeregten Zustände mit $n\pi^*$ -Symmetrie werden sogar um etwa 0.70 eV destabilisiert.

Der Stabilisierungs- bzw. Destabilisierungseffekt ist bei Verwendung eines expliziten Solvensmodells durch die Berücksichtigung expliziter Wechselwirkungen (vor allem Wasserstoffbrückenbindungen bei protischen Lösungsmitteln) wie zu erwarten größer. Der starke Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorption des Esculetins kann mithilfe der Resonanzstrukturen und der dadurch steigenden Polarität erklärt werden.

Tabelle 5.9: Einfluss des Lösungsmittelmodells auf die energetische Lage der Zustände für Konformer 3 des Esculetins an der S_0 -Geometrie.

	Vakuum [eV]	PCM [eV]	Δ zu Vak. [eV]	+6H ₂ O [eV]	Δ zu Vak. [eV]
$T_{\pi\pi^*}$	2.8584	2.8375	-0.0209	2.8116	-0.0468
$S_{\pi\pi^*}$	3.8590	3.8096	-0.0494	3.7070	-0.1520
$T_{n\pi^*}$	4.3977	4.7342	+0.3365	5.1099	+0.7122
$S_{n\pi^*}$	4.5649	4.8946	+0.3297	5.2575	+0.6926

In Abbildung 5.19 ist das Absorptionsspektrum des Esculetins mit PCM und sechs expliziten Wassermolekülen mit experimentellen Spektren bei pH = 4 und pH = 5 abgebildet. Es passt von der Verschiebung zum Experiment am besten und beschreibt die Wechselwirkung zwischen Molekül und Solvens richtig.

Das experimentelle Spektrum ist 12 nm (≈ 0.13 eV) bathochrom gegenüber dem Absorptionsmaximum des berechneten Spektrums verschoben und weist einen ähnlichen Verlauf auf. Die Abweichung liegt im Toleranzbereich für DFT/MRCI-Rechnungen.^[24] Ebenfalls kann es zwischen berechneten vertikalen Energien und experimentell gemessenen Absorptionsmaxima zu Abweichungen von 0.1 eV und mehr kommen.^[64] Die drei Banden der berechneten Spektren sind im experimentellen Spektrum gut wiederzufinden. Diese weisen lediglich eine leicht abweichende Intensität und energetische Lage auf. Im Bereich bei 400 nm zeigt sich im experimentellen Spektrum mit steigendem pH-Wert eine zusätzliche Schulter, die bei den Absorptionsspektren der vollständig protonierten Konformere nicht zu finden ist. Während bei pH = 4 diese Schulter noch nicht zu sehen ist, kommt diese bei pH = 5 schon vor.

Obwohl das Absorptionsspektrum des Tautomers im Bereich von 275 nm und 375 nm keine Absorption aufweist und das Absorptionsmaximum bei etwa 400 nm liegt, erklärt es nicht zwingend das Vorliegen des Tautomers in geringen Mengen. Die hohe Energiedifferenz dieser Struktur relativ zu den drei Konformeren lässt die Vermutung zu, dass das Tautomer in Lösung keinen bzw. einen sehr geringen Einfluss auf die Absorption des Esculetins bei verschiedenen pH-Werten hat.

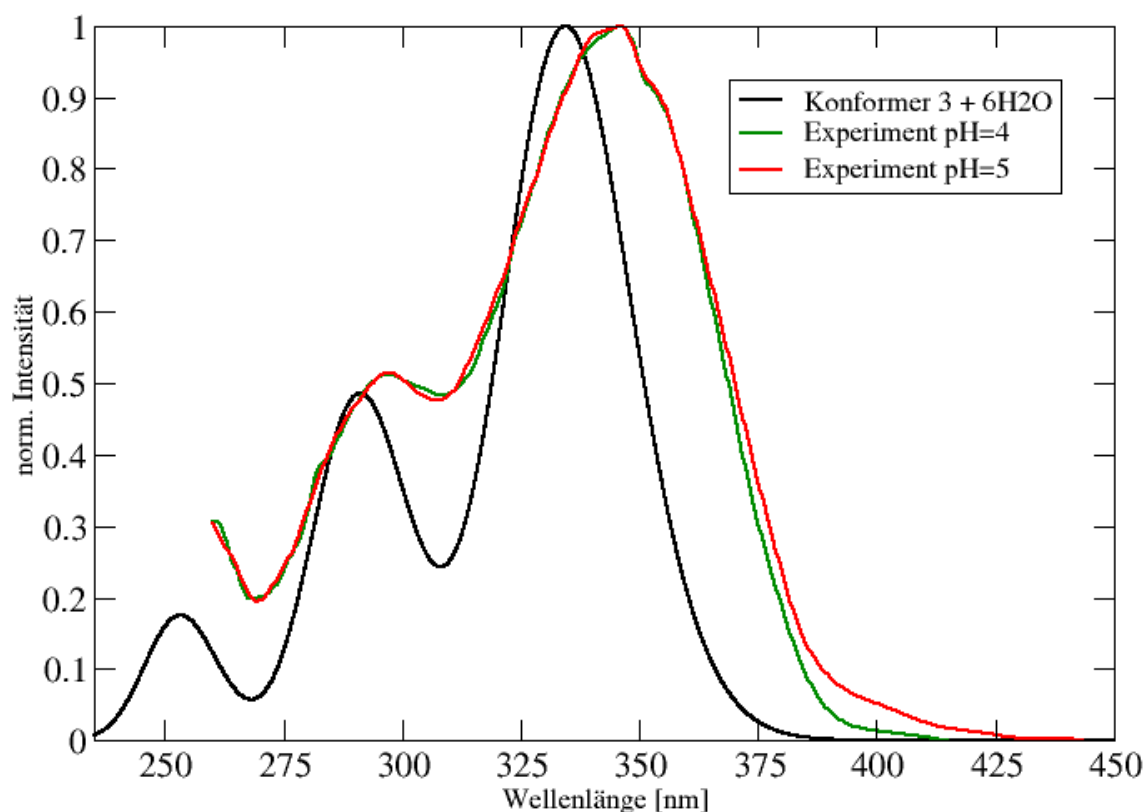


Abbildung 5.19: Absorptionsspektrum Konformer 3 und experimentelle Spektren in wässriger Lösung bei pH=4 und pH=5.

Es kann ausgeschlossen werden, dass die Schulter durch ein anderes Konformer verursacht wird. Die berechneten Absorptionsspektren für die drei untersuchten Konformere unterscheiden sich kaum. Die Lage der Absorptionsmaxima und die normierte Intensität der Absorptionsbanden ist nahezu gleich. Vor allem im langwelligeren Bereich gibt es keine Unterschiede (s. Abb. A.4).

Eine plausible Erklärung ist die Tatsache, dass der Protonierungszustand des Esculetins vom pH-Wert abhängig ist. Bei pH = 4 wird hauptsächlich die vollständig protonierte Form vorliegen und bei steigendem pH-Wert die Wahrscheinlichkeit von deprotonierten Strukturen größer werden (siehe Kapitel 5.4).

Zusätzlich kann im experimentellen Spektrum der Ansatz einer Schwingungsstruktur nahe des Absorptionsmaximums bei etwa 350 nm vermutet werden. Zur Aufklärung wurde ein schwingungsaufgelöstes Absorptionsspektrum vom Grundzustand in den ersten angeregten Singulettzustand mit dem Programm VIBES berechnet und ist in Abbildung 5.20 dargestellt.

5 Ergebnisse

Das berechnete Spektrum lässt die Vermutung zu, dass diese kleine Schulter nahe des experimentellen Absorptionsmaximums durch die Anregung in den S_1 -Zustand zustande kommt. Im berechneten Spektrum sind zusätzlich weitere Banden der Schwingungsstruktur zu erkennen, wie sie vermutlich auch bei einem besser aufgelösten experimentellen Spektrum zu sehen wären.

Tabelle 5.10: Zusammenfassung literaturbekannter Absorptionsmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln, sortiert in aufsteigender Reihenfolge der Absorptionsmaxima.

	Absorptionsmaximum [nm]
Berechnung mit PBE0 ^[65]	319 nm
Berechnung mit PBE0-PCM in Methanol ^[65]	329 nm
Exp. in Phosphat-Puffer pH=6 ^[4]	335 nm
Exp. in Phosphat-Puffer pH=7 ^[4]	347 nm
Exp. in Methanol ^[10]	348 nm
Exp. in Ethanol ^[66]	357 nm
Exp. in Phosphat-Puffer pH=8 ^[4]	373 nm

In Tabelle 5.10 sind weitere experimentelle und berechnete Absorptionsmaxima angegeben. An den experimentellen Daten ist zu erkennen, dass mit steigendem pH-Wert das Absorptionsmaximum in den langwelligen Bereich verschoben wird^[4]. Für das Experiment im Phosphat-Puffer bei pH = 6 gibt es die beste Übereinstimmung zum berechneten Absorptionsmaximum. Zu den Experimenten in Ethanol und Methanol ist die Abweichung größer. Das kann an der verwendeten Methode und dem verwendeten Basissatz liegen. Generell ist die Übereinstimmung zum Experiment und zu den in^[65] berechneten Absorptionsmaxima gut.

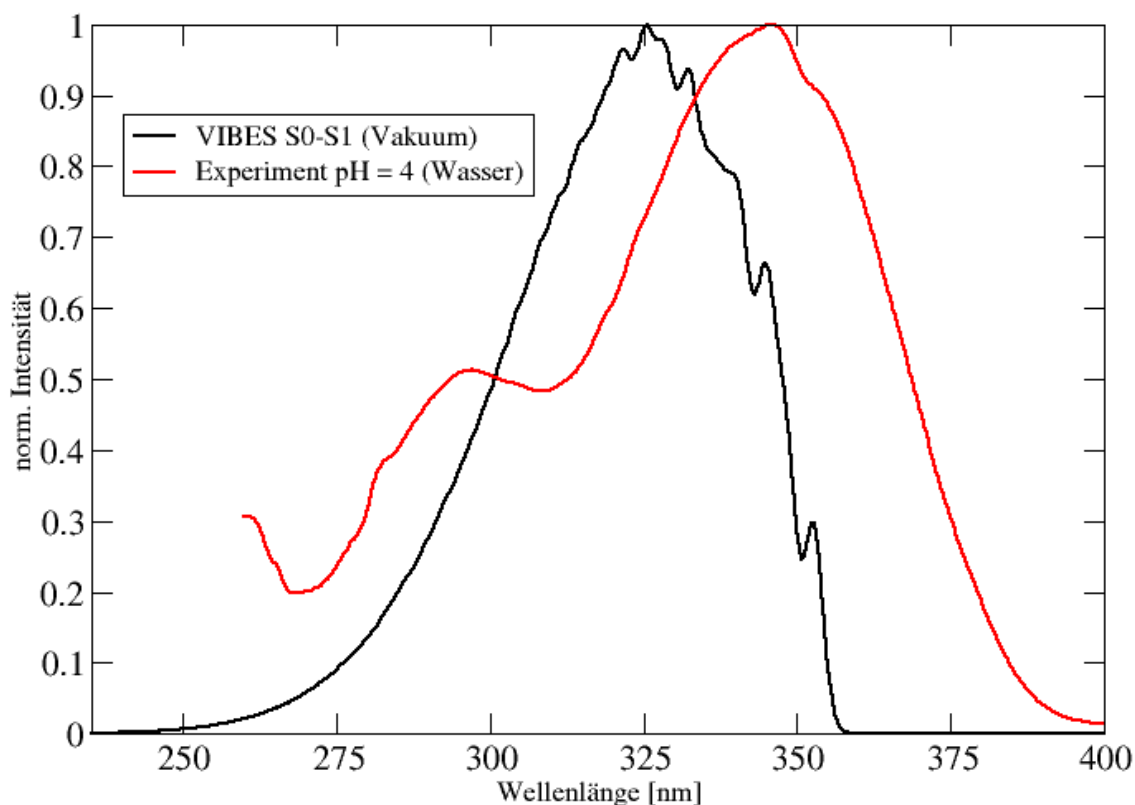


Abbildung 5.20: Schwingungsaufgelöstes Absorptionsspektrum für Konformer 3 im Vakuum vom Grundzustand in den ersten angeregten Singulettzustand.

5.3.3 Emission

Im Anschluss wurden erneut schwingungsaufgelöste Emissionsspektren für die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz bei 77 K und 300 K mit dem Programm VIBES berechnet. Diese wurden abhängig vom verwendeten Lösungsmittelmodell untereinander und mit Spektren aus der Literatur verglichen.

Die Berechnung von Emissionsspektren bei frei beweglichen Lösungsmittelmolekülen stellt sich als Problem dar. Zur Abschätzung der Emissionsspektren wurden die durch das explizite Lösungsmittel verursachten energetischen Verschiebungen der angeregten Zustände an der Grundzustandsgeometrie mit PCM berechnet und auf die energetische Lage der angeregten Zustände an der optimierten Geometrie des jeweiligen angeregten Zustandes addiert (siehe Tabelle 5.9).

Tabelle 5.11: Zusammenfassung literaturbekannter Emissionsmaxima (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) in verschiedenen Lösungsmitteln, sortiert in aufsteigender Reihenfolge der Fluoreszenzmaxima.

	Fluoreszenz	Phosphoreszenz
Exp. in WS-Schmelze ^[4]	420 nm	490 nm
Exp. im Weinsäure-Kristall ^[4]	440 nm	515 nm
Exp. in Ethanol ^[66]	440 nm	
Exp. in Methanol ^[10]	440 nm	
Exp. in Gelatine ^[4]	446 nm	524 nm
Exp. kristallin ^[4]	448 nm	
Exp. in Phosphat-Puffer pH=8 ^[4]	454 nm	
Exp. in Phosphat-Puffer pH=7 ^[4]	455 nm	
Exp. in 0.1N H ₂ SO ₄ ^[10]	455 nm	
Exp. in Phosphat-Puffer pH=6 ^[4]	456 nm	
Exp. in VE-Wasser ^[4]	460 nm	
Exp. in Puffer pH=10 ^[10]	465 nm	
Exp. in PVA ^[4]	473 nm	534 nm
Exp. in Diethylether/Isopentan/Ethanol 5/5/2 ^[65]		499 nm

In Abbildung 5.21 ist das Fluoreszenzspektrum des dritten Konformers und sechs expliziten Wassermolekülen mit verschiedenen experimentellen Fluoreszenzspektren aufgetragen. Das Emissionsmaximum der Fluoreszenz liegt bei 401 nm (77 K) bzw. bei 417 nm (300 K) und ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren in der erstarrten Weinsäure-Schmelze (420 nm) und in dem Weinsäure-Kristall (440 nm). Dabei stellen also die sechs expliziten Wassermoleküle die vielen ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen in der Weinsäure gut dar. Die Emission liegt im erwarteten bläulichen Wellenlängenbereich. Zusätzlich ist ein Fluoreszenzspektrum in Wasser bei pH = 7.4 abgebildet. Es fällt auf, dass das Emissionsmaximum gegenüber dem berechneten Fluoreszenzspektrum deutlich bathochrom verschoben ist. Grund dafür wird der pH-Wert sein, da das Esculetin bei steigendem pH-Wert nicht mehr in der vollständig protonierten Form vorliegen wird (siehe Kapitel 5.4.3). Auch die Form des berechneten Spektrums spiegelt die der experimentellen Spektren gut wieder. Weitere experimentelle Fluoreszenzmaxima sind in Tabelle 5.11 dargestellt.

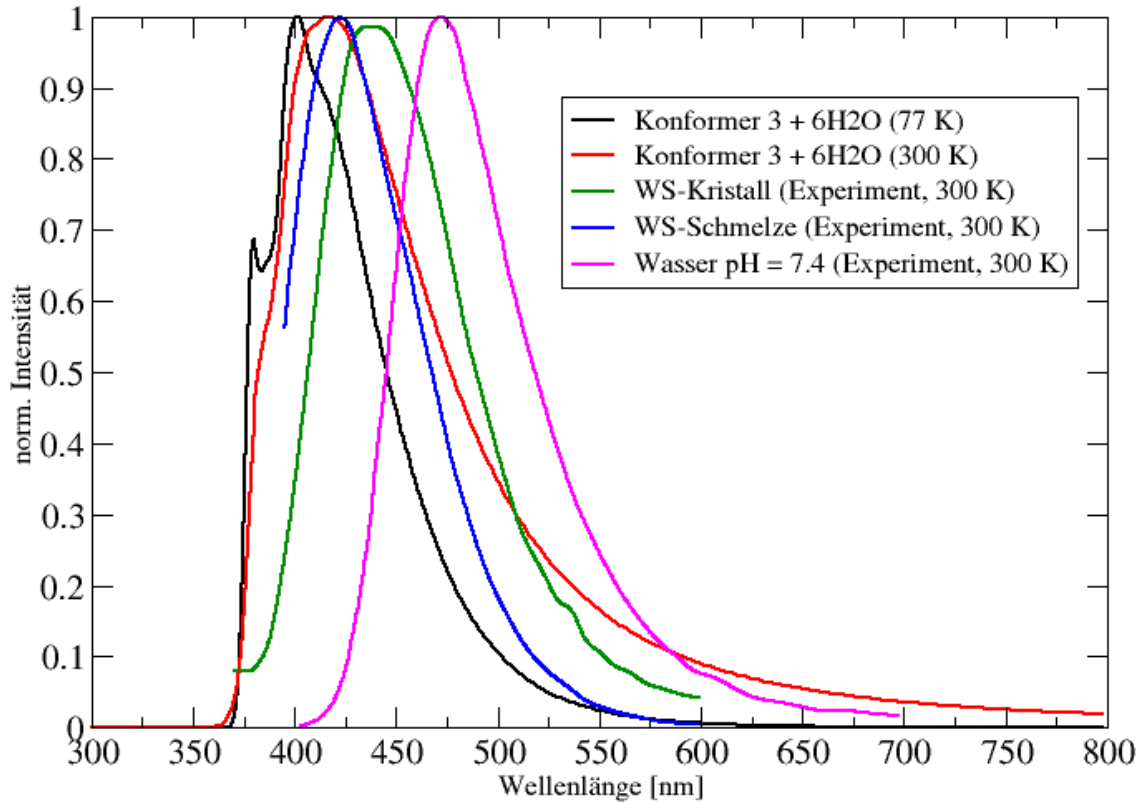


Abbildung 5.21: Emissionsspektrum (Fluoreszenz) $S_1 - S_0$ bei 77 K (schwarz) und bei 300 K (rot) im Vergleich mit experimentellen Spektren bei 300 K in einem Weinsäure-Kristall (grün), in einer erstarrten Weinsäure-Schmelze (blau) und in wässriger Lösung bei $\text{pH} = 7.4$ (magenta).

In Abbildung A.5 soll der Einfluss eines polaren Lösungsmittels und des verwendeten Modells auf die Fluoreszenz gezeigt werden. Im Vakuum befindet sich das Emissionsmaximum der Fluoreszenz bei 412 nm (300 K). Die Berücksichtigung von Wasser als implizites Lösungsmittel sorgt durch die große strukturelle Änderung des ersten angeregten Singulettzustandes für eine hypsochrome Verschiebung um 12 nm ($\approx 0.09 \text{ eV}$) und als explizites Lösungsmittel für eine bathochrome Verschiebung zum PCM um 17 nm ($\approx 0.13 \text{ eV}$). Die Korrektur durch das cLR (corrected linear response) verschiebt die Fluoreszenz um 36 nm (PCM, $\approx 0.26 \text{ eV}$) bzw. um 49 nm (PCM+6H₂O, $\approx 0.31 \text{ eV}$).

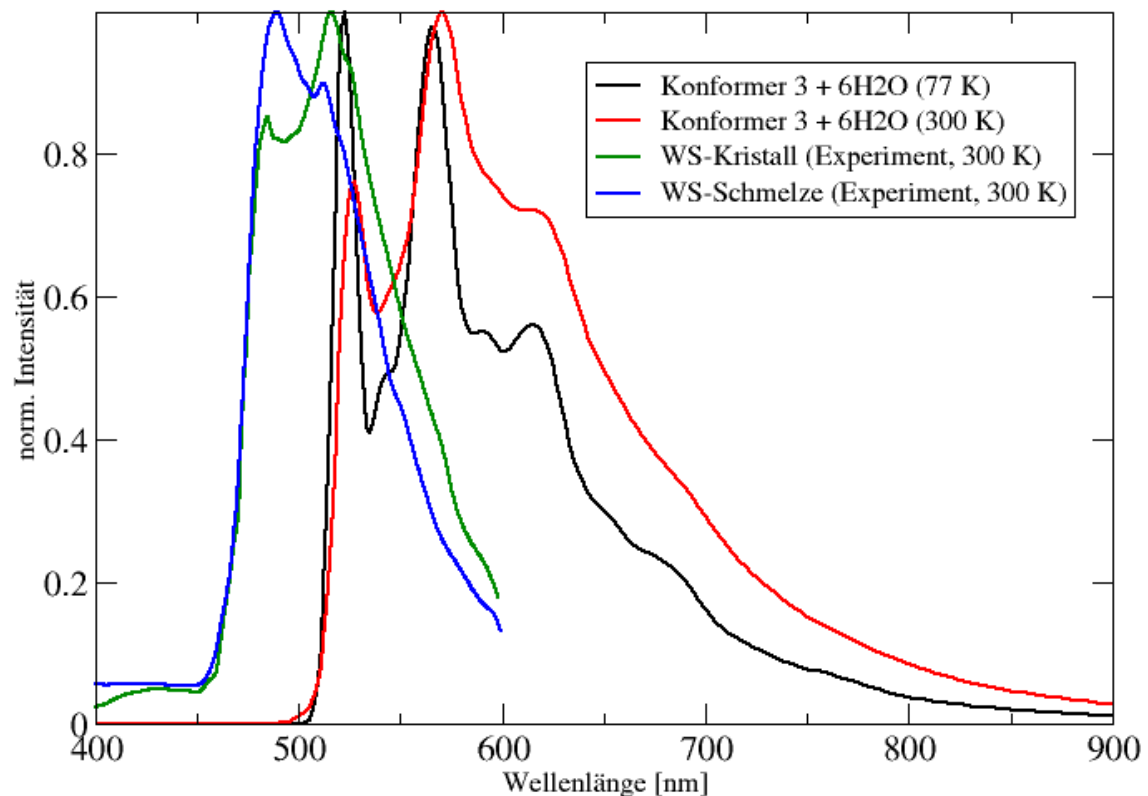


Abbildung 5.22: Emissionsspektrum (Phosphoreszenz) $T_1 - S_0$ bei 77 K (schwarz) und bei 300 K (rot) im Vergleich mit experimentellen Spektren bei 300 K in einem Weinsäure-Kristall (grün) und in einer erstarrten Weinsäure-Schmelze (blau).

Abbildung 5.22 zeigt das Phosphoreszenzspektrum des dritten Konformers und sechs expliziten Wassermolekülen bei 77 K und 300 K mit experimentellen Spektren in der erstarrten Weinsäure-Schmelze und in einem Weinsäure-Kristall. Die erste Bande liegt für 300 K bei 527 nm und das Emissionsmaximum bei 571 nm (77 K: Emissionsmaximum 523 nm, zweite Bande 566 nm). Wie bei der Fluoreszenz ist auch für die Phosphoreszenz eine bathochrome Verschiebung des berechneten Spektrums bei höheren Temperaturen zu erkennen. Im Vergleich dazu sind die abgebildeten experimentellen Spektren um etwa 0.20 eV hypsochrom verschoben. Die Gründe dafür könnten Kristalleffekte oder andere Umgebungseffekte sein, welche die Messung beeinflussen. Zusätzlich wurden die experimentellen Spektren wegen fehlender Korrekturdaten nicht korrigiert und können deshalb auch für die vorliegende Abweichung verantwortlich sein^[4]. Ebenso liegt der Fehler in der Toleranz für

DFT/MRCI-Rechnungen. Der Abstand zwischen den Emissionsbanden beträgt in den berechneten Spektren 1452.62 cm^{-1} (77 K) bzw. 1462.20 cm^{-1} (300 K). Für die Schwingungsstruktur können die in Abbildung 5.23 dargestellten Gerüstschwingungen in Frage kommen, welche eine starke Auslenkung aufweisen.

In den experimentellen Spektren ist der Bandenabstand mit 1238.72 cm^{-1} (Weinsäure-Kristall) und 918.65 cm^{-1} (erstarrte Weinsäure-Schmelze) deutlich kleiner.

Ein Spektrum in Wasser kann nicht für den Vergleich herangezogen werden, da in wässriger Lösung keine Phosphoreszenz stattfindet. Weitere experimentelle Phosphoreszenzmaxima sind in Tabelle 5.11 aufgeführt.

Abbildung A.6 zeigt erneut den Einfluss eines polaren Lösungsmittels und des verwendeten Modells auf die Emissionsmaxima bei 77 K und 300 K. Im Vakuum liegt die erste Bande bei 514 nm und das Phosphoreszenzmaximum bei 556 nm (300 K). Mit Wasser als implizitem Lösungsmittel werden beide Banden um 7 nm ($\approx 0.02 \text{ eV}$) und als explizitem Lösungsmittel um 8 nm zur Berechnung mit PCM verschoben ($\approx 0.03 \text{ eV}$). Die Korrektur durch das cLR verschiebt die Phosphoreszenz im Falle des impliziten Lösungsmittel gar nicht, sorgt jedoch beim expliziten Solvens für einen Shift von 37 nm (PCM+6H₂O, $\approx 0.13 \text{ eV}$).

Es wird deutlich, dass der Lösungsmiteinfluss bei der Fluoreszenz größer als bei der Phosphoreszenz ist.

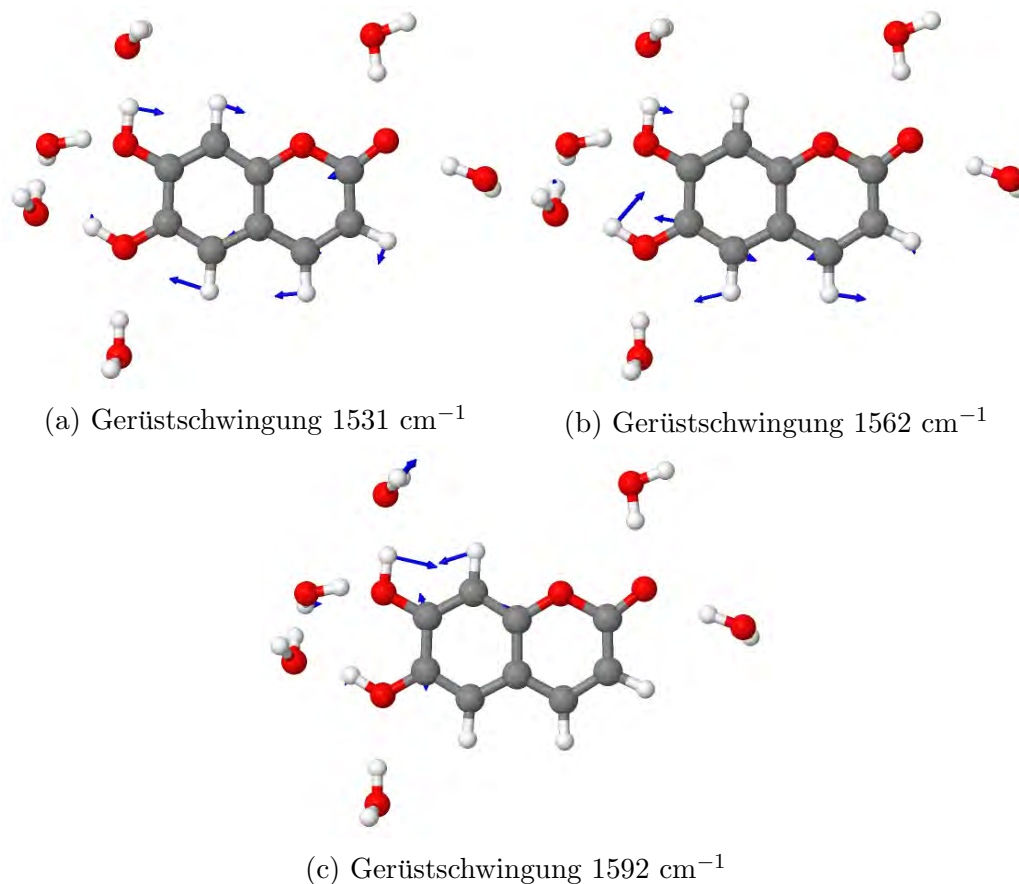


Abbildung 5.23: Schwingungen, die für die Schwingungsstruktur der Phosphoreszenz verantwortlich sein können.

5.3.4 Ratenkonstanten

Bei der Berechnung der Ratenkonstanten mit explizitem Lösungsmittel wurden ähnlich wie für die Emissionsspektren nur die Änderungen der adiabatischen Energiedifferenzen betrachtet, um die Ratenkonstanten näherungsweise bestimmen zu können. Das hat sich als gute Näherung für $\pi\pi^*$ -Zustände, aber als eine eher schlechte Näherung für $n\pi^*$ -Zustände herausgestellt. In diesem Fall ist es ausreichend, da die $n\pi^*$ -Zustände für die Lumineszenz in polaren Lösungsmitteln nicht von Bedeutung sind. Bei dieser Abschätzung besteht jedoch die Gefahr, dass sich die Geometrie mit Berücksichtigung eines Lösungsmittels stärker als erwartet ändert und dadurch die berechneten Spektren und Ratenkonstanten falsch abgeschätzt werden. Zu den mit PCM optimierten Geometrien haben sich der erste angeregte $S_{\pi\pi^*}$ und der erste

angeregte $T_{\pi\pi^*}$ mit expliziter Lösungsumgebung strukturell kaum verändert. Das Esculetin bleibt in beiden Fällen (nahezu) planar. Für die anderen $\pi\pi^*$ -Zustände wird die Näherung eine gute Abschätzung sein.

Dadurch, dass der $S_{\pi\pi^*}$ -Zustand energetisch weiter abgesenkt und die Energiedifferenz zum elektronischen Grundzustand verringert wird, sollte die Fluoreszenzratenkonstante langsamer werden. Das Übergangsdipolmoment verändert sich zum PCM kaum, wodurch die Fluoreszenz geringfügig langsamer wird ($9.78 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ bei 300 K). Die starke Destabilisierung des $T_{n\pi^*}$ -Zustandes hat zur Folge, dass das ISC vom $S_{\pi\pi^*}$ - in den $T_{n\pi^*}$ -Zustand um mehrere Größenordnungen langsamer wird und auch in explizit berücksichtigten polar-protischen Lösungsmitteln nicht mehr von Bedeutung ist. Das ISC in den niedrigsten $T_{\pi\pi^*}$ -Zustand wird durch die Abnahme der adiabatischen Energiedifferenz leicht schneller, bleibt jedoch in der gleichen Größenordnung. Von dort findet weiterhin kein rISC statt. Für das ISC in den zweiten angeregten $T_{\pi\pi^*}$ und für das rISC aus diesem Zustand ist mit Berücksichtigung expliziter Lösungsmittelmoleküle keine wesentliche Änderung festzustellen.

Wie auch in implizitem Solvens ist der Übergang in den dritten angeregten Triplettzustand ungünstig, da dieser energetisch höher als der erste angeregte Singulettzustand liegt.

Da die interne Konversion aus dem zweiten in den ersten angeregten Triplettzustand immernoch deutlich schneller als das rISC aus dem T_2 zurück in den S_1 sein sollte, wird dieser Übergang zur Entvölkerung des T_2 -Zustandes führen.

Die Ratenkonstante für die Phosphoreszenz bleibt unverändert und ist immernoch klein. In stark polaren Lösungsmitteln wie Wasser tritt keine Phosphoreszenz auf, da der strahlungslose Übergang in den Grundzustand deutlich schneller ist als die Phosphoreszenz und diese also in Wasser gequencht wird. Die Beobachtung der Phosphoreszenz ist nur möglich, wenn das ISC in den Grundzustand verlangsamt wird (z.B. durch Einbringen des Moleküls in ein rigides Medium).^[4]

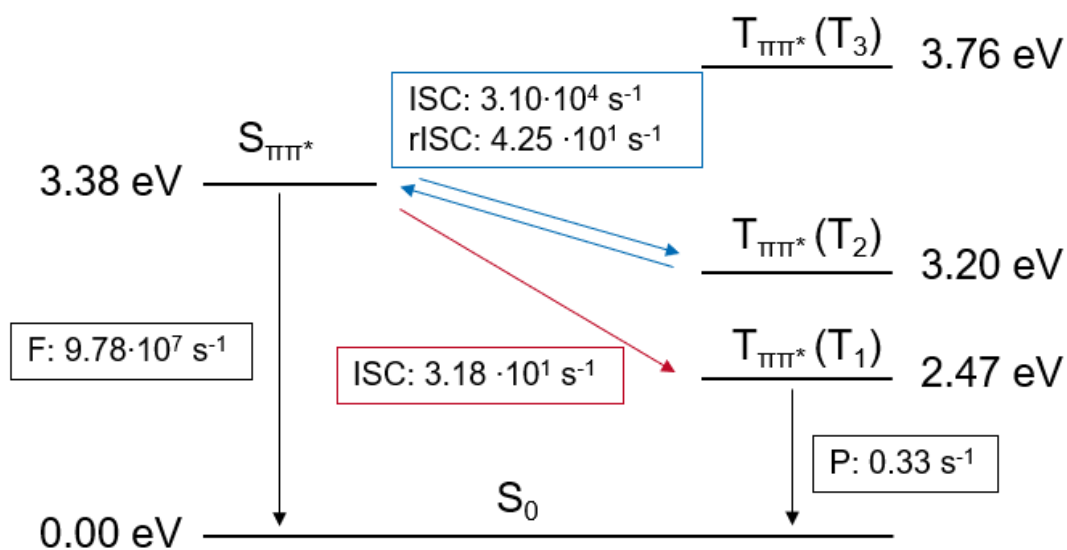


Abbildung 5.24: Ratenkonstanten mit Energieshifts durch Berücksichtigung expliziter Solvensmoleküle bei 300 K zu PCM.

Für einen Vergleich mit Literaturdaten werden die experimentellen Ratenkonstanten für das Esculin in Glucoseglas^[11] herangezogen (Abbildung 5.25).

Zunächst eine kurze Beschreibung der experimentellen Daten: Die mit k_1 bezeichnete Ratenkonstante beschreibt die Fluoreszenz aus dem niedrigsten angeregten Singulettzustand und beträgt $4.27 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Mit der Fluoreszenz konkurrieren zum einen die strahlungslose interne Konversion in den Grundzustand mit einer Ratenkonstante von $k_2 = 1.81 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ und das strahlungslose ISC in den angeregten Triplettzustand mit einer Ratenkonstante von $k_3 = 8.55 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Alle Übergänge, die aus dem angeregten Triplettzustand stattfinden, sind vergleichsweise sehr langsam. Das rISC zurück in den angeregten Singulettzustand läuft mit $k_6 = 0.0578 \text{ s}^{-1}$ ab und deutet darauf hin, dass die Energiedifferenz zwischen den beiden beteiligten angeregten Zuständen hoch sein muss. Das ISC in den Grundzustand ist mit $k_4 = 0.0385 \text{ s}^{-1}$ ebenfalls langsam, da das Molekül in einer rigiden Glucoseglas-Matrix starr und die Zahl an Stößen reduziert ist. Die Phosphoreszenz, beschrieben über Ratenkonstante k_5 , hat eine Lebensdauer im Sekundenbereich und ist in diesem Fall nur wegen der langsamen nichtstrahlenden Ratenkonstanten zu sehen.

Mit der Annahme, dass sich die Ratenkonstanten zwischen dem Esculetin und dem

Esculin nicht nennenswert ändern, decken sich die experimentellen Ergebnisse größtenteils mit den berechneten Ergebnissen. Die Fluoreszenz- und die Phosphoreszenzrate liegen in der gleichen Größenordnung. Die Vermutung, dass die Phosphoreszenz nur sichtbar wird, wenn das Molekül in ein rigides Medium eingebracht wird, lässt sich mit den experimentellen Daten bestätigen. Die Ratenkonstante des ISC vom angeregten Singulett- in den angeregten Triplettzustand stimmt von der Größenordnung gut mit der berechneten Ratenkonstante aus dem Vakuum überein. Mit Sicherheit wird zu einem bestimmten Prozentsatz der Triplettzustand bevölkert, wodurch die gemessene Phosphoreszenz zu erklären ist. Zusätzlich ist festzustellen, dass der Temperatureffekt, der bei der Lumineszenz in erstarrter Weinsäure-Schmelze zu erkennen ist^[4], mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht durch das rISC vom angeregten Triplett- in den angeregten Singulettzustand zustandekommt. Zu diesen Ergebnissen ist zum einen das Experiment mit Esculin in Glucoseglas und zum anderen die in dieser Arbeit präsentierten Berechnungen gekommen.

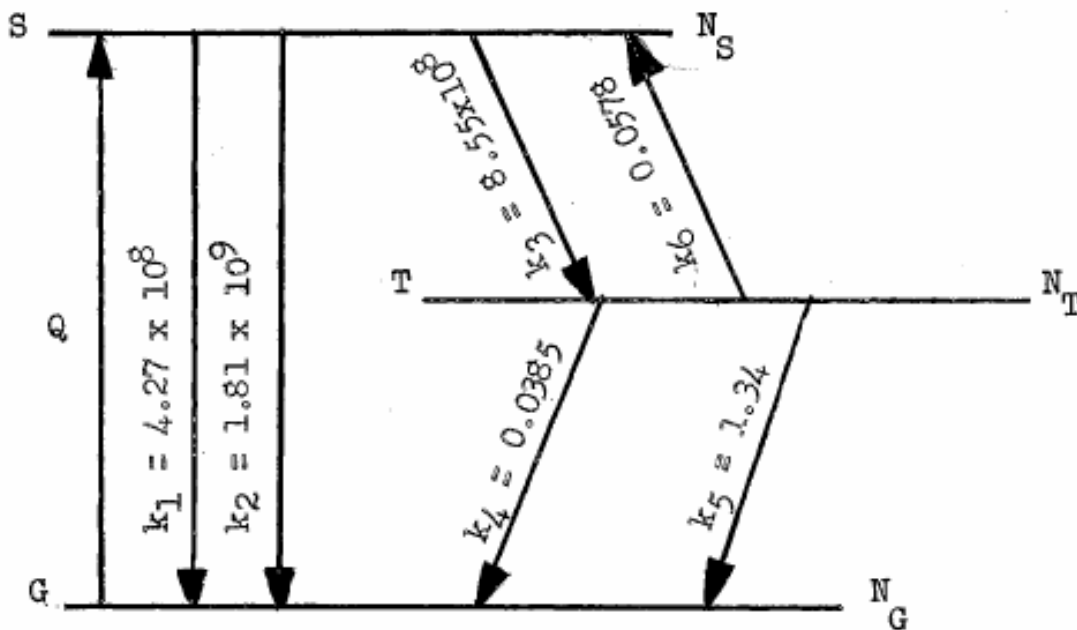


Abbildung 5.25: Ratenkonstanten der elektronischen Übergänge für das Esculin in Glucoseglas bei 300 K.^[11]

5.4 Einfluss des pH-Wertes

Das Esculetin liegt nicht immer in seiner vollständig protonierten Form vor. Eine Veränderung des pH-Wertes verursacht eine schrittweise Deprotonierung. Experimentell wurde die Absorption des Esculetins in wässrigen Lösungen mit verschiedenen pH-Werten von sauer bis basisch untersucht und ergab eine starke Veränderung des Absorptionsspektrums ab $\text{pH} = 7$ ^[8].

In der folgenden Abbildung 5.26 sind alle möglichen Protonierungszustände des Esculetins dargestellt. Dabei liegt die vollständig protonierte Struktur bei stark sauren pH-Werten vor, die doppelt deprotonierte Struktur bei stark basischen pH-Werten und die einfach deprotonierten Strukturen dazwischen. Die Übergänge sind nicht klar definiert; es ist nicht auszuschließen, dass zwei verschiedene Strukturen gleichzeitig in Lösung vorliegen.

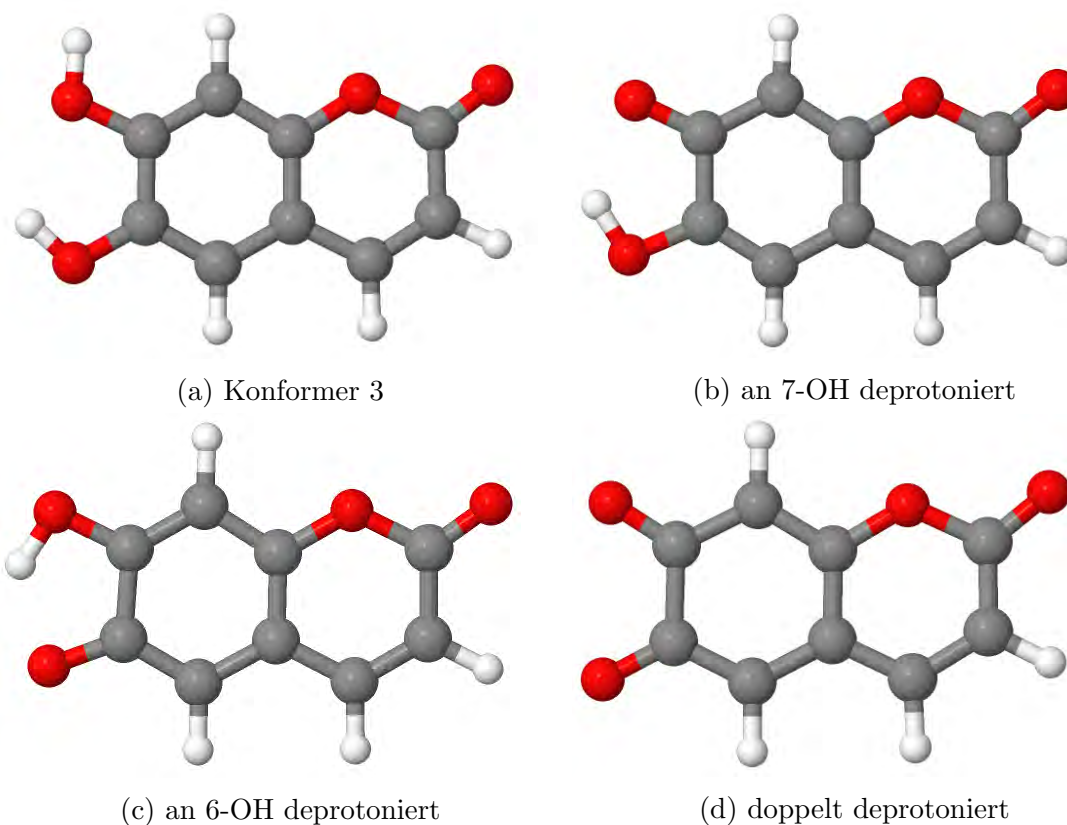


Abbildung 5.26: Verschiedene Protonierungszustände des Esculetins.

5.4.1 Geometrien des Grundzustandes und der angeregten Zustände

Für alle deprotonierten Strukturen wurde der Grundzustand im Vakuum, in Wasser als implizites Lösungsmittel (mit PCM) und mit expliziter Lösungsmittelumgebung optimiert. Die Grundzustandsgeometrien der einfach deprotonierten Strukturen sind im Vakuum und in Wasser planar. Dabei ist das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe in Richtung der deprotonierten Hydroxygruppe ausgerichtet. Diese Anordnung war auch schon in der protonierten Form günstiger, da die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung möglich ist. Die doppelt deprotonierte Form ist im Vakuum planar, in Wasser aber leicht verdreht.

Im Vergleich zu der protonierten Form lagern sich bei den deprotonierten Formen in der ersten expliziten Solvatationsschicht eine höhere Anzahl Wassermoleküle an, da die Sauerstoffe mehr freie Elektronenpaare zur Verfügung stellen. Die einfach deprotonierte Form wird von sieben und die doppelt deprotonierte Form von neun Wassermolekülen umgeben (s. Abb. 5.27). In der Wasserstoffbrückenbindung fungiert das Lösungsmittelmolekül immer als Donor und das Sauerstoff am Esculetin als Akzeptor.

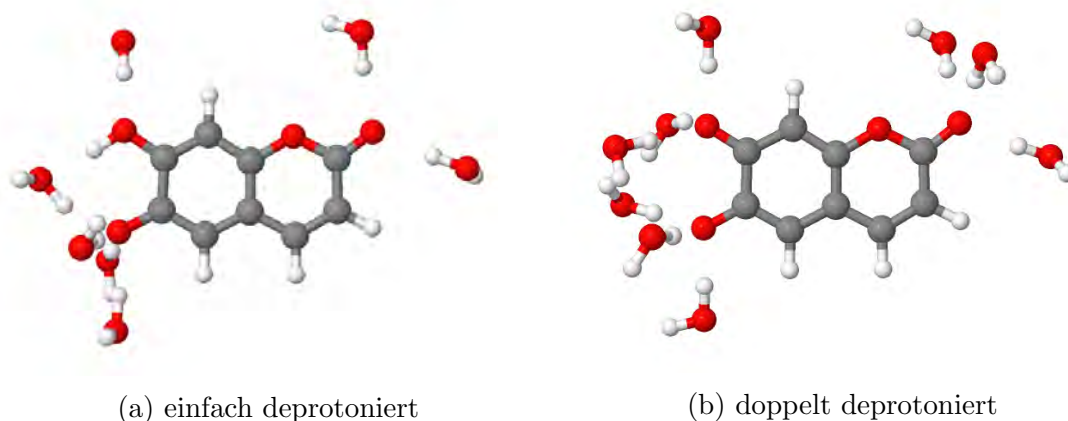


Abbildung 5.27: Grundzustandsgeometrien der deprotonierten Strukturen des Esculetins in expliziter Lösungsmittelumgebung.

5.4.2 Anregungen und Übergänge

Der Protonierungszustand des Esculetins zeigt in den berechneten Absorptionsspektren einen großen Einfluss. In Abbildung 5.28 ist der langwellige Teil der Absorptionsspektren im Vakuum für alle hier behandelten Protonierungszustände dargestellt.

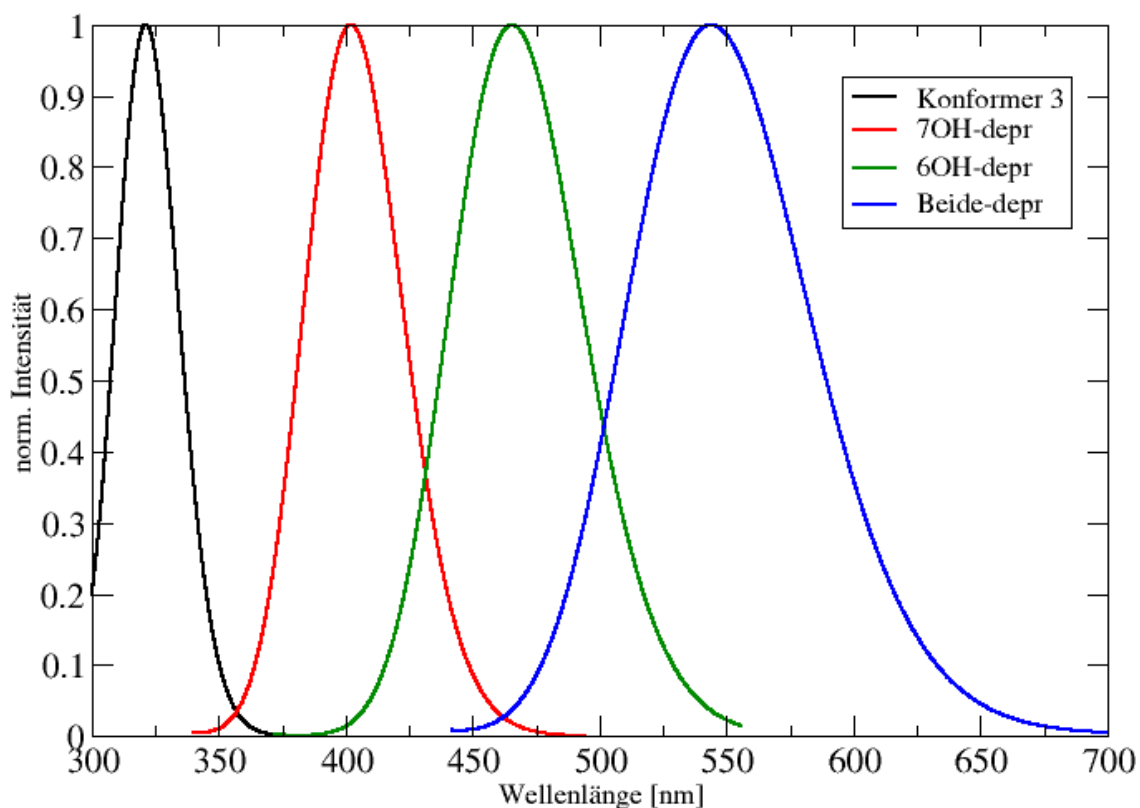


Abbildung 5.28: Langweilliger Teil der Absorptionsspektren in Abhängigkeit vom Protonierungszustand des Esculetins bei 300 K im Vakuum. Alle Spektren sind auf die Intensität der jeweiligen einen Bande normiert. Es handelt sich nicht zwingend um das Hauptabsorptionsmaximum des gesamten Spektrums.

Die erste Absorptionsbande entspricht in allen Fällen dem HOMO→LUMO-Übergang und der Anregung vom elektronischen Grundzustand in den ersten angeregten Singulettzustand. Die protonierte Struktur hat ihr Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 321$ nm. Wenn die Lösung basischer wird, dann findet zuerst die Deprotonierung der 7-OH-Gruppe statt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 402 nm. Dass die Deprotonierung zuerst an dieser Stelle stattfindet ist sinnvoll, da trotz

Deprotonierung die Mesomeriestabilisierung des Esculetins nicht stark beeinträchtigt wird. Anschließend findet die Deprotonierung an der 6-OH-Gruppe statt. Die Absorptionsbande liegt bei 466 nm. Zuletzt wird das Esculetin bei hohen pH-Werten in der doppelt deprotonierten Form vorliegen. Die Absorptionsbande befindet sich bei 544 nm.

Generell wird das Absorptionsspektrum im Vakuum mit steigendem pH-Wert schrittweise bathochrom verschoben. Die Schrittweite und damit der energetische Abstand zwischen den Banden nimmt im Laufe der Verschiebungen von fast 6300 cm^{-1} zu etwa 3400 cm^{-1} und schließlich zu fast 3100 cm^{-1} stetig ab.

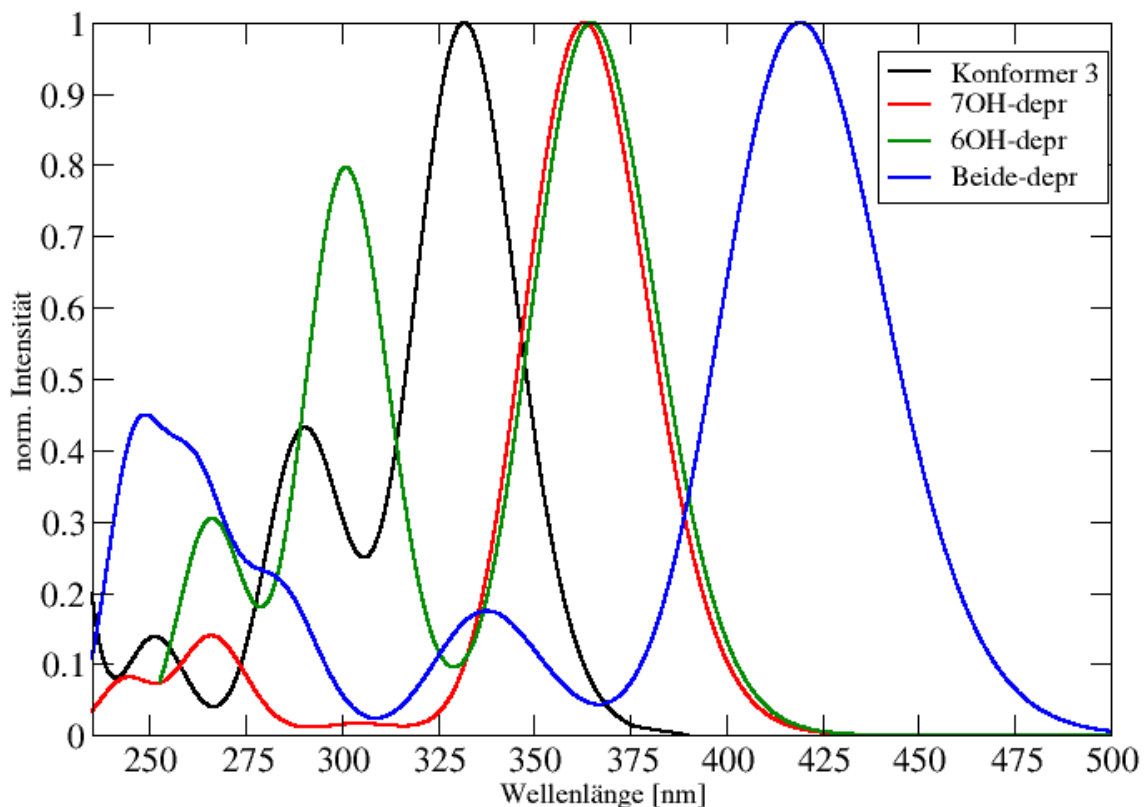


Abbildung 5.29: Absorptionsspektren in Abhängigkeit vom Protonierungszustand des Esculetins bei 300 K mit sechs expliziten Wassermolekülen und COSMO.

In Tabelle 5.12 sind theoretisch berechnete Absorptionsmaxima zum Vergleich dargestellt. Auch dort ist mit steigender Deprotonierung eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zu sehen.

In Abbildung 5.29 sind die ab 235 nm vollständig berechneten Absorptionsspektren in Abhängigkeit des Protonierungszustandes in expliziter Wasserumgebung und COSMO dargestellt.

In schwarz ist das Spektrum der protonierten Form zu sehen. Das Absorptionsmaximum liegt nun bei 332 nm.

Die Spektren der einfach deprotonierten Strukturen unterscheiden sich im Vergleich zum Vakuum nicht mehr in der Lage des Absorptionsmaximums (7OH: 363 nm, 6OH: 365 nm) und der schwachen Bande bei etwa 270 nm, aber umso deutlicher im Verlauf dazwischen. Während die am O7 deprotonierte Struktur im Bereich von 275 - 350 nm keine Absorption aufweist, hat die am O6 deprotonierte Struktur eine mit einer normierten Intensität von 0.8 stark intensive Bande bei etwa 300 nm. Während die intensivste Bande durch die Anregung aus dem Grundzustand in den S_1 zustande kommt, entsteht die zweitintensivste Bande durch die Anregung aus dem S_0 in den S_2 . Die doppelt deprotonierte Struktur weist im Bereich von 235 - 500 nm drei Absorptionsbanden auf. Das Absorptionsmaximum liegt bei 420 nm. Die zweite Bande hat eine schwache Intensität, wohingegen die dritte Bande wieder intensiver ist. Die letzte Bande ist sehr breit, da sie zwei Schultern bei etwa 260 nm und 280 nm besitzt.

Interessant ist die Erkenntnis, dass die erste Bande der protonierten Form mit Berücksichtigung eines polar-protischen Lösungsmittels eine bathochrome Verschiebung erfährt, während die erste Bande aller deprotonierten Formen eine hypsochrome Verschiebung erfährt. Je basischer die Lösung, desto weiter wird die Absorption in den sichtbaren Bereich verschoben. Es müsste also schon mit bloßem Auge eine Farbveränderung der Lösung von farblos nach farbig zu sehen sein. Die für alle Absorptionsbanden verantwortlichen Übergänge und Anregungen sind im Anhang zu finden.

Tabelle 5.12: Theoretisch berechnete Absorptionsmaxima^[8]

Struktur	Wellenlänge [nm]	Energie [eV]	f(L)
Prot	337	3.68	0.247
7OH	378	3.28	0.487
6OH	445	2.79	0.128
Beide	486	2.55	0.264

5.4.3 Emission

Wie bei der Absorption ist mit fortschreitender Deprotonierung eine schrittweise bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmaxima zu sehen. Dieser Trend ist zum einen tabellarisch (Tabelle 5.13) für alle Strukturen bei 77 K und 300 K im Vakuum und in Wasser (PCM) und zum anderen grafisch (Abbildung 5.30) nur für die Fluoreszenz in Abhängigkeit des Protonierungszustands bei 77 K im Vakuum dargestellt.

Tabelle 5.13: Berechnete Emissionsmaxima (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) der verschiedenen Protonierungszustände des Esculetins im Vakuum und in Wasser (PCM) bei 77 K und 300 K.

	λ_{max} (Fluoreszenz) [nm]				λ_{max} (Phosphoreszenz) [nm]			
	Vakuum		PCM		Vakuum		PCM	
	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K	77 K	300 K
Konformer 3	401	412	386	400	553	556	557	563
7OH-depr	460	473	421	435	623	630	591	597
6OH-depr	628	653	548	564	919	948	783	808
Beide-depr	702	691	572	603	1213	1370	855	981

Das Fluoreszenzmaximum bei 77 K im Vakuum liegt bei 401 nm. Die erste Deprotonierung am O7 bewirkt eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz von etwa 3200 cm^{-1} . Eine Deprotonierung am O6 hat im Vergleich zum Vakuum eine Änderung um fast 9000 cm^{-1} zur Folge. Die Behauptung, dass an der 7OH-Gruppe zuerst deprotoniert wird, erscheint weiterhin plausibel, da die strukturelle Veränderung der Geometrien gering ist und das delokalisierte π -System weniger als bei der anderen einfach deprotonierten Struktur beeinflusst wird. Das zeigt sich auch in der geringeren Verschiebung im Emissionsspektrum. Die doppelt deprotonierte Struktur ähnelt strukturell und von ihren Emissionseigenschaften eher der 6OH-deprotonierten Struktur. Eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums von rund 1500 cm^{-1} ist zu erkennen. In Wasser lässt sich der Trend bestätigen. Gleiches gilt für die Phosphoreszenz. Der größte Unterschied des Emissionsmaximums liegt zwischen den einfach deprotonierten Strukturen.

Generell ist mit steigender Temperatur eine leichte bathochrome Verschiebung der Emission zu erkennen. Im Falle der doppelt deprotonierten Struktur ist diese sehr

5 Ergebnisse

groß, da die berechneten Bandenintensitäten tauschen. Der Einfluss eines polaren Lösungsmittels auf die Emission der deprotonierten Strukturen äußert sich in einer hypsochromen Verschiebung.

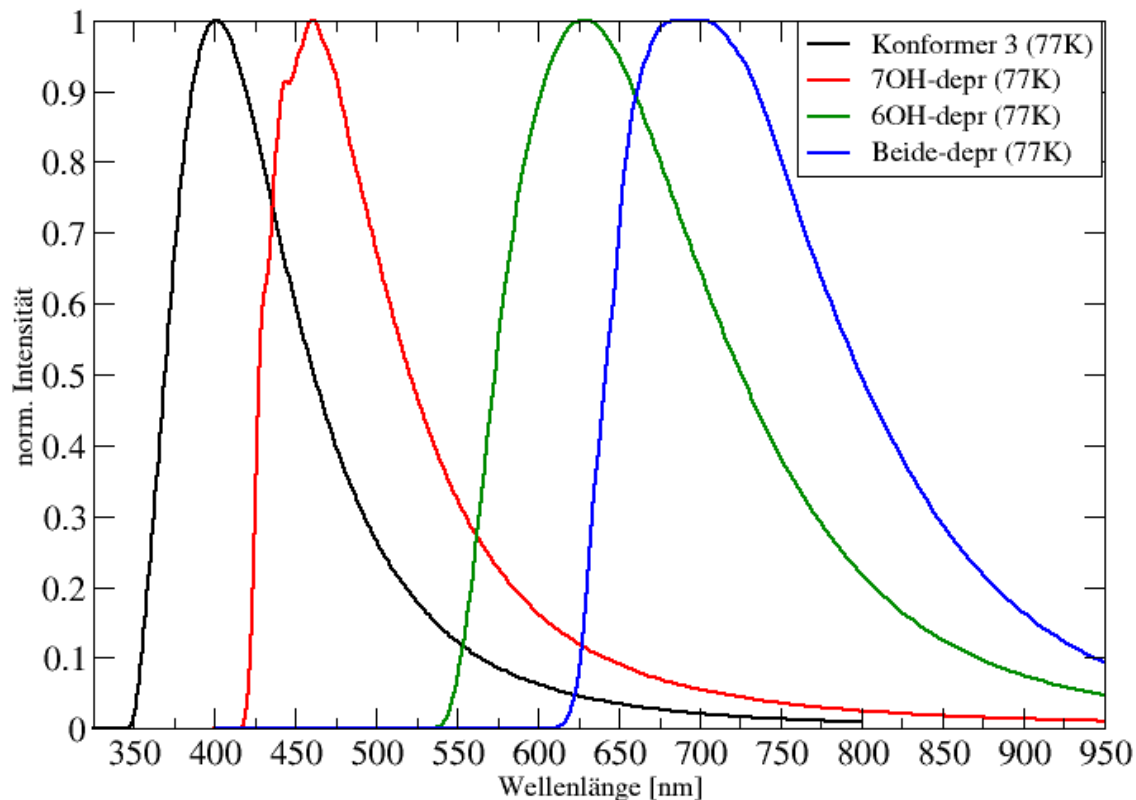


Abbildung 5.30: Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit vom Protonierungszustand des Esculetins bei 77 K im Vakuum.

In Abbildung 5.31 sind Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit des Protonierungszustands in Wasser (PCM) gemeinsam mit dem bereits zuvor behandelten experimentellen Spektrum in Wasser bei $\text{pH} = 7.4$ dargestellt. Das Experiment zeigt eine maximale Intensität der Fluoreszenz bei etwa 475 nm. Nach den Berechnungen sollte es sich dabei um eine einfach deprotonierte Struktur handeln, die für dieses Emissionsspektrum verantwortlich ist. Genauere Aussagen würden sich mit einer neuen Studie treffen lassen, in der die Emission des Esculetins für verschiedene pH-Werte von sauer bis basisch untersucht werden würde.

Abschließend ist zu sagen, dass vor allem für die deprotonierten Strukturen die Berechnungen mit implizitem Solvens realitätsgetreuer als die im Vakuum sind, da

durch Deprotonierung entstehende negative Ladungen in polaren Lösungsmitteln besser stabilisiert werden. Der Veränderung des pH-Wertes kann ein großer Einfluss auf die Absorption und Emission des Esculetins zugeschrieben werden.

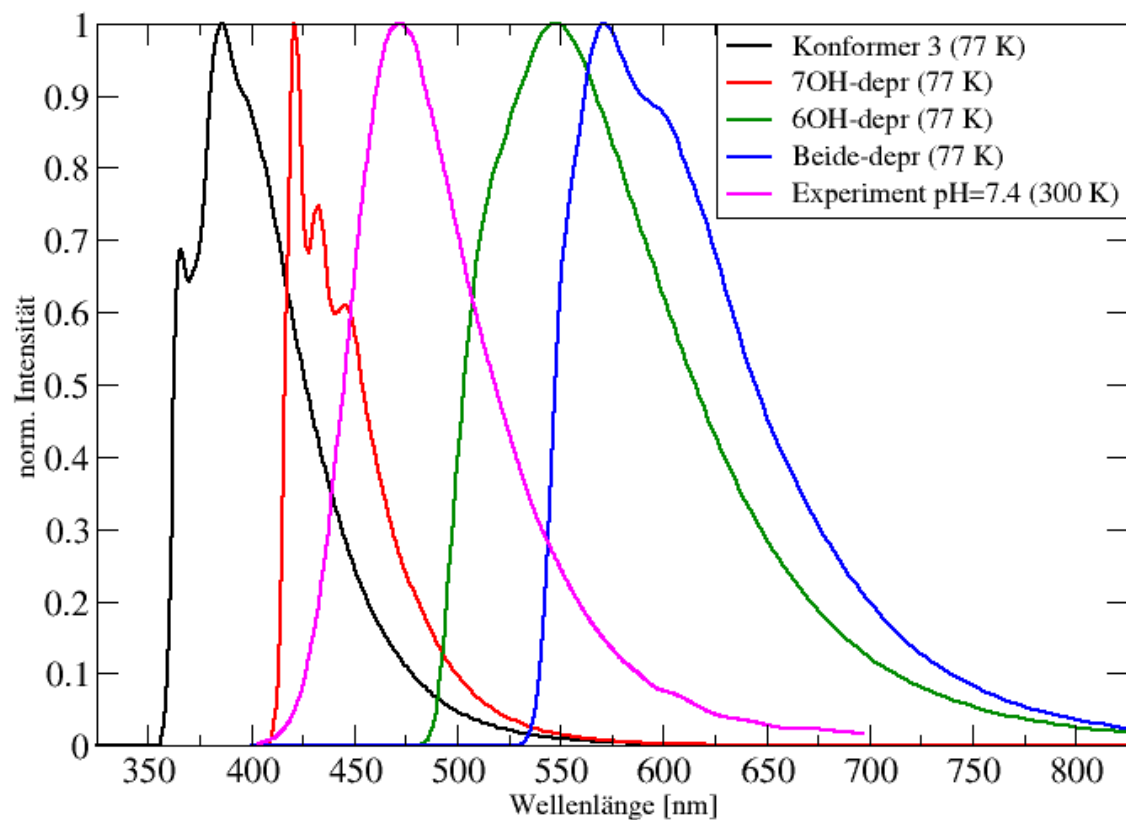


Abbildung 5.31: Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit vom Protonierungszustand des Esculetins bei 77 K in Wasser mit PCM. Vergleich mit einem experimentellen Spektrum bei pH = 7.4 in Wasser bei 300 K.

5.4.4 Ratenkonstanten

In diesem Abschnitt werden die berechneten Ratenkonstanten der Fluoreszenz und Phosphoreszenz sowie des ISC und rISC zwischen dem $S_{\pi\pi^*}$ und dem $T_{\pi\pi^*}$ gezeigt und mit denen der protonierten Form verglichen. Der Lösungsmiteleinfluss auf die Ratenkonstanten wird am Beispiel von Wasser als implizitem Lösungsmittel (PCM) im Vergleich zum Vakuum dargestellt.

Zur Bestimmung der Ratenkonstanten mit dem VIBES wurden der erste $S_{\pi\pi^*}$ - und der erste $T_{\pi\pi^*}$ -Zustand optimiert. Die $n\pi^*$ -Zustände liegen energetisch sehr hoch

5 Ergebnisse

und spielen in der Photophysik der deprotonierten Formen keine Rolle.

Da die Ergebnisse für die deprotonierten Strukturen recht ähnlich sind, werden diese verallgemeinert. Das ISC aus dem $S_{\pi\pi^*}$ in den $T_{\pi\pi^*}$ wird nach den El-Sayed-Regeln sehr langsam sein. Zusätzlich ist die adiabatische Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen sehr groß (5500 - 7500 cm^{-1}). Auch mit Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungskorrektur wird der energetische Abstand kaum kleiner. Die Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente sind erwartungsgemäß klein und sorgen dafür, dass nach Multiplikation der Quadratsumme derer mit der berechneten VIBES-Rate die letztendliche Ratenkonstante für das ISC unter 1 s^{-1} liegt. Die Ratenkonstante für das rISC geht wegen der hohen Energiedifferenz gegen Null.

Die Fluoreszenz- und die Phosphoreszenzratenkonstante liegen im selben Bereich wie bei der protonierten Form. Je weiter deprotoniert wird, desto niedriger befinden sich die ersten angeregten Zustände energetisch zum Grundzustand. Das bedeutet, dass das Übergangsdipolmoment zunehmen muss, damit die Ratenkonstante in der gleichen Größenordnung bleiben kann.

Tabelle 5.14: Fluoreszenz und Phosphoreszenz in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Protonierungszustand.

	Fluoreszenz		Phosphoreszenz	
	Ratenkonstante	Lebensdauer	Ratenkonstante	Lebensdauer
Konf3 Vak	$7.13 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	14.02 ns	0.33 s^{-1}	3.00 s
Konf3 PCM	$1.19 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	8.39 ns	0.37 s^{-1}	2.72 s
7OH-depr Vak	$1.41 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	7.09 ns	0.10 s^{-1}	10.51 s
7OH-depr PCM	$1.94 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	5.15 ns	0.16 s^{-1}	6.40 s
6OH-depr Vak	$1.76 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	56.92 ns	0.04 s^{-1}	22.96 s
6OH-depr PCM	$3.50 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	28.57 ns	0.05 s^{-1}	18.81 s
Beide-depr Vak	$2.78 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	35.93 ns	0.004 s^{-1}	267.50 s
Beide-depr PCM	$5.94 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	16.82 ns	0.02 s^{-1}	58.88 s

In den Tabellen 5.14 und 5.15 sind alle Ratenkonstanten im Vakuum und mit PCM in Wasser für die protonierte Form und die deprotonierten Formen des Esculetins aufgelistet. Folgende Trends sind zu erkennen: In unpolaren Lösungsmitteln bzw. im Vakuum wird die ISC-Rate aus dem ersten $S_{\pi\pi^*}$ in den ersten $T_{\pi\pi^*}$ von vollständig protoniert zu doppelt deprotoniert deutlich langsamer ($\text{Konf3} > 7\text{OH-depr} \gg 6\text{OH-depr} > \text{Beide-depr}$).

Bei der vollständig protonierten Form und der am O7 deprotonierten Form ist der $S_{\pi\pi^*}$ nicht planar, wodurch die Rate trotz der hohen adiabatischen Energiedifferenz groß ist. Die rISC-Rate ist in allen Fällen nahe Null. Die Fluoreszenz befindet sich in der gleichen Größenordnung, wird jedoch tendenziell langlebiger, je weiter deprotoniert wird. Für die Phosphoreszenzratenkonstante und -lebensdauer gilt das Gleiche.

Tabelle 5.15: ISC- und rISC-Ratenkonstanten in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Protonierungszustand.

	ISC $S_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$		rISC $T_{\pi\pi^*} \rightarrow S_{\pi\pi^*}$	
	300 K	77 K	300 K	77 K
Konf3 Vak	$4.98 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	$2.53 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	$9.33 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$	$5.78 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$
Konf3 PCM	$1.34 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$	5.16 s^{-1}	$6.52 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$	$3.97 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$
7OH-depr Vak	$3.96 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	$9.76 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$2.32 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$	$6.44 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$
7OH-depr PCM	$4.44 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3.12 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$6.42 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$	$6.37 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$
6OH-depr Vak	$3.89 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$	$2.28 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$	$7.44 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$	$1.80 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$
6OH-depr PCM	$8.42 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$6.09 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2.06 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$	$2.02 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$
Beide-depr Vak	1.00 s^{-1}	1.08 s^{-1}	$2.75 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$	$8.32 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$
Beide-depr PCM	2.09 s^{-1}	1.74 s^{-1}	$4.69 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$	$9.52 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$

In polaren Lösungsmitteln sind die erwähnten Strukturen planar, wodurch nach den Regeln von El-Sayed die Ratenkonstante für das ISC in Condon-Näherung gering ist. Unabhängig vom Protonierungszustand sind ISC und rISC nicht schnell genug, um in Konkurrenz zur Fluoreszenz stehen zu können. Für die Fluoreszenz ist kein klarer Trend zu erkennen. Die Lebensdauer ist aber in allen Fällen kürzer als im Vakuum, ebenso für die Phosphoreszenz.

Letztendlich zeigt der pH-Wert einen großen Effekt auf die Absorption, die Emission und die strahlenden bzw. nichtstrahlenden Übergänge, welcher definitiv berücksichtigt werden muss.

5.5 Einfluss der Dimerisierung

Das Esculin liegt in der Kristallstruktur^[7] in zwei Konformeren vor, welche sich lediglich in der Ausrichtung des Glucoserests unterscheiden. Die Esculetin-Reste ordnen sich dabei fast parallel zueinander mit einem Abstand von durchschnittlich 3.5 Å an. Diese Anordnung erinnert an das π -stacking des Benzol-Dimers^[67]. Im Folgenden soll ein Dimer des Esculetins ausgehend von der gefundenen Kristallstruktur des Esculins untersucht werden. Im Mittelpunkt steht der Einfluss der Dimerisierung auf den Absorptions- und Emissionsprozess. Dazu wurden die Glucosereste jeweils durch ein Wasserstoffatom ersetzt und die Struktur optimiert.

5.5.1 Geometrien des Grundzustands und der angeregten Zustände

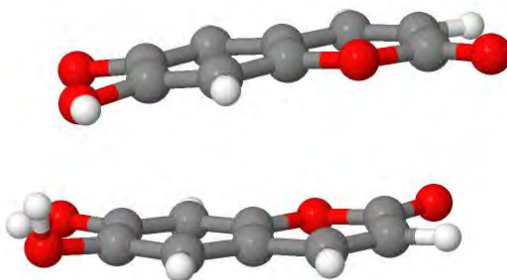


Abbildung 5.32: Optimierte Grundzustandsgeometrie des Esculetin-Dimers im Vakuum.

In den Tabellen A.19 und A.20 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel der optimierten Grundzustandsgeometrie des Dimers dargestellt. Dabei beschreiben die Atombezeichnungen ohne Strich das auf Abbildung 5.32 obere Monomer, folglich jene mit Strich das untere Monomer. In der Grundzustandsgeometrie weisen beide Monomere bis auf sehr geringe Abweichungen die gleichen Bindungslängen und Bindungswinkel auf. Der durchschnittliche Abstand zwischen den Monomeren beträgt 3.5 Å. Die π -Systeme sind leicht aus einer parallelen Anordnung gegeneinander verdreht.

Die Geometrie des ersten elektronisch angeregten Triplettzustands (T_1) weist erneut parallel angeordnete Esculetin-Fragmente auf (s. Abb. 5.33). Diese unterscheiden sich untereinander in den Bindungslängen zwischen 0.001 Å und 0.077 Å und in den Bindungswinkeln im Bereich von 0° und 2.5° (O7 - C7 - C8). Tendenziell ist die Hälfte der Bindungslängen im einen Fragment kürzer als im anderen (bzw. die andere Hälfte länger) und die Hälfte der Bindungswinkel kleiner (bzw. die andere Hälfte größer).

Alle Bindungslängen und Bindungswinkel der beiden angeregten Zustände sind im Anhang zu finden (Tabellen A.21, A.22, A.23, A.24).

5.5.2 Anregungen und Übergänge

Für die energetische Lage der angeregten Zustände im Esculetin-Dimer an der Grundzustandsgeometrie ist zu erwarten, dass sogenannte Excimer-Zustände, bei denen sich die Elektronendichte über beide Fragmente verteilt (CT-Zustände), energetisch niedriger im Vergleich zu denen im Monomer liegen. Dadurch sollte sich das Absorptionsverhalten des Esculetins durch die Dimerisierung signifikant verändern.

Die Übergänge vom Grundzustand in die angeregten Singulett- und Triplettzustände sind im Falle des Dimers stark gemischt. Die starke Mischung hat zur Folge, dass es nicht ausreicht, sich nur die an der Anregung beteiligten BH-LYP-Orbitale anzuschauen. Aus diesen geht nämlich hervor, dass z.B. der Übergang in den S_1 -Zustand zum Teil ein CT-Übergang ist. Wenn jedoch die Kombination der Anregungen in den Differenzdichten betrachtet wird, dann ist festzustellen, dass sich Beiträge gegenseitig aufheben und in der Summe hauptsächlich eine lokale Anregung auf einem Fragment vorliegt. Zusätzlich wird das Programmpaket TheoDORE zur Charakterisierung der Anregungen verwendet. Abbildung 5.35 zeigt den Charakter der Übergänge in die ersten zehn angeregten Singulettzustände, Abbildung 5.34 teilt die lokale Anregung und den CT-Übergang in die gewählten Fragmente auf und in Abbildung A.9 sind die Differenzdichten dargestellt.

Der Übergang in den S_1 -Zustand entspricht zu 75 % einer lokalen Anregung auf dem ersten Fragment und zu 17 % auf dem zweiten. Der CT-Anteil liegt bei insgesamt 8 %. Für den S_2 -Zustand ist es umgekehrt: Es liegt zu 74 % eine lokale Anregung auf dem zweiten Fragment und zu 17 % eine lokale Anregung auf dem ersten Fragment vor. Der CT-Anteil liegt bei 9 %. Die Übergänge in den S_1 - und den S_2 -Zustand sind $\pi\pi^*$

-Anregungen. Es handelt sich also hauptsächlich um gekoppelte lokale Anregungen (Frenkel-Excitonen). Das erklärt den geringen Einfluss der Dimerisierung auf die energetische Lage der ersten beiden angeregten Singulettzustände im Vergleich zum Monomer.

Erst die Anregung in den S_3 -Zustand weist einen CT-Anteil von 68 % auf, hauptsächlich von Fragment 2 nach Fragment 1. Zusätzlich findet zu 30 % eine lokale Anregung auf dem ersten Fragment statt. Die erste $n\pi^*$ -Anregung (S_7) ist mit 87 % auf dem zweiten Fragment lokalisiert.

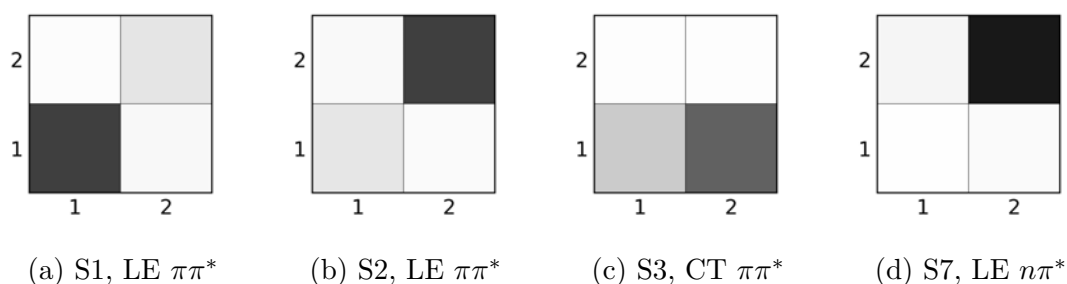


Abbildung 5.34: Darstellung der Elektronen-Loch-Korrelation für das Dimer des Esculetins im Vakuum. Die Skala reicht von 0 (weiß) bis 1 (schwarz).

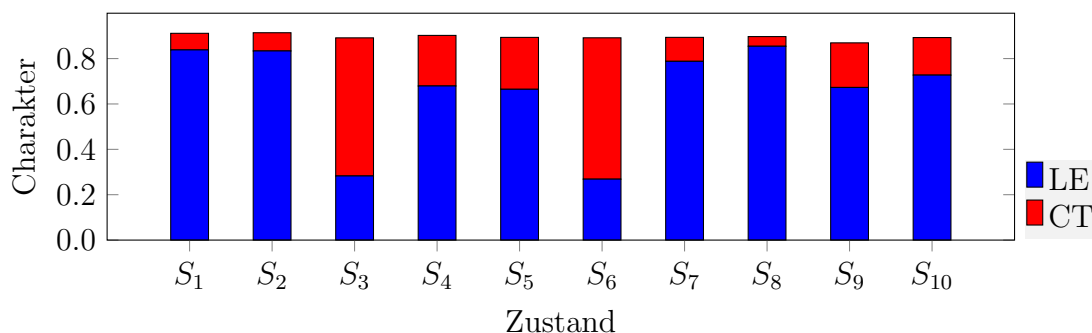


Abbildung 5.35: Charakter der Übergänge in die ersten zehn angeregten Singulettzustände aus TheoDORE. Lokale Anregungen auf dem ersten oder auf dem zweiten Fragment sind in blau und CT-Übergänge vom ersten auf das zweite bzw. vom zweiten auf das erste Fragment sind in rot dargestellt.

In Abbildung 5.36 ist das Absorptionsspektrum des Monomers und des Dimers im Vakuum und in Wasser (implizites Lösungsmittel) gezeigt. Die Absorptionsbanden des

Dimerspektrums kommen durch Übergänge aus dem elektronischen Grundzustand in den zweiten, den fünften und in einen höheren angeregten Singulettzustand zustande. Das Absorptionsmaximum im Vakuum deckt sich vollständig mit dem des Monomers und liegt mit einer normierten Intensität von 1.00 bei $\lambda_{max} = 321.3$ nm. Die zweite Bande hat eine leicht geringere Intensität und ist bathochrom verschoben. Die letzte Bande ist im Vergleich zum Monomer weniger stark ausgeprägt. Die Berücksichtigung eines polaren Lösungsmittels sorgt für die erwartete bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums. Im Falle des Dimers ist das Absorptionsmaximum um fast 1000 cm^{-1} verschoben und liegt bei $\lambda_{max} = 331.7$ nm. Die Änderung ist somit um das zweieinhalb-fache größer als beim Monomer und kommt durch den vorhandenen CT-Anteil zustande, wodurch die polareren Zustände energetisch stärker abgesenkt werden. Wie beim Monomer nimmt die Intensität des Absorptionsmaximums zu und bewirkt nach der Normierung eine Absenkung der Intensitäten der weiteren Absorptionsbanden. Bei der Berücksichtigung expliziter Lösungsmittelmoleküle ist ebenfalls ein stärkerer Effekt auf das Absorptionsverhalten im Vergleich zum Monomer zu erwarten.

Zusätzlich ist in magenta das schon beim Monomer beschriebene experimentelle Absorptionsspektrum bei $\text{pH} = 4$ dargestellt. Das Absorptionsverhalten wird nach der Dimerisierung besser beschrieben und weist nur noch eine kleine Abweichung auf. Nach Berücksichtigung expliziter Lösungsmittelmoleküle wird das experimentelle Spektrum gut wiedergegeben und lässt vermuten, dass sich in Lösung Dimere des Esculetins bilden können.

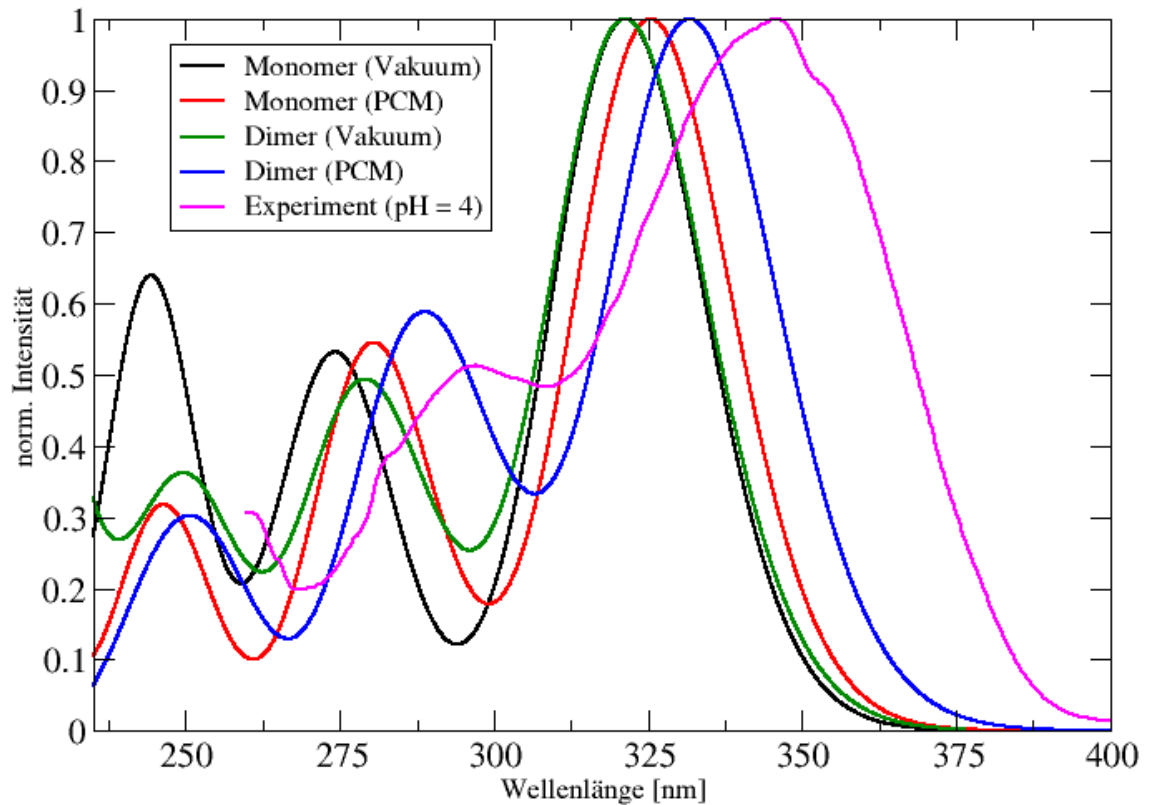


Abbildung 5.36: Absorptionsspektrum des Monomers und des Dimers im Vakuum und mit PCM in Wasser.

5.5.3 Emission

Die Berechnung schwingungsaufgelöster Emissionsspektren mit dem VIBES funktioniert nur für die Phosphoreszenz, da sich die Geometrien des Grundzustandes und des ersten angeregten Triplettzustands ähneln. Dadurch, dass der erste angeregte Singulettzustand T-förmig ist und kein Zustand in paralleler Anordnung optimiert werden konnte, kann die Emission nur anhand der energetischen Lage des Zustands an seiner Geometrie geschätzt werden. Diese Abschätzung wird in diesem Fall auch für die Phosphoreszenz vorgenommen und mit dem berechneten Emissionsspektrum verglichen.

Der S_1 -Zustand liegt bei einer adiabatischen Energie von 3.3734 eV ($= 27209 \text{ cm}^{-1}$). Mit Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie (S_0 : 0.275485 Hartree, S_1 : 0.272204 Hartree) wird die adiabatische Energiedifferenz um etwa 720 cm^{-1} kleiner und entspricht einer Emissionswellenlänge der Fluoreszenz von 378 nm. Der

T_1 -Zustand liegt bei einer adiabatischen Energie von 2.4626 eV ($= 19862 \text{ cm}^{-1}$). Mit Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie (S_0 : 0.275485 Hartree, T_1 : 0.271880 Hartree) wird die adiabatische Energiedifferenz um etwa 790 cm^{-1} kleiner und entspricht einer Emissionswellenlänge der Phosphoreszenz von 524 nm. Wenn näherungsweise die durch ein polares implizit berücksichtigtes Lösungsmittel verursachten energetischen Verschiebungen an der Grundzustandsgeometrie auf die adiabatischen Energien am jeweiligen optimierten Zustand gerechnet wird, verschiebt sich das Emissionsmaximum der Fluoreszenz zu 389 nm und das der Phosphoreszenz zu 535 nm. Die energetische Verschiebung der Emissionsbanden ist mit explizitem Lösungsmittel sehr wahrscheinlich noch größer.

Im Vergleich zum berechneten Emissionsspektrum der Phosphoreszenz (s. Abb. 5.37) wird die Lage der ersten Bande gut abgeschätzt. Die Abschätzung kann demnach verwendet werden, um ein Gefühl dafür zu bekommen, in welchem Wellenlängenbereich die Emission liegt. Es ist aber wie bei der Phosphoreszenz des Dimers nicht zwingend das Emissionsmaximum, sondern gibt nur näherungsweise den ersten Übergang wieder.

Während die Phosphoreszenz gut mit den experimentellen Werten übereinstimmt, ist die berechnete Fluoreszenz leicht hypsochrom verschoben (vgl. Tabelle 5.11). Es ist unwahrscheinlich, dass sich in einer erstarrten Schmelze oder in einem Weinsäurekristall ein T-förmiges Dimer bildet. Das System ist starr und müsste in einer parallelen Anordnung bleiben. Das ist für den ersten angeregten Singulettzustand möglicherweise energetisch ungünstiger, würde aber die unerwartete hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz erklären. Um dieses Problem zu lösen, könnte eine MM-Umgebung erstellt werden, die verhindert, dass das Dimer seine Anordnung verändert.

Die berechnete Phosphoreszenz ist als sinnvoll zu erachten und liegt im gleichen Wellenlängenbereich wie die des Esculetins.

Für das Esculetin ist ein Einfluss auf die Absorption und Emission durch Dimerisierung zu erkennen.

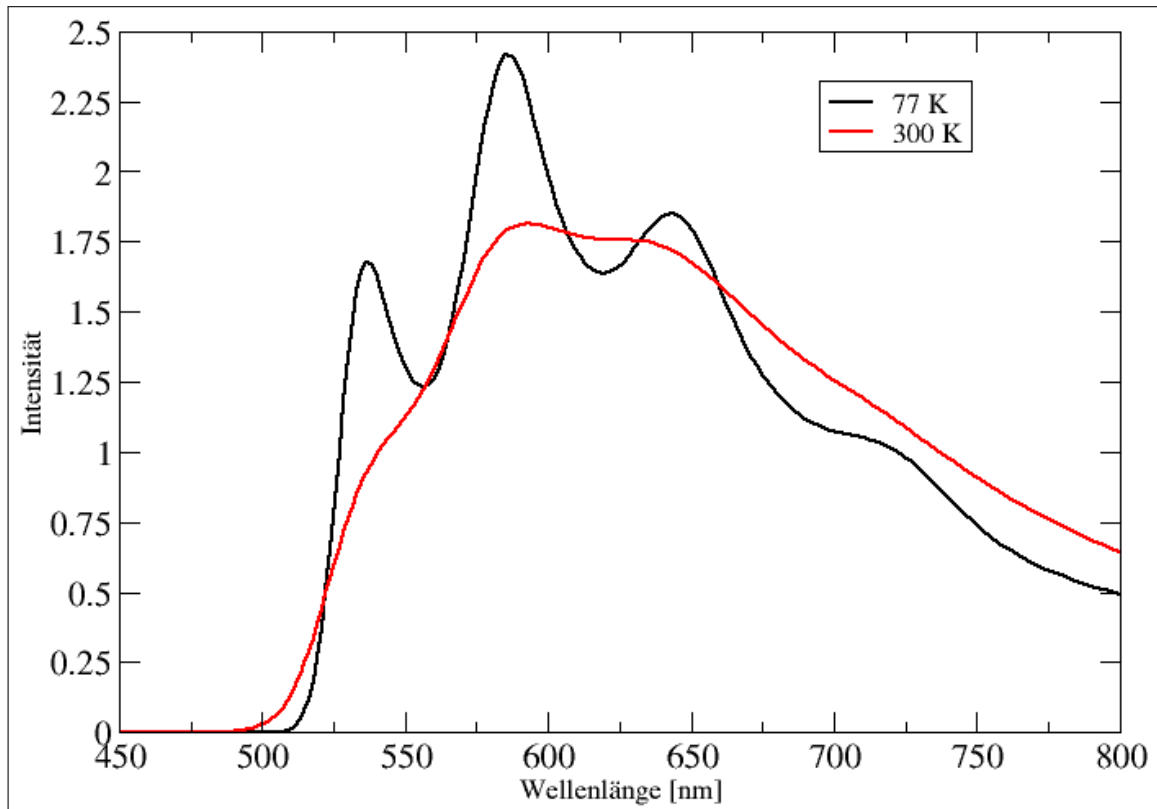


Abbildung 5.37: Schwingungsaufgelöstes Phosphoreszenzspektrum des Dimers im Vakuum bei 77 K und 300 K.

5.6 Substitutionseffekt: Esculin

Das Esculin (Esculetin-6-Glykosid) ist ein Derivat des Esculetins und besitzt an Position 6 statt einer Hydroxygruppe eine glykosidische Bindung zu einer β -D-Glucose. Es kommt in der Kristallstruktur^[7] in zwei verschiedenen Konformeren vor, die sich in der Ausrichtung des Glucoserests unterscheiden (E6A und E6B). Zur Veranschaulichung des Substitutionseffekts auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften wird im Folgenden ausgehend von der Kristallstruktur das Konformer E6A behandelt.

5.6.1 Geometrien des Grundzustands und der angeregten Zustände

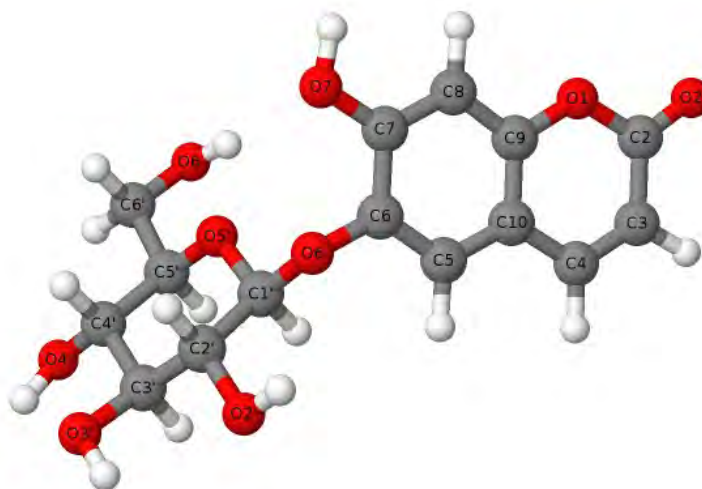


Abbildung 5.38: Grundzustandsgeometrie des Esculins im Vakuum mit verwendeter Atombezeichnung.

In den Tabellen 5.16 und 5.17 werden zunächst die Bindungslängen und Bindungswinkel der Kristallstruktur mit denen der optimierten Grundzustandsgeometrie verglichen. Generell sind die Abweichungen gering. Änderungen in den Bindungslängen liegen unter 0.1 \AA , bei den Bindungswinkeln gibt es maximale Abweichungen von 3.0° . Um eine Aussage über die Ausrichtung des Glucoserests bezüglich des Esculetins treffen zu können, wird der Diederwinkel $C1' - O6 - C6 - C5$ bestimmt. Während dieser in der Kristallstruktur -60.4° beträgt, ist dieser in der optimierten Struktur mit -69.9° um fast 10° verschieden.

Die Strukturen des ersten angeregten Singulett- und des ersten angeregten Triplettzustands unterscheiden sich hauptsächlich in der Ausrichtung des Glucoserests. Die Bindungslängen und Bindungswinkel weisen keine großen Unterschiede auf. Bei der Geometrie des S_1 -Zustands beträgt der Diederwinkel 8.6° und bei der Geometrie des T_1 -Zustands 12.3° . Damit weichen diese stark von dem der Grundzustandsgeometrie ab.

Der Lösungsmiteleinfluss wurde in Wasser mit PCM als implizites Lösungsmodell berücksichtigt. Bei der optimierten Grundzustandsgeometrie beträgt der Diederwinkel -65.1° und weicht damit um etwa 5° von dem im Vakuum ab.

Tabelle 5.16: Vergleich der Bindungslängen der Kristallstruktur mit denen der optimierten Struktur des Grundzustands im Vakuum.

Bindung	X-Ray [Å]	Opt [Å]	Bindung	X-Ray [Å]	Opt [Å]
O1 - C2	1.380	1.384	C9 - O1	1.397	1.350
C2 - C3	1.456	1.450	O6 - C1'	1.427	1.394
C2 - O2	1.196	1.198	C1' - C2'	1.511	1.519
C3 - C4	1.336	1.345	C2' - C3'	1.537	1.514
C4 - C10	1.442	1.429	C2' - O2'	1.404	1.409
C5 - C10	1.400	1.399	C3' - C4'	1.524	1.516
C5 - C6	1.355	1.375	C3' - O3'	1.428	1.409
C6 - C7	1.390	1.407	C4' - C5'	1.533	1.522
C6 - O6	1.408	1.372	C4' - O4'	1.460	1.406
C7 - C8	1.407	1.386	C5' - O5'	1.448	1.422
C7 - O7	1.367	1.344	C5' - C6'	1.474	1.512
C8 - C9	1.386	1.385	C6' - O6'	1.430	1.405
C9 - C10	1.385	1.397	O5' - C1'	1.409	1.399

Tabelle 5.17: Vergleich der Bindungswinkel der Kristallstruktur mit denen der optimierten Struktur des Grundzustands im Vakuum.

Winkel	X-Ray [°]	Opt [°]	Winkel	X-Ray [°]	Opt [°]
O1 - C2 - O2	116.7	117.6	C8 - C9 - O1	115.5	117.3
O1 - C2 - C3	116.0	116.1	C8 - C9 - C10	123.2	121.2
O2 - C2 - C3	127.3	126.3	C9 - C10 - C5	118.0	118.2
C2 - C3 - C4	122.1	121.5	C6 - O6 - C1'	113.7	116.7
C3 - C4 - C10	121.1	120.6	C1' - C2' - C3'	108.6	108.9
C4 - C10 - C5	124.7	124.4	C1' - C2' - O2'	111.8	112.2
C4 - C10 - C9	117.2	117.4	O2' - C2' - C3'	107.7	107.4
C10 - C9 - O1	121.3	121.5	C2' - C3' - C4'	108.9	110.8
C9 - O1 - C2	122.2	122.8	C2' - C3' - O3'	110.6	112.2
C10 - C5 - C6	120.5	121.3	O3' - C3' - C4'	110.1	107.5
C5 - C6 - O6	121.4	121.7	C3' - C4' - C5'	110.4	109.7
C5 - C6 - C7	121.0	119.7	C3' - C4' - O4'	107.4	111.2
O6 - C6 - C7	117.4	118.5	O4' - C4' - C5'	109.1	108.5
C6 - C7 - O7	117.6	117.6	C4' - C5' - C6'	113.8	113.0
C6 - C7 - C8	120.4	119.8	C4' - C5' - O5'	109.0	109.5
O7 - C7 - C8	121.9	122.7	C5' - O5' - C1'	110.8	112.8
C7 - C8 - C9	116.9	119.8	C5' - C6' - O6'	109.6	111.8

5.6.2 Anregungen und Übergänge

In diesem Abschnitt wird der Einfluss des Glucoseresests auf das Absorptionsverhalten untersucht.

Abbildung 5.39 zeigt das Absorptionsspektrum des Esculetins und des Esculins im Vakuum und in Wasser (berechnet mit PCM). Das Spektrum des Esculins weist im Bereich von 235 und 400 nm drei Banden auf, wobei die mittlere Bande nur schwach ausgeprägt ist. Der intensivste und hellste Übergang (S_0 nach S_1) kommt durch die HOMO→LUMO-Anregung zustande und liegt im Vakuum bei 306.5 nm. Alle Spektren sind auf deren Absorptionsmaximum normiert. Die Intensität für den intensivsten Übergang beträgt demnach 1.00. Die Anregung findet zu 97 % lokal auf dem Esculetin-Fragment statt. Die zweite schwächere Bande (S_0 nach S_2) beschreibt die Anregung vom HOMO-1 ins LUMO und vom HOMO ins LUMO+1 mit einer normierten Intensität von 0.32 und liegt bei 277 nm. Es handelt sich erneut hauptsächlich um eine lokale Anregung auf dem Esculetin-Fragment. Die letzte Bande (S_0 nach S_4) bei 241 nm mit einer normierten Intensität von 0.37 kommt ebenfalls durch die Anregung aus dem HOMO-1 ins LUMO und aus dem HOMO ins LUMO+1 zustande.

Der $n\pi^*$ -Übergang hat keine hohe Oszillatorstärke und demnach auch keine sichtbare Intensität im Absorptionsspektrum. Es handelt sich dabei um den Übergang in den dritten elektronisch angeregten Singulettzustand, ebenfalls eine lokale Anregung vom nichtbindenden Orbital der Ketogruppe des Esculetin-Fragments in das π -Gerüst des Esculetin-Fragments.

Wie auch beim Esculetin bewirkt die Berücksichtigung eines polaren Lösungsmittels eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums durch die Stabilisierung von $\pi\pi^*$ -Übergängen. Das Absorptionsmaximum gewinnt an Intensität, wodurch nach der Normierung die zweite und dritte Bande an Intensität verlieren, und liegt nun bei 309.3 nm. Aus den DFT/MRCI-Rechnungen wird deutlich, dass die $n\pi^*$ -Zustände stark destabilisiert werden.

Die Berücksichtigung expliziter Lösungsmittelmoleküle sorgt erneut für eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums.

Im Vergleich zum Esculetin ist das Absorptionsspektrum des Esculins durch die Substitution der Hydroxygruppe mit der β -D-Glucose hypsochrom verschoben.

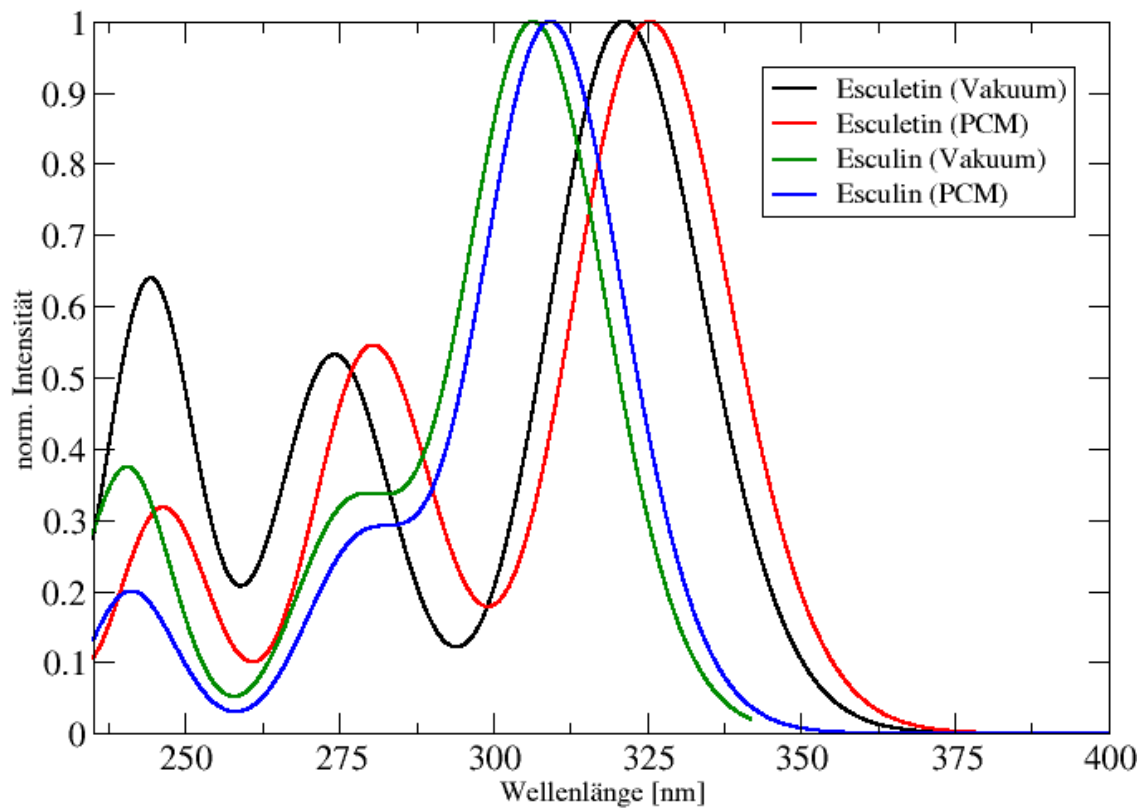


Abbildung 5.39: Absorptionsspektrum Esculetin und Esculin im Vakuum und in Wasser (PCM).

Abschließend werden die berechneten Absorptionsspektren des Esculins mit literaturbekannten Absorptionsmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln verglichen (s. Tabelle 5.18).

Am besten lassen sich die eigenen Ergebnisse mit den Werten in Phosphat-Puffer vergleichen, da das Lösungsmittel in beiden Fällen Wasser ist. Da hier eine vollständig protonierte Form berechnet wurde, ist der Vergleich mit dem niedrigsten pH-Wert sinnvoll. Das experimentelle Spektrum weist in Phosphat-Puffer bei pH = 6 ein Absorptionsmaximum bei 335 nm auf.^[4] Dieser Wert stimmt gut mit dem berechneten Wert in explizitem Lösungsmittel überein. Mit steigendem pH-Wert verschiebt sich

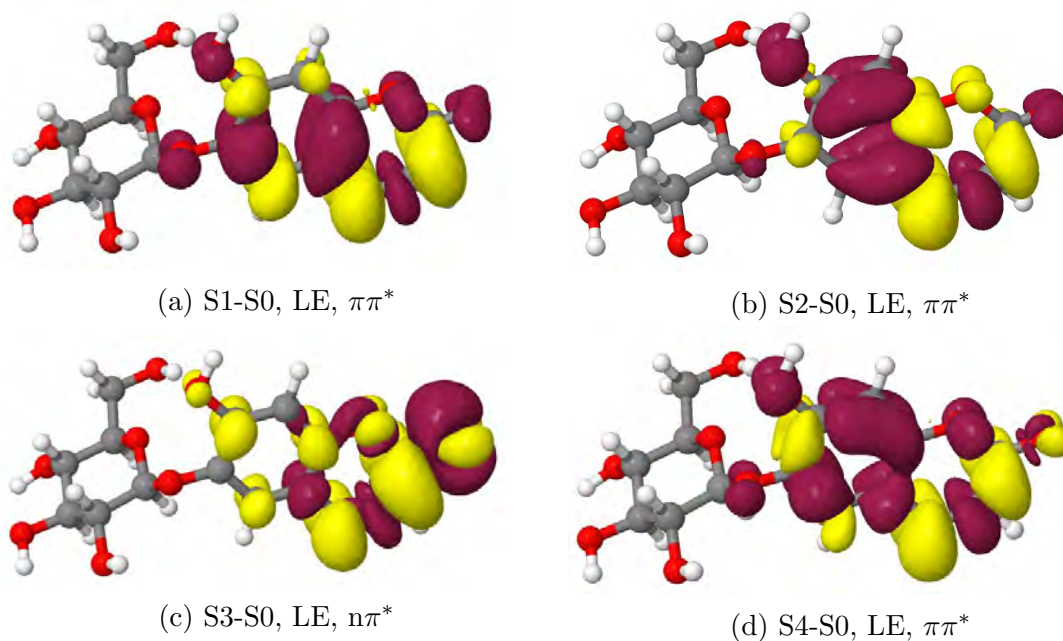


Abbildung 5.40: Differenzdichten für das Esculin im Vakuum.

wie beim Esculetin das Absorptionsmaximum in den langwelligen Bereich. Grund dafür wird ebenfalls das Entstehen einer deprotonierten Struktur sein.

Tabelle 5.18: Zusammenfassung literaturbekannter Absorptionsmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln.

	Absorptionsmaximum [nm]
Exp. in Phosphat-Puffer pH = 6 ^[4]	335 nm
Exp. in Isopropanol ^[12]	337 nm
Exp. in Phosphat-Puffer pH = 7 ^[4]	347 nm
Exp. in Phosphat-Puffer pH = 8 ^[4]	373 nm
Exp. in Ethanol ^[66]	391 nm

5.6.3 Emission

Die Berechnung von schwingungsaufgelösten Emissionsspektren war mit dem VIBES nicht möglich, da der Glucoserest über die glykosidische Bindung sehr flexibel ist. Anhand der energetischen Lage der angeregten Zustände an ihrer jeweiligen optimierten Geometrie kann abgeschätzt werden, inwiefern das Emissionsmaximum zu

dem des Esculetins verschoben sein wird. Ratenkonstanten für die strahlenden und nichtstrahlenden Übergänge wurden aus zuvor genannten Gründen nicht bestimmt.

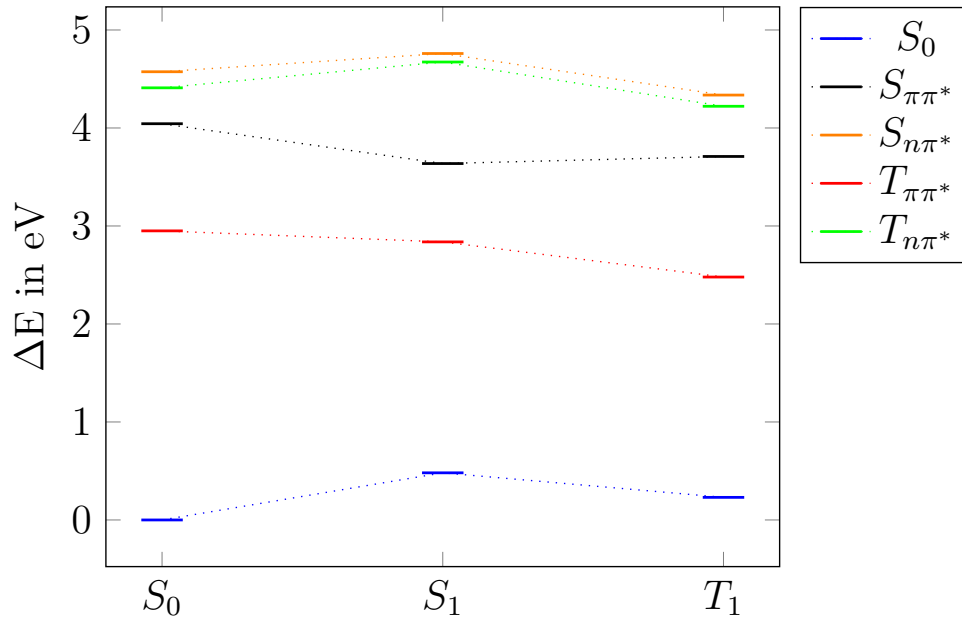


Abbildung 5.41: DFT/MRCI-Energien an der S_0 -Geometrie und an den Geometrien angeregter Zustände im Vakuum. Alle Energien sind relativ zum S_0 -Minimum angegeben.

In Abbildung 5.41 sind die adiabatischen Energiedifferenzen der ersten angeregten Singulett- und Triplettzustände in $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Symmetrie an der Grundzustandsgeometrie, an der S_1 - und an der T_1 -Geometrie dargestellt. Der S_1 -Zustand liegt bei einer adiabatischen Energie von 3.6370 eV ($= 29335 \text{ cm}^{-1}$). Mit Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie (S_0 : 0.310785 Hartree, S_1 : 0.306669 Hartree) wird die adiabatische Energiedifferenz um etwa 900 cm^{-1} kleiner und entspricht einer Emissionswellenlänge der Fluoreszenz von 352 nm. Der T_1 -Zustand liegt bei einer adiabatischen Energie von 2.4789 eV ($= 19994 \text{ cm}^{-1}$). Mit Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie (S_0 : 0.310785 Hartree, T_1 : 0.307144 Hartree) wird die adiabatische Energiedifferenz um etwa 800 cm^{-1} kleiner und entspricht einer Emissionswellenlänge der Phosphoreszenz von 521 nm. Wenn näherungsweise die durch ein polares implizit berücksichtigtes Lösungsmittel verursachten energetischen Verschiebungen an der Grundzustandsgeometrie auf die adiabatischen Energien am jeweils optimierten Zustand gerechnet werden, verschiebt sich das Emissionsmaximum

der Fluoreszenz zu 355 nm und das der Phosphoreszenz zu 522 nm. Mit explizitem Lösungsmittel verschieben sich diese weiter bathochrom.

Während die Phosphoreszenz gut mit den experimentellen Werten übereinstimmt, ist die berechnete Fluoreszenz deutlich hypsochrom verschoben (vgl. Tabelle 5.19). Durch die hohe Flexibilität des Esculetinrests wird es auf der Potentialhyperfläche viele lokale Minima geben. Es ist also möglich, dass ein anderes Minimum energetisch niedriger als das optimierte liegt und mit der experimentell bestimmten Fluoreszenz besser übereinstimmt. Dazu könnte der Diederwinkel, an dem die glykosidische Bindung beteiligt ist, schrittweise verändert werden, um alle Minima zu finden. Obwohl das auch für die Tripletgeometrie gilt, wurde ein passendes Minimum gefunden, welches mit den experimentellen Werten gut übereinstimmt.

Grundsätzlich ist die Fluoreszenz im Vergleich zum Esculetin hypsochrom verschoben. Die Phosphoreszenz verschiebt sich dagegen kaum.

Abschließend ist zu sagen, dass der Substitutionseffekt einen großen Einfluss auf die Absorption und die Emission des Esculetins hat.

Tabelle 5.19: Zusammenfassung literaturbekannter Emissionsmaxima (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) in verschiedenen Lösungsmitteln.

	Fluoreszenz	Phosphoreszenz
Lit. Esculin Weinsäure-Kristall ^[4]	410 nm	500 nm
Lit. Esculin kristallin ^[4]	421 nm	-
Lit. Esculin in WS-Schmelze ^[4]	421 nm	513 nm
Lit. Esculin in Glucose ^[11]	440 nm	550 nm
Lit. Esculin in Gelatine ^[4]	444 nm	528 nm
Lit. Esculin in Wasser ^[4]	455-460 nm	-
Lit. Esculin in Ethanol ^[66]	458 nm	

5.7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Umgebungseinfluss auf die Lumineszenzeigenschaften des Esculetins untersucht. Dazu wurden drei Konformere im Vakuum optimiert, die sich in der Ausrichtung ihrer Hydroxygruppen bezüglich der Ketogruppe unterscheiden. Zwei Konformere haben sich durch Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen als energetisch günstig erwiesen, von welchen das Konformer mit Ausrichtung zur Ketogruppe hin (Konformer 3) energetisch das wahrscheinlichste ist.

In polar-protischen Lösungsmitteln werden die Wasserstoffbrückenbindungen intermolekular mit den Lösungsmittelmolekülen ausgebildet, wodurch alle Konformere gleich wahrscheinlich sind.

Der Lösungsmiteleinfluss wurde am Beispiel von Wasser als polares Lösungsmittel implizit (COSMO bzw. PCM) und als polar-protisches Lösungsmittel mit expliziten Wassermolekülen (MM) untersucht. Die Berechnungen führten zu folgenden Erkenntnissen: Die Berücksichtigung eines Lösungsmittels hat unabhängig vom verwendeten Modell einen großen Effekt auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften des Esculetins. Je polarer das Lösungsmittel, desto eher werden $\pi\pi^*$ -Zustände energetisch abgesenkt und gleichzeitig $n\pi^*$ -Zustände energetisch angehoben. Dabei ist die Destabilisierung der $n\pi^*$ -Zustände vom Betrag deutlich größer als die Stabilisierung der $\pi\pi^*$ -Zustände. Zusätzlich hängt die Stärke der energetischen Verschiebung stark vom verwendeten Lösungsmittelmodell (implizit/explicit) ab. Bei Verwendung von expliziten Solvensmolekülen ist der Einfluss durch die stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen auf die energetische Lage der angeregten Zustände größer.

Aus den berechneten Emissionsspektren in Wasser als polar-protisches Lösungsmittel lässt sich schließen, dass die Effekte in der Weinsäure mit ihren vielen ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen gut beschrieben wird.

Die Berechnung von Ratenkonstanten für strahlende und nichtstrahlende Prozesse lässt einen Mechanismus nach Anregung des Moleküls vermuten.

Unabhängig vom gewählten Lösungsmittel wird in den ersten angeregten Singulettzustand mit $\pi\pi^*$ -Symmetrie angeregt. Diese Annahme kann mit der in Experimenten verwendeten Anregungswellenlänge bestätigt werden. Die Fluoreszenz aus diesem Zustand in den Singulett-Grundzustand läuft ebenfalls unabhängig vom Lösungsmittel mit einer Ratenkonstante von etwa 10^8 s^{-1} ab. Das entspricht einer Fluoreszenzlebensdauer im ns-Bereich. Mit der Fluoreszenz konkurrieren nichtstrahlende Übergänge

wie die interne Konversion (IC) in den Grundzustand oder das Intersystem Crossing (ISC) in einen elektronisch angeregten Triplettzustand. Die Rate für das ISC in den ersten angeregten Triplettzustand mit $\pi\pi^*$ -Symmetrie liegt im Vakuum in der gleichen Größenordnung, obwohl zu erwarten wäre, dass das ISC nach El-Sayed langsam ist. Ausschlaggebend ist die verschiedene Geometrie der beiden angeregten Zustände: Während der erste angeregte Triplettzustand in $\pi\pi^*$ -Symmetrie planar ist, ist der erste angeregte Singulettzustand in $\pi\pi^*$ -Symmetrie nicht planar. Seine Wellenfunktion enthält aus diesem Grund neben $\pi\pi^*$ -Anregungen auch $n\pi^*$ - bzw. $\sigma\pi^*$ - und $\pi\sigma^*$ -Anteile. In polaren Lösungsmitteln ist das ISC relativ zur Fluoreszenz eher langsam und erfolgt wahrscheinlich eher in den zweiten angeregten Triplettzustand. Beim ISC zwischen Zuständen mit gleichem Anregungscharakter, insbesondere bei aromatischen Ketonen, sollte jenseits der Condon-Näherung auch die spin-vibronische Kopplung berücksichtigt werden. Im Xanthon ($S_2(\pi\pi^*) \rightarrow T_2(\pi\pi^*)$) und im Thioxanthon ($S_2(\pi\pi^*) \rightarrow T_1(\pi\pi^*)$) ist die direkte Spin-Bahn-Kopplung sehr klein und die Energiedifferenz relativ groß. Dennoch beträgt die ISC-Ratenkonstante etwa 10^{10} s^{-1} . Daraus lässt sich schließen, dass die große Ratenkonstante lediglich aus der spin-vibronischen Kopplung zustande kommt. Bei einigen anderen aromatischen Ketonen (z.B. Benzophenon) ist eine Zunahme der ISC-Ratenkonstante zu erkennen. Für die in dieser Arbeit berechneten ISC-Ratenkonstanten kann daher auch davon ausgegangen werden, dass mit Berücksichtigung spin-vibronischer Kopplungen eine Beschleunigung des ISC's zu sehen wäre.

Im Vakuum ist ein schneller ISC-Übergang vom ersten angeregten $S_{\pi\pi^*}$ -Zustand in den ersten angeregten $T_{n\pi^*}$ -Zustand möglich, da die adiabatische Energiedifferenz lediglich 330 cm^{-1} (mit Nullpunktsschwingungskorrektur 555 cm^{-1}) beträgt. In polaren Lösungsmitteln kommt dieser Übergang jedoch nicht mehr in Frage, da die $n\pi^*$ -Zustände energetisch stark destabilisiert werden.

Während die Rückreaktion (rISC) aus dem $T_{\pi\pi^*}$ -Zustand durch die große adiabatische Energiedifferenz zwischen $T_{\pi\pi^*}$ - und $S_{\pi\pi^*}$ -Zustand (etwa 8600 cm^{-1}) auszuschließen ist, wird aus gleichem Grund eine umso größere rISC-Ratenkonstante vom $T_{n\pi^*}$ - in den $S_{\pi\pi^*}$ -Zustand zu erwarten sein.

Neben der Fluoreszenz wird demnach mit verschieden hoher Wahrscheinlichkeit auch der erste angeregte Triplettzustand in $\pi\pi^*$ -Symmetrie populierte. In polaren Solventien erfolgt dies über Umwege durch ISC in den T_2 und anschließender IC in den T_1 . Dieser Zustand kann über die Phosphoreszenz sowie durch einen strahlungslosen

Übergang in den elektronischen Grundzustand entpopuliert werden. Die Phosphoreszenz ist mit einer Lebensdauer im s-Bereich langlebig und folglich ein sehr langsamer Prozess. Die Phosphoreszenz wird nur sichtbar, wenn der nichtstrahlende Übergang in den elektronischen Grundzustand, der typischerweise schnell ist, verlangsamt wird. Durch Einbringen des Moleküls in ein rigides Medium kann die nichtstrahlende Rate so langsam werden, dass Raumtemperatur-Phosphoreszenz beobachtet werden kann. Aus den gewonnenen Erkenntnissen kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass der Temperatureffekt für die Phosphoreszenz in erstarrter Weinsäure-Schmelze auf das $T_{\pi\pi^*} - S_{\pi\pi^*}$ rISC zurückzuführen ist.^[4] Es muss sich um die Verlangsamung des $T_{\pi\pi^*} - S_0$ ISC bei niedrigen Temperaturen handeln. Mit dieser Schlussfolgerung stimmen auch die Ergebnisse des Esculins in Glucoseglas überein.^[11]

Experimentelle Ergebnisse haben gezeigt, dass die Veränderung des pH-Wertes die Absorption beeinflusst. Auf dieser Grundlage wurden deprotonierte Strukturen des Esculetins bezüglich der Absorption und Emission quantenchemisch untersucht. Mit steigendem pH-Wert ist eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorption und Emission zu sehen. Für die strahlenden und nichtstrahlenden Ratenkonstanten lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Das ISC aus dem $S_{\pi\pi^*}$ in den $T_{\pi\pi^*}$ wird nach den El-Sayed-Regeln sehr langsam sein. Zusätzlich ist die adiabatische Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen sehr groß ($5500 - 7500 \text{ cm}^{-1}$). Auch mit Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungskorrektur wird der energetische Abstand kaum kleiner. Die Ratenkonstante für das ISC liegt unter 1 s^{-1} , für das rISC geht diese wegen der hohen Energiedifferenz gegen Null. Die Fluoreszenz- und die Phosphoreszenzratenkonstante liegen im selben Bereich wie bei der protonierten Form. Je weiter deprotoniert wird, desto niedriger befinden sich die ersten angeregten Zustände energetisch zum Grundzustand. Das bedeutet, dass das Übergangsdipolmoment zunehmen muss, damit die Ratenkonstante in der gleichen Größenordnung bleiben kann.

Folgende Trends sind zu erkennen: In unpolaren Lösungsmitteln bzw. im Vakuum wird die ISC-Rate aus dem ersten $S_{\pi\pi^*}$ in den ersten $T_{\pi\pi^*}$ von vollständig protoniert zu doppelt deprotoniert deutlich langsamer (Konf3 > 7OH-depr >> 6OH-depr > Beide-depr). Bei der vollständig protonierten Form und der am O7 deprotonierten Form ist der $S_{\pi\pi^*}$ nicht planar, wodurch die Rate trotz der hohen adiabatischen Energiedifferenz groß ist. Die rISC-Rate ist in allen Fällen nahe Null. Die Fluoreszenz befindet sich in der gleichen Größenordnung, wird jedoch tendenziell langlebiger, je weiter deproto-

niert wird. Für die Phosphoreszenzratenkonstante und -lebensdauer gilt das Gleiche. In polaren Lösungsmitteln sind die erwähnten Strukturen planar, wodurch nach den Regeln von El-Sayed die Ratenkonstante für das ISC in Condon-Näherung gering ist. Unabhängig vom Protonierungszustand sind ISC und rISC nicht schnell genug, um in Konkurrenz zur Fluoreszenz stehen zu können. Für die Fluoreszenz ist kein klarer Trend zu erkennen. Die Lebensdauer ist aber in allen Fällen kürzer als im Vakuum, ebenso für die Phosphoreszenz.

Aus Kristallstrukturdaten des Esculins konnte die Bildung eines Esculetin-Dimers vermutet werden. Es wurde gezeigt, dass die Dimerisierung im Vakuum weniger, jedoch in polaren Lösungsmitteln einen großen Einfluss hat. Die Analyse der angeregten Zustände brachte interessante Erkenntnisse über den Charakter der Anregung. Gegen die anfängliche Vermutung war der Charge-Transfer-Anteil nach Dimerisierung vergleichsweise gering. Dennoch reichte der Effekt aus, um die Existenz des Dimers durch Verbesserung der berechneten Daten im Vergleich zum Experiment zu vermuten.

Abschließend wurde eine Hydroxygruppe des Esculetins durch eine β -D-Glucose ersetzt. Das daraus resultierende Esculin wurde als Substitutionseffekt auf das Esculetin untersucht. Der Glucoserest sorgt für eine hypsochrome Verschiebung der Absorption und für veränderte Emissionseigenschaften. Dafür ist hauptsächlich das Esculetin-Gerüst verantwortlich.

Grundsätzlich sind die berechneten und experimentellen Ergebnisse unter Berücksichtigung der möglichen Abweichung durch die Methode in guter Übereinstimmung. Die Verwendung impliziter Solvensmodelle ist vorteilhaft, da die Berechnungen schneller sind und kein Sampling wegen der Lösungsmittelmoleküle nötig ist. Letzteres ist gleichzeitig Nachteil expliziter Solvatisierungen. Allerdings werden mit expliziten Lösungsmittelmolekülen die Wechselwirkungen zwischen Molekül und Solvens, auch wenn mit deutlich größerem Rechenaufwand, exakt beschrieben. Wenn der Einfluss bspw. von Wasserstoffbrückenbindungen gering ist, kann aufgrund des Kosten-Nutzen-Vergleichs auf die implizite Solvatisierung zurückgegriffen werden. Bei großen Effekten ist die Berücksichtigung nicht vernachlässigbar.

5.8 Ausblick

In unpolaren Lösungsmitteln könnte es bei der protonierten Form des Esculetins zu einer schnellen $S_{\pi\pi^*} - T_{n\pi^*}$ ISC/rISC kommen. Falls Esculetin in Lösungsmitteln wie Cyclohexan gelöst werden kann, wäre das für weitere Untersuchungen spannend.

Zur besseren Vergleichbarkeit der eigenen Ergebnisse für die deprotonierten Strukturen wären Emissionsspektren bei verschiedenen pH-Werten hilfreich. Daraus lässt sich dann vermuten, welcher Protonierungszustand bei welchem pH-Wert hauptsächlich vorliegt.

Die Beschreibung der Dimer-Emission scheiterte an den verschiedenen Geometrien der optimierten Strukturen. Um das Vorliegen dieses Dimers in einem rigiden Medium realistischer darzustellen, kann möglicherweise eine MM-Umgebung helfen, damit das Dimer in einer parallelen Anordnung bleibt.

Geometrieoptimierungen des Esculins brachten durch den flexiblen Glucoserest Probleme mit sich. Die Potentialhyperfläche weist vermutlich viele lokale Minima auf. Für die Optimierung eines Minimums, dessen Ergebnisse besser zu denen experimenteller Studien passt, könnte ein Scan um die glykosidische Bindung durchgeführt werden. Der geeignete Wert für den Diederwinkel kann anschließend in der Optimierung festgehalten werden.

Zum Vergleich, ob die explizite Wasserumgebung die Situation in der erstarrten Weinsäure-Schmelze oder im Weinsäure-Kristall gut beschreibt, könnte eine MM-Umgebung mit Weinsäure-Molekülen erstellt werden.

Bezüglich der didaktischen Aufbereitung von Experimenten mit Esculetin und Esculin könnte die theoretische Behandlung der Thematik ebenfalls didaktisch aufbereitet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Robert Ebermann; Ibrahim Elmadfa. *Lehrbuch Lebensmittelchemie und Ernährung*. Springer-Verlag KG, 2010. Zweite, korrigierte und erweiterte Auflage.
- [2] P. Kraus. „Über ein neues Schwarz und ein neues Weiß“. *Melliand Textilberichte* 10:468–469, 1929.
- [3] Martin G. Peter. 6,7-Dihydroxycoumarine. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-04-01560>. eingesehen am 10.07.2020.
- [4] Nico Meuter. *Photolumineszenz und Photochromie in Lösungen und in Feststoffmatrices–Interaktionsbox Photo-Mol*. PhD thesis, Universität Wuppertal, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, 2019.
- [5] Manuel E. Medina and Annia Galano and Juan Raúl Alvarez-Idaboy. Theoretical study on the peroxy radicals scavenging activity of esculetin and its regeneration in aqueous solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(3):1197–1207, 2014.
- [6] K Ueno and N Saito. Esculetin; 6, 7-dihydroxycoumarin. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 33(1):283–285, 1977.
- [7] Ueno, Katsuhiko and Shiraki, Masaru and Sato, Mitsuhiko and Saito, Norio. The crystal and molecular structures of esculetin 6-glucoside and 7-glucoside. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58(1):230–235, 1985.
- [8] Annaïg Le Person and Aurélien Moncomble and Jean-Paul Cornard. The Complexation of Al(III), Pb(II), and Cu(II) Metal Ions by Esculetin: A Spectroscopic and Theoretical Approach. *J. Phys. Chem. A*, 118(14):2646–2655, 2014.

LITERATURVERZEICHNIS

- [9] Abu-Eittah, Rafie H and El-Tawil, Bahgat Ali H. The electronic absorption spectra of some coumarins. A molecular orbital treatment. *Can. J. Chem.*, 63(6):1173–1179, 1985.
- [10] Crosby, Donald G and Berthold, Robert V. Fluorescence spectra of some simple coumarins. *Anal. Biochem.*, 4(5):349–357, 1962.
- [11] Lim, Edward C. *Rate constants for the Jablonski model of esculin in glucose glass*. PhD thesis, Oklahoma State University, 1959.
- [12] Hoffmann, Heiko and Tausch, Michael W. Experimente und didaktische Materialien als Ergänzung zum Artikel: Modellreaktionen mit Sonnenlicht oder Taschenlampe. *Nachr. Chem.*, 64(11):1090–1093, 2016.
- [13] Edberg, Stephen C and Gam, KALMAN and Bottenbley, CECIL J and Singer, JM. Rapid spot test for the determination of esculin hydrolysis. *J. Clin. Microbiol.*, 4(2):180–184, 1976.
- [14] Zhang, Lan and Tong, Ping and Chen, Guonan. Determination of the hydrolysis rate constants and activation energy of aesculin with capillary electrophoresis end-column amperometric detection. *J. Chromatogr. A*, 1098(1-2):194–198, 2005.
- [15] Werner Kutzelnigg. *Einführung in die Theoretische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, dec 2001.
- [16] Levine, Ira. *Quantum chemistry*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J, 1991.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, nov 1964.
- [18] Reinhold, Joachim. *Quantentheorie der Moleküle*. Vieweg+Teubner Verlag, 2015.
- [19] John A. Pople and Peter M.W. Gill and Benny G. Johnson. Kohn—Sham density-functional theory within a finite basis set. *Chem. Phys. Lett.*, 199(6):557–560, nov 1992.

- [20] Narbe Mardirossian and Martin Head-Gordon. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Mol. Phys.*, 115(19):2315–2372, jun 2017.
- [21] John P. Perdew and Kieron Burke and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, oct 1996.
- [22] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 110(13):6158–6170, apr 1999.
- [23] Axel D. Becke. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98(2):1372–1377, jan 1993.
- [24] Stefan Grimme and Mirko Waletzke. A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *J. Chem. Phys.*, 111(13):5645–5655, oct 1999.
- [25] Erich Runge and E. K. U. Gross. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52(12):997–1000, mar 1984.
- [26] Miguel A. L. Marques, Eberhard K. U. Gross. *A Primer in Density Functional Theory*, volume p.144-184. Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [27] Andreas Dreuw and Martin Head-Gordon. Failure of Time-Dependent Density Functional Theory for Long-Range Charge-Transfer Excited States: The Zincbacteriochlorin-Bacteriochlorin and Bacteriochlorophyll-Spheroidene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(12):4007–4016, mar 2004.
- [28] So Hirata and Martin Head-Gordon. Time-dependent density functional theory within the Tamm–Dancoff approximation. *Chem. Phys. Lett.*, 314(3-4):291–299, dec 1999.
- [29] Neil S. Ostlund, Attila Szabo. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications Inc., 1996.
- [30] Kleinschmidt, Martin. *Konfigurationswechselwirkung und Spin-Bahn-Kopplung: Neue Methoden zur Behandlung großer Moleküle*. PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2006.

- [31] Adrian Heil. *Development and Implementation of New DFT/MRCI Hamiltonians for Odd and Even Numbers of Electrons*. PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2019.
- [32] Igor Lyskov and Martin Kleinschmidt and Christel M. Marian. Redesign of the DFT/MRCI Hamiltonian. *J. Chem. Phys.*, 144(3):034104, jan 2016.
- [33] Christel M. Marian and Adrian Heil and Martin Kleinschmidt. The DFT/MRCI method. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 9(2), oct 2018.
- [34] Stefan Knecht. Trendbericht Theoretische Chemie: Relativistische Quantenchemie. *Nachr. Chem.*, 67(11):57–61, nov 2019.
- [35] Christel M. Marian. Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules. *WIREs Comput Mol Sci*, 2(2):187–203, jul 2011.
- [36] Jelena Föllner. *Quantum Chemical Investigation of Coinage Metal Complexes with Regard to their Application in OLEDs*. PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2018.
- [37] W. Pauli. Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons. *Z. Phys.*, 43(9-10):601–623, sep 1927.
- [38] Martin Kleinschmidt and Jörg Tatchen and Christel M. Marian. Spin-orbit coupling of DFT/MRCI wavefunctions: Method, test calculations, and application to thiophene. *J. Comput. Chem.*, 23(8):824–833, apr 2002.
- [39] Mihajlo Etinski and Jörg Tatchen and Christel M. Marian. Thermal and solvent effects on the triplet formation in cinnoline. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(10):4740, 2014.
- [40] Duschinsky, F. The importance of the electron spectrum in multi atomic molecules. Concerning the Franck-Condon principle. *Acta Physicochim. URSS*, 7:551–566, 1937.
- [41] Mihajlo Etinski and Vidisha Rai-Constapel and Christel M. Marian. Time-dependent approach to spin-vibronic coupling: Implementation and assessment. *J. Chem. Phys.*, 140(11):114104, mar 2014.

- [42] Susanne Salzmann and Victor Martinez-Junza and Bjoern Zorn and Silvia E. Braslavsky and Madina Mansurova and Christel M. Marian and Wolfgang Gaertner. Photophysical Properties of Structurally and Electronically Modified Flavin Derivatives Determined by Spectroscopy and Theoretical Calculations. *J. Phys. Chem. A*, 113(33):9365–9375, aug 2009.
- [43] Gleb Baryshnikov and Boris Minaev and Hans Ågren. Theory and Calculation of the Phosphorescence Phenomenon. *Chem. Rev.*, 117(9):6500–6537, apr 2017.
- [44] Roberto Cammi and Maurizio Cossi and Benedetta Mennucci and Christian Silvio Pomelli and Jacopo Tomasi. Energy and energy derivatives for molecular solutes: Perspectives of application to hybrid quantum and molecular methods. *Int. J. Quantum Chem.*, 60(6):1165–1178, 1996.
- [45] Ansgar Schäfer and Andreas Klamt and Diana Sattel and John C. W. Lohrenz and Frank Eckert. COSMO Implementation in TURBOMOLE: Extension of an efficient quantum chemical code towards liquid systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2(10):2187–2193, 2000.
- [46] A. Klamt and G. Schüürmann. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (5):799–805, 1993.
- [47] Maurizio Cossi and Vincenzo Barone. Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions. *J. Chem. Phys.*, 115(10):4708–4717, sep 2001.
- [48] Marcus D Hanwell and Donald E Curtis and David C Lonie and Tim Vandermeersch and Eva Zurek and Geoffrey R Hutchison. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminf.*, 4(1), aug 2012.
- [49] *TURBOMOLE V7.0 2015 und V5.10 2008, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.*
- [50] *Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B.*

- G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.*
- [51] Weigend, Florian and Ahlrichs, Reinhart. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 2005.
- [52] Rappoport, Dmitrij and Furche, Filipp. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations. *J. Chem. Phys.*, 133, 2010.
- [53] Martin Kleinschmidt and Christel M. Marian and Mirko Waletzke and Stefan Grimme. Parallel multireference configuration interaction calculations on mini- β -carotenes and β -carotene. *J. Chem. Phys.*, 130(4):044708, jan 2009.
- [54] Mihajlo Etinski and Jörg Tatchen and Christel M. Marian. Time-dependent approaches for the calculation of intersystem crossing rates. *J. Chem. Phys.*, 134(15):154105, apr 2011.
- [55] *Jmol* Version 14.4.4-2016.04.14, Available from <https://sourceforge.net/projects/jmol/files/Jmol/Version%2014.4/Version%2014.4.4/>.
- [56] Martin Kleinschmidt and Christel M. Marian. Efficient generation of matrix elements for one-electron spin-orbit operators. *Chem. Phys.*, 311(1-2):71–79, apr 2005.
- [57] Martin Kleinschmidt and Jörg Tatchen and Christel M. Marian. SPOCK.CI: A multireference spin-orbit configuration interaction method for large molecules. *J. Chem. Phys.*, 124(12):124101, mar 2006.

- [58] D.A. Case, V. Babin, J.T. Berryman, R.M. Betz, Q. Cai, D.S. Cerutti, T.E. Cheatham, III, T.A. Darden, R.E. Duke, H. Gohlke, A.W. Goetz, S. Gusarov, N. Homeyer, P. Janowski, J. Kaus, I. Kolossváry, A. Kovalenko, T.S. Lee, S. LeGrand, T. Luchko, R. Luo, B. Madej, K.M. Merz, F. Paesani, D.R. Roe, A. Roitberg, C. Sagui, R. Salomon-Ferrer, G. Seabra, C.L. Simmerling, W. Smith, J. Swails, R.C. Walker, J. Wang, R.M. Wolf, X. Wu and P.A. Kollman (2014), *AMBER 14*, University of California, San Francisco.
- [59] Junmei Wang and Romain M. Wolf and James W. Caldwell and Peter A. Kollman and David A. Case. Development and testing of a general amber force field. *J. Comput. Chem.*, 25(9):1157–1174, 2004.
- [60] U. Chandra Singh and Peter A. Kollman. An approach to computing electrostatic charges for molecules. *J. Comput. Chem.*, 5(2):129–145, apr 1984.
- [61] William L. Jorgensen and Jayaraman Chandrasekhar and Jeffrey D. Madura and Roger W. Impey and Michael L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.*, 79(2):926–935, jul 1983.
- [62] F. Plasser. TheoDORE: A toolbox for a detailed and automated analysis of electronic excited state computations. *J. Chem. Phys.*, 152(8):084108, feb 2020.
- [63] Thomas J. Penfold and Etienne Gindensperger and Chantal Daniel and Christel M. Marian. Spin-Vibronic Mechanism for Intersystem Crossing. *Chem. Rev.*, 118(15):6975–7025, mar 2018.
- [64] Benjamin Lasorne and Joaquim Jornet-Somoza and Hans-Dieter Meyer and David Lauvergnat and Michael A. Robb and Fabien Gatti. Vertical transition energies vs. absorption maxima: Illustration with the UV absorption spectrum of ethylene. *Spectrochim. Acta, Part A*, 119:52–58, feb 2014.
- [65] Jacquemin, Denis and Perpète, Eric A and Scalmani, Giovanni and Frisch, Michael J and Assfeld, Xavier and Ciofini, Ilaria and Adamo, Carlo. Time-dependent density functional theory investigation of the absorption, fluorescence, and phosphorescence spectra of solvated coumarins. *J. Chem. Phys.*, 125(16):164324, 2006.

LITERATURVERZEICHNIS

- [66] Georgievskii, VP and Rybachenko, AI. Spectral-luminescent properties of natural coumarin derivatives and their use for group identification. *Chem. Nat. Compd.*, 21(6):725–728, 1985.
- [67] Seiji Tsuzuki and Kazumasa Honda and Tadafumi Uchamaru and Masuhiro Mikami and Kazutoshi Tanabe. Origin of Attraction and Directionality of the π - π Interaction: Model Chemistry Calculations of Benzene Dimer Interaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(1):104–112, jan 2002.

A Anhang

A.1 Stand der Forschung

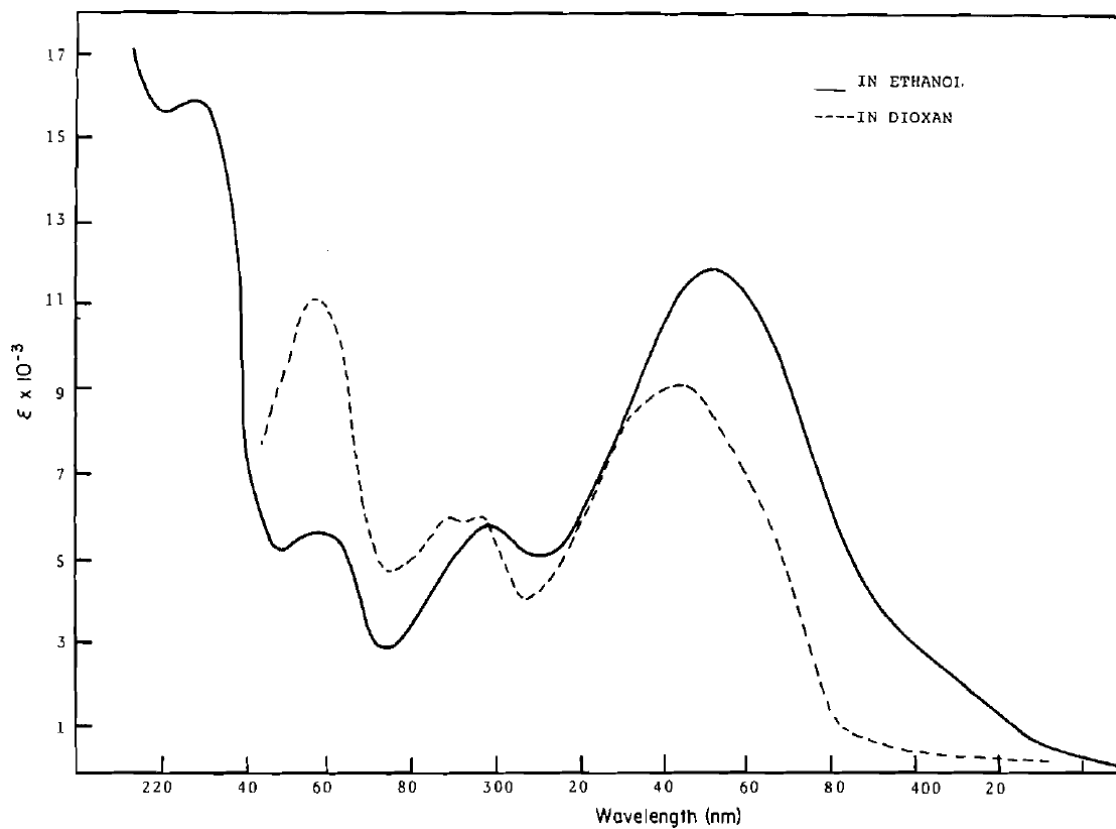


Abbildung A.1: Experimentelles Absorptionsspektrum von Esculetin in Ethanol und Dioxan.^[9]

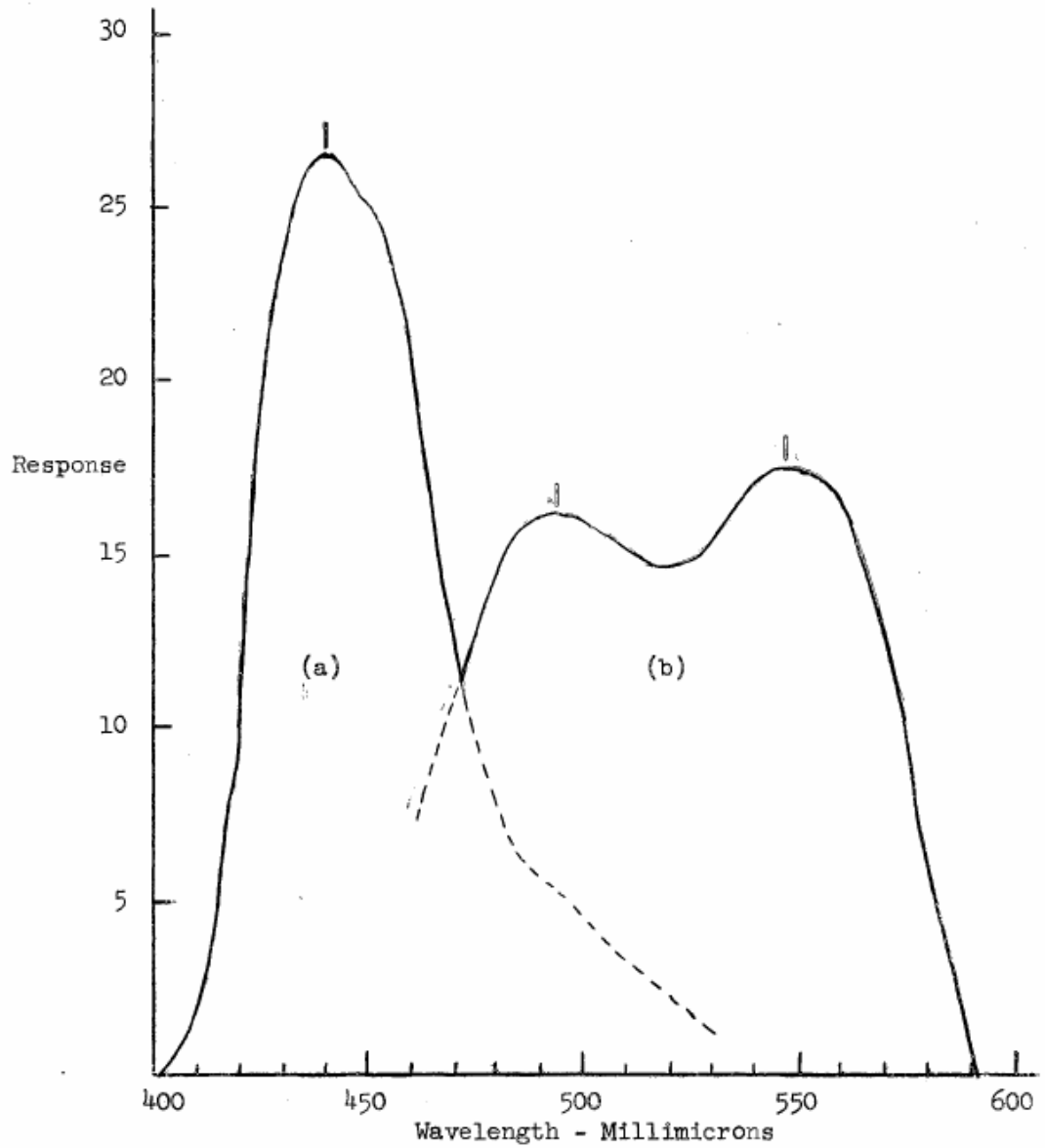


Abbildung A.2: Emissionsspektrum (Fluoreszenz (a) und Phosphoreszenz (b)) des Esculins in Glucoseglas bei Raumtemperatur.^[11]

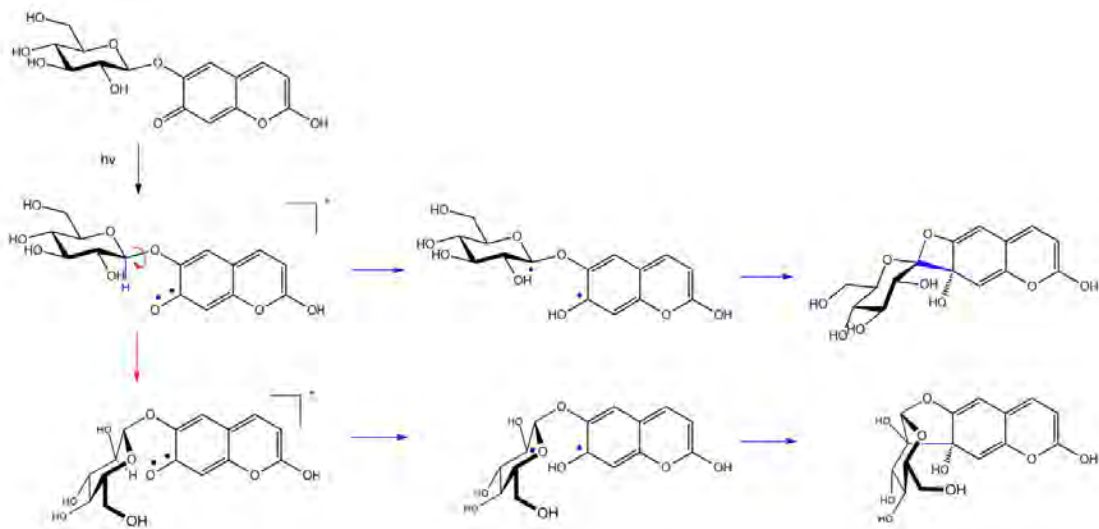


Abbildung A.3: Denkbare mechanistische Schritte einer intramolekularen Pinakolisierung von Esculin.^[12]

A.2 Geometrien

A.2.1 Optimierte Grundzustandsgeometrien im Vakuum

Tabelle A.1: Optimierte Grundzustandsgeometrie des Esculetins (Konformer 3).

Atom	x	y	z
O1	1.877640	-1.081668	0.000000
C2	2.991246	-0.265836	0.000000
O2	4.069104	-0.792151	0.000000
C3	2.734918	1.161011	0.000000
H3	3.610227	1.794682	0.000000
C4	1.482329	1.651366	0.000000
H4	1.311181	2.722733	0.000000
C5	-0.977039	1.210183	0.000000
H5	-1.201944	2.269761	0.000000
C6	-2.013177	0.307583	0.000000
O6	-3.295849	0.734797	0.000000
H6	-3.873182	-0.034787	0.000000
C7	-1.723144	-1.067217	0.000000
O7	-2.808770	-1.882033	0.000000
H7	-2.540291	-2.802677	0.000000
C8	-0.420271	-1.521465	0.000000
H8	-0.191166	-2.580727	0.000000
C9	0.614734	-0.597164	0.000000
C10	0.353456	0.773607	0.000000

Tabelle A.2: Optimierte Grundzustandsgeometrie des Esculetins (Konformer 3) mit 6 H₂O.

Atom	x	y	z
O1	27.000500	12.485312	29.710968
C2	28.279109	12.888629	29.545202
O2	28.839427	13.343135	30.536948
C3	28.862021	12.752603	28.244772
H3	29.885578	13.079093	28.131380
C4	28.144060	12.235551	27.222023
H4	28.588304	12.133493	26.238551
C5	25.989797	11.269128	26.414501
H5	26.387626	11.137673	25.415761
C6	24.695063	10.883988	26.673985
O6	23.962061	10.363652	25.670265
H6	23.079038	9.994713	25.923964
C7	24.172897	11.053916	27.977450
O7	22.900892	10.679497	28.181580
H7	22.667457	10.684328	29.144685
C8	24.961892	11.588552	28.983059
H8	24.567175	11.720478	29.981689
C9	26.260716	11.962468	28.695899
C10	26.798960	11.817952	27.417378
O	27.492105	13.503922	33.004138
H	28.152229	13.813876	33.626146
H	27.958556	13.446265	32.153161
O	31.493606	14.216340	30.393804
H	30.560895	13.945883	30.441707
H	31.468885	15.150620	30.181153
O	23.867912	11.825527	23.244029
H	23.908877	11.290558	24.051625
H	24.352923	11.319586	22.590037
O	21.527741	9.337797	25.706357
H	21.370028	8.566188	26.254392
H	20.976219	10.049377	26.088716
O	20.448668	11.506932	26.969327
H	21.299085	11.548594	27.429049
H	20.391614	12.315134	26.454780
O	22.088686	10.606733	30.688048
H	22.569254	10.050185	31.306169
H	21.946207	11.439363	31.145404

Tabelle A.3: Optimierte Grundzustandsgeometrie des am O6 einfach deprotonierten Esculetins.

Atom	x	y	z
O1	1.453101	-1.494892	0.000000
C2	2.702014	-0.936693	0.000000
O2	3.657524	-1.689028	0.000000
C3	2.744680	0.498085	0.000000
H3	3.727232	0.949369	0.000000
C4	1.602711	1.234222	0.000000
H4	1.661972	2.319470	0.000000
C5	-0.893781	1.360502	0.000000
H5	-0.860046	2.445110	0.000000
C6	-2.122726	0.709232	0.000000
O6	-3.306285	1.198131	0.000000
C7	-2.069856	-0.743326	0.000000
O7	-3.290968	-1.278303	0.000000
H7	-3.818903	-0.419040	0.000000
C8	-0.901838	-1.469558	0.000000
H8	-0.904733	-2.552377	0.000000
C9	0.299728	-0.764960	0.000000
C10	0.320174	0.634055	0.000000

Tabelle A.4: Optimierte Grundzustandsgeometrie des am O6 einfach deprotonierten Esculetins mit 7 H₂O.

Atom	x	y	z
O1	17.156710	31.042226	28.786650
C2	16.217401	31.862863	29.297108
O2	15.056166	31.636102	28.955599
C3	16.641917	32.905212	30.174930
H3	15.877992	33.557198	30.573517
C4	17.953603	33.047077	30.485578
H4	18.270916	33.838400	31.155332
C5	20.303116	32.244219	30.223786
H5	20.662146	33.018072	30.892649
C6	21.219733	31.361554	29.673151
O6	22.513681	31.430446	29.937208
C7	20.706011	30.355359	28.797061
O7	21.515547	29.451503	28.216252
H7	22.467598	29.561996	28.450554
C8	19.354350	30.265155	28.512309
H8	18.990524	29.491642	27.848194
C9	18.480415	31.166675	29.086635
C10	18.930300	32.168597	29.946746
O	14.456275	29.283141	27.583489
H	15.205381	29.048960	27.031672
H	14.722119	30.104560	28.034329
O	12.911923	33.098029	29.949612
H	12.800065	33.867294	29.387172
H	13.675445	32.621694	29.578209
O	23.603993	33.436901	28.386726
H	23.218578	32.731923	28.944019
H	23.773995	34.163909	28.989367
O	23.367426	33.171250	31.881605
H	23.024760	32.564218	31.193216
H	23.450847	32.621286	32.663972
O	23.050383	29.871333	32.160351
H	22.815423	30.390611	31.367062
H	22.356507	29.214359	32.247687
O	24.144192	29.726320	28.764404
H	23.725062	30.437454	29.303923
H	24.453151	29.067329	29.391674
O	20.979528	28.243027	25.704761
H	21.235231	28.859888	25.015373
H	21.172701	28.701409	26.536293

Tabelle A.5: Optimierte Grundzustandsgeometrie des am O7 einfach deprotonierten Esculetins.

Atom	x	y	z
O1	1.397299	-1.581978	0.000000
C2	2.672698	-1.060495	0.000000
O2	3.592814	-1.855028	0.000000
C3	2.767846	0.365611	0.000000
H3	3.763736	0.785323	0.000000
C4	1.642238	1.139786	0.000000
H4	1.736179	2.223001	0.000000
C5	-0.850916	1.334628	0.000000
H5	-0.804659	2.418902	0.000000
C6	-2.047071	0.693624	0.000000
O6	-3.249674	1.307330	0.000000
H6	-3.843885	0.518697	0.000000
C7	-2.155765	-0.758846	0.000000
O7	-3.326433	-1.232915	0.000000
C8	-0.944826	-1.487679	0.000000
H8	-0.968789	-2.569931	0.000000
C9	0.263860	-0.822713	0.000000
C10	0.355349	0.582688	0.000000

Tabelle A.6: Optimierte Grundzustandsgeometrie des am O7 einfach deprotonierten Esculetins mit 7 H₂O.

Atom	x	y	z
O1	33.143391	28.459972	19.826852
C2	34.426714	28.411100	20.249579
O2	34.828784	27.306198	20.622590
C3	35.184302	29.615069	20.227660
H3	36.208258	29.565394	20.569048
C4	34.618691	30.771342	19.786510
H4	35.200545	31.686509	19.769659
C5	32.622206	31.953555	18.864022
H5	33.159594	32.894054	18.819498
C6	31.319088	31.896549	18.451291
O6	30.720619	33.026372	17.997827
H6	29.820683	32.862423	17.649507
C7	30.575686	30.669048	18.495974
O7	29.339726	30.653689	18.109862
C8	31.240417	29.527242	18.968419
H8	30.712649	28.582845	19.013162
C9	32.554575	29.605838	19.378261
C10	33.277998	30.803541	19.344016
O	33.212781	25.020236	20.552333
H	33.677975	24.391596	21.108593
H	33.752672	25.830413	20.579667
O	37.503100	26.689485	21.116781
H	37.692990	26.866364	22.040538
H	36.571135	26.943649	20.995124
O	31.059165	35.511293	19.313904
H	30.617518	35.465942	20.164710
H	30.914735	34.642979	18.905821
O	28.261297	33.338625	16.692198
H	28.225166	32.551810	16.111675
H	28.356916	34.097658	16.112084
O	28.533683	30.874301	15.558176
H	27.760776	30.322880	15.415564
H	28.853262	30.667152	16.465879
O	27.311049	32.224488	19.180485
H	28.040528	31.632082	18.919475
H	27.325588	32.877789	18.470858
O	27.884849	28.426348	18.716268
H	28.404908	29.231591	18.501491
H	26.982082	28.729664	18.832704

Tabelle A.7: Optimierte Grundzustandsgeometrie des am O6 und O7 doppelt deprotonierten Esculetins.

Atom	x	y	z
O1	1.211099	-1.531347	0.000000
C2	2.486440	-0.995433	0.000000
O2	3.417456	-1.811804	0.000000
C3	2.551580	0.409041	0.000000
H3	3.537332	0.857278	0.000000
C4	1.389335	1.183057	0.000000
H4	1.480454	2.268789	0.000000
C5	-1.118067	1.345023	0.000000
H5	-1.077214	2.433973	0.000000
C6	-2.389268	0.755510	0.000000
O6	-3.481240	1.395361	0.000000
C7	-2.405543	-0.766271	0.000000
O7	-3.479030	-1.402448	0.000000
C8	-1.140024	-1.449084	0.000000
H8	-1.158906	-2.535154	0.000000
C9	0.060980	-0.789111	0.000000
C10	0.114615	0.632620	0.000000

Tabelle A.8: Optimierte Grundzustandsgeometrie des am O6 und O7 doppelt deprotonierten Esculetins mit 9 H₂O.

Atom	x	y	z
O1	32.518858	40.897428	27.405417
C2	32.472242	42.016344	28.155509
O2	33.582906	42.501186	28.457755
C3	31.209205	42.520805	28.523765
H3	31.179367	43.420818	29.120943
C4	30.070032	41.867225	28.129154
H4	29.100868	42.259474	28.419115
C5	29.007376	39.958341	26.915422
H5	28.017529	40.311553	27.186046
C6	29.117104	38.809774	26.154931
O6	28.065896	38.134488	25.747636
C7	30.460481	38.350111	25.795204
O7	30.621492	37.282389	25.089312
C8	31.569815	39.092059	26.242386
H8	32.566941	38.757958	25.981792
C9	31.400843	40.227872	27.001356
C10	30.127819	40.696638	27.357861
O	35.538237	40.578898	29.124111
H	34.865689	41.216385	28.828252
H	35.567298	39.909190	28.437554
O	35.336911	43.497267	26.472098
H	34.910493	44.271318	26.097765
H	34.710186	43.159314	27.132552
O	33.839840	44.404301	30.474563
H	33.570043	45.257156	30.127522
H	33.714098	43.777129	29.739342
O	25.752372	38.558642	27.008053
H	26.615119	38.415762	26.539433
H	25.167938	37.872701	26.679314
O	27.332108	38.536741	23.235628
H	27.568928	38.431286	24.195977
H	26.381921	38.412918	23.183311
O	27.677875	35.490074	25.482340
H	27.849753	36.445912	25.669785
H	28.004392	35.422725	24.572266
O	29.060533	36.304773	23.073752
H	29.601467	36.675707	23.806989
H	28.392870	36.996051	22.928355
O	30.231893	34.951795	26.539768
H	30.510630	35.766041	26.079230
H	29.288072	34.927543	26.303896
O	33.023749	36.734120	24.017836
H	32.144883	36.955820	24.410877
H	32.864064	36.637088	23.076908

Tabelle A.9: Optimierte Grundzustandsgeometrie des Esculetin-Dimers.

Atom	x	y	z
O1	2.835704	9.871242	0.554951
C2	2.249785	8.644832	0.298736
O2	2.943314	7.787837	-0.171589
C3	0.844858	8.526704	0.633087
H3	0.391324	7.567557	0.429184
C4	0.166746	9.544904	1.190086
H4	-0.879101	9.429268	1.451898
C5	0.203493	11.867496	2.111708
H5	-0.842364	11.789901	2.388737
C6	0.906305	13.007638	2.421861
O6	0.381234	14.074281	3.071287
H6	-0.484465	13.846638	3.417784
C7	2.268069	13.080987	2.087565
O7	2.935541	14.193179	2.494688
H7	3.831023	14.169911	2.149815
C8	2.888037	12.037067	1.432216
H8	3.941244	12.079754	1.179697
C9	2.168296	10.887558	1.141680
C10	0.820462	10.782963	1.478520
O1'	0.247999	9.061615	4.884391
C2'	0.861903	7.985601	4.270331
O2'	0.196045	7.007695	4.073779
C3'	2.255371	8.160047	3.918629
H3'	2.735275	7.310477	3.454493
C4'	2.889879	9.325647	4.136333
H4'	3.927677	9.447436	3.846114
C5'	2.776930	11.694736	4.913966
H5'	3.806578	11.867308	4.623878
C6'	2.030364	12.730260	5.413845
O6'	2.499925	14.011909	5.550751
H6'	2.711890	14.354597	4.672736
C7'	0.697402	12.511492	5.798170
O7'	-0.027364	13.541692	6.266099
H7'	0.559555	14.310540	6.263516
C8'	0.118265	11.265624	5.646323
H8'	-0.913438	11.097827	5.923633
C9'	0.870759	10.243409	5.090132
C10'	2.206886	10.430869	4.727964

Tabelle A.10: Optimierte Grundzustandsgeometrie des Esculins (E6G).

Atom	x	y	z
O1	2.764550	9.773263	0.401752
C2	2.180961	8.549871	0.120867
O2	2.857451	7.723739	-0.422416
C3	0.795601	8.397434	0.520670
H3	0.345989	7.440363	0.297886
C4	0.125952	9.392560	1.129128
H4	-0.910263	9.260040	1.422216
C5	0.148137	11.724928	2.033704
H5	-0.881144	11.635442	2.362472
C6	0.823778	12.900734	2.258699
O6	0.242766	13.949679	2.925422
C7	2.169114	13.017885	1.865492
O7	2.793634	14.180371	2.122200
H7	3.704198	14.130041	1.822689
C8	2.799926	11.950892	1.245143
H8	3.836062	12.018997	0.934059
C9	2.100725	10.777685	1.012145
C10	0.765518	10.641902	1.399839
C1'	-0.780294	14.624445	2.260991
H1'	-1.486982	13.904962	1.815651
C2'	-1.490774	15.491903	3.286218
H2''	-0.743992	16.162242	3.729922
O2'	-2.138644	14.724904	4.274823
H2'	-1.468193	14.267953	4.787341
C3'	-2.551673	16.312500	2.583846
H3''	-3.310208	15.622881	2.183500
O3'	-3.158950	17.247313	3.446257
H3'	-3.511808	16.768884	4.200494
C4'	-1.955880	17.082792	1.421403
H4''	-1.242018	17.816129	1.824599
O4'	-2.956881	17.724221	0.670930
H4'	-3.515851	18.203179	1.288598
C5'	-1.202853	16.127666	0.505892
H5'	-1.914161	15.414201	0.064308
C6'	-0.463688	16.836148	-0.606580
H6''	-1.179244	17.387265	-1.215832
H6''	0.235428	17.557137	-0.161175
O6'	0.203392	15.931446	-1.450278
H6'	0.766883	15.386822	-0.895444
O5'	-0.222239	15.422874	1.257085

A.2.2 Geometrieänderungen

Tabelle A.11: Vergleich der Bindungslängen des dritten Konformers mit einer Kristallstruktur. (Anm.: Die Werte in Klammern sind nicht aussagekräftig, da in der Röntgenstrukturanalyse keine H-Atome sichtbar und diese nachträglich modelliert sind.)

Bindung	X-Ray [Å]	Konformer 3 [Å]	Differenz [Å]
O1 - C2	1.358	1.380	+0.032
C2 - C3	1.429	1.450	+0.021
C2 - O2	1.227	1.199	-0.028
C3 - C4	1.350	1.345	-0.005
C3 - H3	(0.99)	1.081	(+0.181)
C4 - C10	1.427	1.430	+0.003
C4 - H4	(0.99)	1.085	(+0.185)
C5 - C10	1.410	1.400	-0.010
C5 - C6	1.370	1.374	+0.004
C5 - H5	(1.00)	1.083	(+0.083)
C6 - C7	1.409	1.405	-0.004
C6 - O6	1.366	1.352	-0.014
O6 - H6	(0.84)	0.962	(+0.122)
C7 - C8	1.383	1.380	-0.003
C7 - O7	1.358	1.357	-0.001
O7 - H7	(0.90)	0.959	(+0.059)
C8 - C9	1.380	1.388	+0.008
C8 - H8	(0.98)	1.084	(+0.104)
C9 - C10	1.392	1.395	+0.003
C9 - O1	1.387	1.353	-0.034

Tabelle A.12: Vergleich der Bindungswinkel des dritten Konformers mit einer Kristallstruktur. (Anm.: Die Werte in Klammern sind nicht aussagekräftig, da in der Röntgenstrukturanalyse keine H-Atome sichtbar und diese nachträglich modelliert sind.)

Winkel	X-Ray [°]	Konformer 3 [°]	Differenz [°]
O1 - C2 - O2	116.4	117.7	+1.3
O1 - C2 - C3	118.3	116.0	-2.3
O2 - C2 - C3	125.4	126.2	+0.8
C2 - C3 - C4	120.7	121.6	+0.9
C2 - C3 - H3	(116)	115.7	(-0.3)
H3 - C3 - C4	(123)	122.7	(-0.3)
C3 - C4 - C10	120.7	120.8	+0.1
C3 - C4 - H4	(121)	120.5	(-0.5)
H4 - C4 - C10	(118)	118.8	(+0.8)
C4 - C10 - C5	124.2	124.0	-0.2
C4 - C10 - C9	118.0	117.1	-0.9
C10 - C9 - O1	120.2	121.8	+1.6
C9 - O1 - C2	122.0	122.8	+0.8
C10 - C5 - C6	120.5	120.8	+0.3
C10 - C5 - H5	(117)	120.2	(+3.2)
H5 - C5 - C6	(122)	119.1	(-2.9)
C5 - C6 - O6	119.6	120.5	+0.9
C5 - C6 - C7	119.8	119.1	-0.7
C6 - O6 - H6	(107)	108.5	(+1.5)
O6 - C6 - C7	120.6	120.3	-0.3
C6 - C7 - O7	115.4	115.0	-0.4
C6 - C7 - C8	120.9	121.1	+0.2
C7 - O7 - H7	(112)	110.6	(-1.4)
O7 - C7 - C8	123.7	123.9	+0.2
C7 - C8 - C9	118.6	119.0	+0.4
C7 - C8 - H8	(119)	121.4	(+2.4)
H8 - C8 - C9	(123)	119.6	(-3.4)
C8 - C9 - O1	116.8	117.2	+0.4
C8 - C9 - C10	122.8	121.0	-1.8
C9 - C10 - C5	117.8	119.0	-1.2

Tabelle A.13: Bindungslängenvergleich $S_{\pi\pi^*} - S_0$ für Konformer 3 im Vakuum.

Bindung	$S_{\pi\pi^*}$ [Å]	S_0 [Å]	Differenz [Å]
O1 - C2	1.496	1.380	+0.116
C2 - C3	1.401	1.450	-0.049
C2 - O2	1.200	1.199	+0.001
C3 - C4	1.389	1.345	+0.044
C4 - C10	1.431	1.430	+0.001
C5 - C10	1.378	1.400	-0.022
C5 - C6	1.410	1.374	+0.036
C6 - C7	1.409	1.405	+0.004
C6 - O6	1.329	1.352	-0.023
C7 - C8	1.372	1.380	-0.008
C7 - O7	1.361	1.357	+0.004
C8 - C9	1.407	1.388	+0.019
C9 - C10	1.432	1.395	+0.037
C9 - O1	1.321	1.353	-0.032

Tabelle A.14: Bindungswinkelvergleich $S_{\pi\pi^*} - S_0$ für Konformer 3 im Vakuum.

Winkel	$S_{\pi\pi^*}$ [°]	S_0 [°]	Differenz [°]
O1 - C2 - O2	112.3	117.7	-5.4
O1 - C2 - C3	115.1	116.0	-0.9
O2 - C2 - C3	132.7	126.2	+6.5
C2 - C3 - C4	123.0	121.6	+1.4
C3 - C4 - C10	118.2	120.8	-2.6
C4 - C10 - C5	125.0	124.0	+1.0
C4 - C10 - C9	118.3	117.1	+1.2
C10 - C9 - O1	121.2	121.8	-0.6
C9 - O1 - C2	118.7	122.8	-4.1
C10 - C5 - C6	121.3	120.8	+0.5
C5 - C6 - O6	118.7	120.5	-1.8
C5 - C6 - C7	121.1	119.1	+2.0
O6 - C6 - C7	120.2	120.3	-0.1
C6 - C7 - O7	115.0	115.0	± 0
C6 - C7 - C8	118.7	121.1	-2.4
O7 - C7 - C8	126.3	123.9	+2.4
C7 - C8 - C9	120.2	119.0	+1.2
C8 - C9 - O1	116.8	117.2	-0.4
C8 - C9 - C10	121.9	121.0	+0.9
C9 - C10 - C5	116.7	119.0	-2.3

Tabelle A.15: Bindungslängenvergleich $T_{\pi\pi^*} - S_0$ für Konformer 3 im Vakuum.

Bindung	$T_{\pi\pi^*}$ [Å]	S_0 [Å]	Differenz [Å]
O1 - C2	1.407	1.380	+0.027
C2 - C3	1.413	1.450	-0.037
C2 - O2	1.210	1.199	+0.011
C3 - C4	1.422	1.345	+0.077
C4 - C10	1.382	1.430	-0.048
C5 - C10	1.418	1.400	+0.018
C5 - C6	1.367	1.374	-0.007
C6 - C7	1.428	1.405	+0.023
C6 - O6	1.339	1.352	-0.013
C7 - C8	1.386	1.380	+0.006
C7 - O7	1.354	1.357	-0.003
C8 - C9	1.376	1.388	-0.012
C9 - C10	1.454	1.395	+0.059
C9 - O1	1.347	1.353	-0.006

Tabelle A.16: Bindungswinkelvergleich $T_{\pi\pi^*} - S_0$ für Konformer 3 im Vakuum.

Winkel	$T_{\pi\pi^*}$ [°]	S_0 [°]	Differenz [°]
O1 - C2 - O2	115.1	117.7	-2.6
O1 - C2 - C3	117.5	116.0	+1.5
O2 - C2 - C3	127.4	126.2	+1.2
C2 - C3 - C4	122.2	121.6	+0.6
C3 - C4 - C10	118.9	120.8	-1.9
C4 - C10 - C5	124.6	124.0	+0.6
C4 - C10 - C9	118.4	117.1	+1.3
C10 - C9 - O1	121.7	121.8	-0.1
C9 - O1 - C2	121.3	122.8	-1.5
C10 - C5 - C6	121.1	120.8	+0.3
C5 - C6 - O6	120.7	120.5	+0.2
C5 - C6 - C7	120.4	119.1	+1.3
O6 - C6 - C7	118.9	120.3	-1.4
C6 - C7 - O7	115.0	115.0	± 0
C6 - C7 - C8	120.3	121.1	-0.8
O7 - C7 - C8	124.7	123.9	+0.8
C7 - C8 - C9	119.6	119.0	+0.6
C8 - C9 - O1	116.7	117.2	-0.5
C8 - C9 - C10	121.6	121.0	+0.6
C9 - C10 - C5	117.0	119.0	-2.0

Tabelle A.17: Bindungslängenvergleich $T_{n\pi^*} - S_0$ für Konformer 3 im Vakuum.

Bindung	$T_{n\pi^*}$ [Å]	S_0 [Å]	Differenz [Å]
O1 - C2	1.337	1.380	-0.043
C2 - C3	1.361	1.450	-0.089
C2 - O2	1.318	1.199	+0.119
C3 - C4	1.401	1.345	+0.056
C4 - C10	1.416	1.430	-0.014
C5 - C10	1.405	1.400	+0.005
C5 - C6	1.379	1.374	+0.005
C6 - C7	1.397	1.405	-0.008
C6 - O6	1.353	1.352	+0.001
C7 - C8	1.387	1.380	+0.007
C7 - O7	1.364	1.357	+0.007
C8 - C9	1.377	1.388	-0.011
C9 - C10	1.403	1.395	+0.008
C9 - O1	1.384	1.353	+0.031

Tabelle A.18: Bindungswinkelvergleich $T_{n\pi^*} - S_0$ für Konformer 3 im Vakuum.

Winkel	$T_{n\pi^*}$ [°]	S_0 [°]	Differenz [°]
O1 - C2 - O2	110.7	117.7	-7.0
O1 - C2 - C3	124.4	116.0	+8.4
O2 - C2 - C3	124.8	126.2	-1.4
C2 - C3 - C4	118.8	121.6	-2.8
C3 - C4 - C10	119.0	120.8	-1.8
C4 - C10 - C5	124.8	124.0	+0.8
C4 - C10 - C9	118.4	117.1	+1.3
C10 - C9 - O1	121.2	121.8	-0.6
C9 - O1 - C2	118.2	122.8	-4.6
C10 - C5 - C6	121.4	120.8	+0.6
C5 - C6 - O6	119.9	120.5	-0.6
C5 - C6 - C7	119.9	119.1	+0.8
O6 - C6 - C7	120.2	120.3	-0.1
C6 - C7 - O7	115.8	115.0	+0.8
C6 - C7 - C8	120.2	121.1	-0.9
O7 - C7 - C8	124.0	123.9	+0.1
C7 - C8 - C9	119.0	119.0	± 0
C8 - C9 - O1	116.1	117.2	-1.1
C8 - C9 - C10	122.8	121.0	+1.8
C9 - C10 - C5	116.8	119.0	-2.2

Tabelle A.19: Bindungslängen beider Esculetin-Fragmente im Dimer (Vakuum).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
O1 - C2	1.383	O1' - C2'	1.383
C2 - C3	1.449	C2' - C3'	1.448
C2 - O2	1.199	C2' - O2'	1.199
C3 - C4	1.344	C3' - C4'	1.345
C4 - C10	1.429	C4' - C10'	1.428
C5 - C10	1.399	C5' - C10'	1.399
C5 - C6	1.375	C5' - C6'	1.371
C6 - C7	1.404	C6' - C7'	1.404
C6 - O6	1.355	C6' - O6'	1.372
C7 - C8	1.380	C7' - C8'	1.382
C7 - O7	1.360	C7' - O7'	1.344
C8 - C9	1.387	C8' - C9'	1.386
C9 - C10	1.393	C9' - C10'	1.397
C9 - O1	1.350	C9' - O1'	1.352

Tabelle A.20: Bindungswinkel beider Esculetin-Fragmente im Dimer (Vakuum).

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1 - C2 - O2	117.5	O1' - C2' - O2'	117.4
O1 - C2 - C3	116.1	O1' - C2' - C3'	116.2
O2 - C2 - C3	126.4	O2' - C2' - C3'	126.4
C2 - C3 - C4	121.5	C2' - C3' - C4'	121.3
C3 - C4 - C10	120.6	C3' - C4' - C10'	120.8
C4 - C10 - C5	124.1	C4' - C10' - C5'	124.0
C4 - C10 - C9	117.3	C4' - C10' - C9'	117.5
C10 - C9 - O1	121.8	C10' - C9' - O1'	121.2
C9 - O1 - C2	122.6	C9' - O1' - C2'	122.9
C10 - C5 - C6	121.3	C10' - C5' - C6'	120.6
C5 - C6 - O6	124.3	C5' - C6' - O6'	123.8
C5 - C6 - C7	119.0	C5' - C6' - C7'	119.9
O6 - C6 - C7	116.7	O6' - C6' - C7'	116.3
C6 - C7 - O7	116.6	C6' - C7' - O7'	119.2
C6 - C7 - C8	120.6	C6' - C7' - C8'	120.5
O7 - C7 - C8	122.7	O7' - C7' - C8'	120.2
C7 - C8 - C9	119.6	C7' - C8' - C9'	118.8
C8 - C9 - O1	117.3	C8' - C9' - O1'	117.1
C8 - C9 - C10	120.9	C8' - C9' - C10'	121.6
C9 - C10 - C5	118.5	C9' - C10' - C5'	118.5

Tabelle A.21: Bindungslängen des $S_{\pi\pi^*}$ -Zustandes vom Dimer (Vakuum).

Atome	Abstand [\AA]	Atome	Abstand [\AA]
O1 - C2	1.403	O1' - C2'	1.424
C2 - C3	1.449	C2' - C3'	1.398
C2 - O2	1.190	C2' - O2'	1.223
C3 - C4	1.346	C3' - C4'	1.401
C4 - C10	1.427	C4' - C10'	1.403
C5 - C10	1.384	C5' - C10'	1.416
C5 - C6	1.383	C5' - C6'	1.384
C6 - C7	1.451	C6' - C7'	1.379
C6 - O6	1.309	C6' - O6'	1.374
C7 - C8	1.377	C7' - C8'	1.393
C7 - O7	1.315	C7' - O7'	1.402
C8 - C9	1.383	C8' - C9'	1.374
C9 - C10	1.437	C9' - C10'	1.418
C9 - O1	1.325	C9' - O1'	1.357

Tabelle A.22: Bindungswinkel des $S_{\pi\pi^*}$ -Zustandes vom Dimer (Vakuum).

Atome	Winkel [$^\circ$]	Atome	Winkel [$^\circ$]
O1 - C2 - O2	116.4	O1' - C2' - O2'	113.4
O1 - C2 - C3	116.6	O1' - C2' - C3'	115.8
O2 - C2 - C3	127.0	O2' - C2' - C3'	130.8
C2 - C3 - C4	122.1	C2' - C3' - C4'	122.1
C3 - C4 - C10	119.6	C3' - C4' - C10'	120.3
C4 - C10 - C5	122.5	C4' - C10' - C5'	126.1
C4 - C10 - C9	118.1	C4' - C10' - C9'	117.2
C10 - C9 - O1	121.0	C10' - C9' - O1'	121.5
C9 - O1 - C2	122.6	C9' - O1' - C2'	121.6
C10 - C5 - C6	120.1	C10' - C5' - C6'	121.2
C5 - C6 - O6	127.6	C5' - C6' - O6'	124.0
C5 - C6 - C7	119.4	C5' - C6' - C7'	120.1
O6 - C6 - C7	113.0	O6' - C6' - C7'	115.9
C6 - C7 - O7	117.9	C6' - C7' - O7'	120.9
C6 - C7 - C8	121.2	C6' - C7' - C8'	120.3
O7 - C7 - C8	120.9	O7' - C7' - C8'	118.1
C7 - C8 - C9	118.2	C7' - C8' - C9'	119.6
C8 - C9 - O1	117.2	C8' - C9' - O1'	116.7
C8 - C9 - C10	121.7	C8' - C9' - C10'	121.7
C9 - C10 - C5	119.4	C9' - C10' - C5'	116.6

Tabelle A.23: Bindungslängen des $T_{\pi\pi^*}$ -Zustandes vom Dimer (Vakuum).

Atome	Abstand [\AA]	Atome	Abstand [\AA]
O1 - C2	1.407	O1' - C2'	1.384
C2 - C3	1.414	C2' - C3'	1.449
C2 - O2	1.209	C2' - O2'	1.198
C3 - C4	1.422	C3' - C4'	1.345
C4 - C10	1.378	C4' - C10'	1.426
C5 - C10	1.421	C5' - C10'	1.399
C5 - C6	1.366	C5' - C6'	1.371
C6 - C7	1.422	C6' - C7'	1.409
C6 - O6	1.345	C6' - O6'	1.370
C7 - C8	1.392	C7' - C8'	1.381
C7 - O7	1.360	C7' - O7'	1.341
C8 - C9	1.371	C8' - C9'	1.385
C9 - C10	1.449	C9' - C10'	1.401
C9 - O1	1.347	C9' - O1'	1.348

Tabelle A.24: Bindungswinkel des $T_{\pi\pi^*}$ -Zustandes vom Dimer (Vakuum).

Atome	Winkel [$^\circ$]	Atome	Winkel [$^\circ$]
O1 - C2 - O2	115.1	O1' - C2' - O2'	117.4
O1 - C2 - C3	117.3	O1' - C2' - C3'	116.2
O2 - C2 - C3	127.6	O2' - C2' - C3'	126.4
C2 - C3 - C4	122.0	C2' - C3' - C4'	121.4
C3 - C4 - C10	119.1	C3' - C4' - C10'	120.7
C4 - C10 - C5	124.8	C4' - C10' - C5'	124.0
C4 - C10 - C9	118.5	C4' - C10' - C9'	117.5
C10 - C9 - O1	121.6	C10' - C9' - O1'	121.3
C9 - O1 - C2	121.5	C9' - O1' - C2'	122.9
C10 - C5 - C6	121.6	C10' - C5' - C6'	120.5
C5 - C6 - O6	124.1	C5' - C6' - O6'	124.3
C5 - C6 - C7	120.1	C5' - C6' - C7'	119.9
O6 - C6 - C7	115.8	O6' - C6' - C7'	115.8
C6 - C7 - O7	117.0	C6' - C7' - O7'	118.9
C6 - C7 - C8	120.0	C6' - C7' - C8'	120.7
O7 - C7 - C8	122.8	O7' - C7' - C8'	120.3
C7 - C8 - C9	120.1	C7' - C8' - C9'	118.7
C8 - C9 - O1	117.0	C8' - C9' - O1'	117.1
C8 - C9 - C10	121.4	C8' - C9' - C10'	121.6
C9 - C10 - C5	116.7	C9' - C10' - C5'	118.6

A.3 Spektren

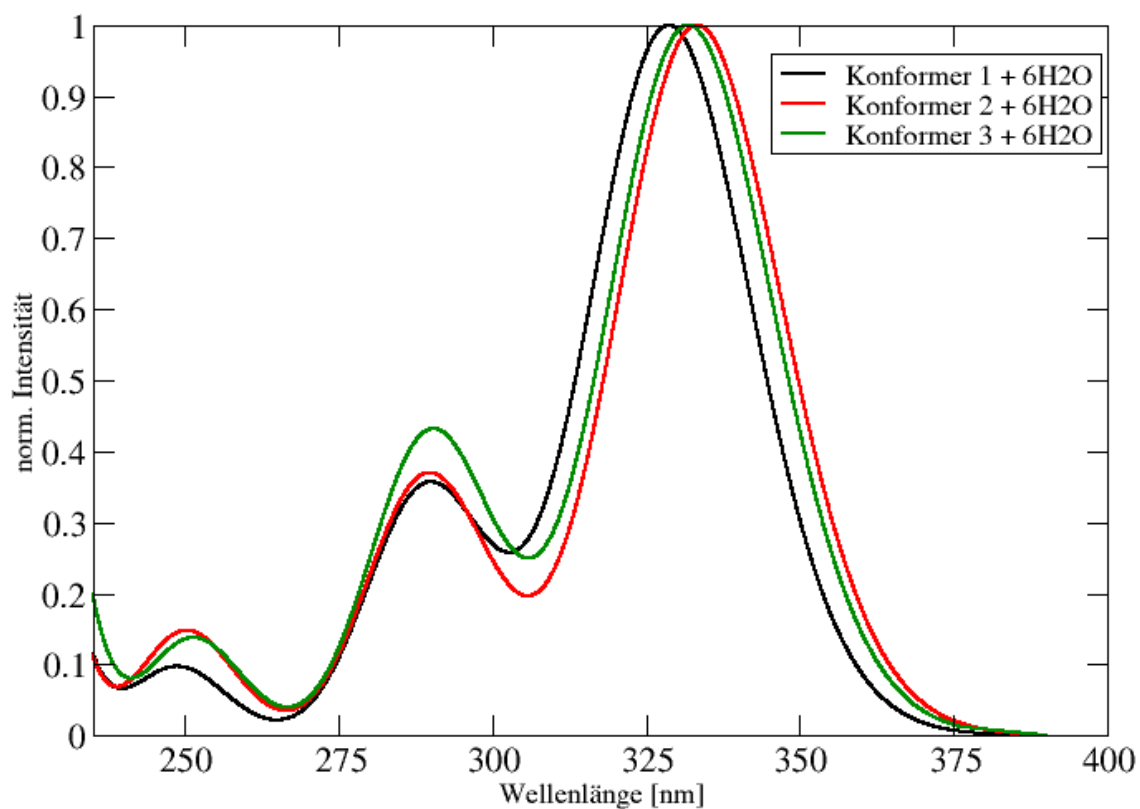


Abbildung A.4: Absorptionsspektren des Esculetins in Wasser mit sechs expliziten Wassermolekülen und COSMO von Konformer 1 (schwarz), Konformer 2 (rot) und Konformer 3 (grün).

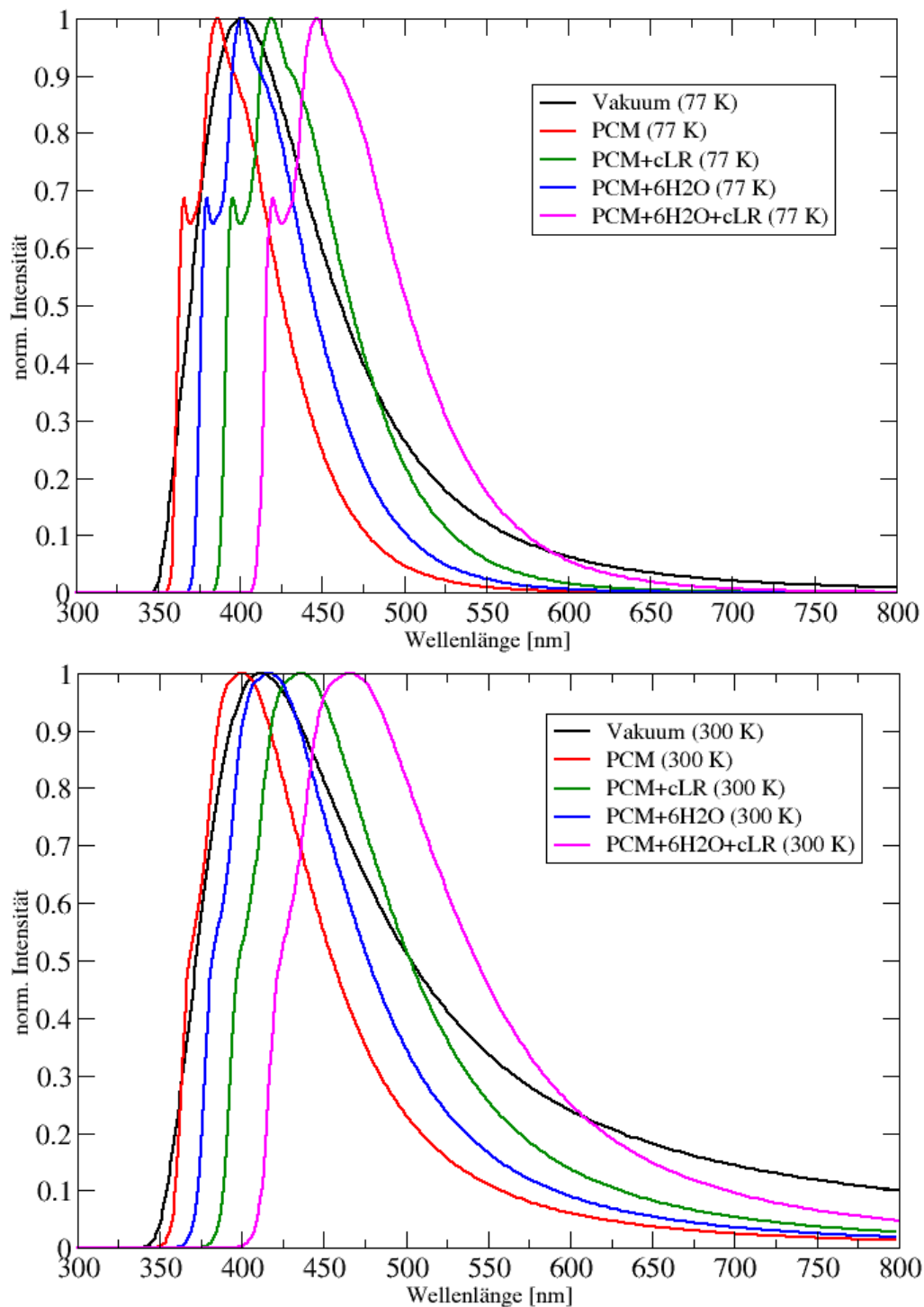


Abbildung A.5: Emissionsspektrum (Fluoreszenz) $S_1 - S_0$ des Esculetins bei 77 K und 300 K im Vakuum (schwarz), mit PCM (rot), mit PCM und cLR (grün), mit PCM und expliziten Wassermolekülen (blau) und mit PCM und expliziten Wassermolekülen und cLR (magenta).

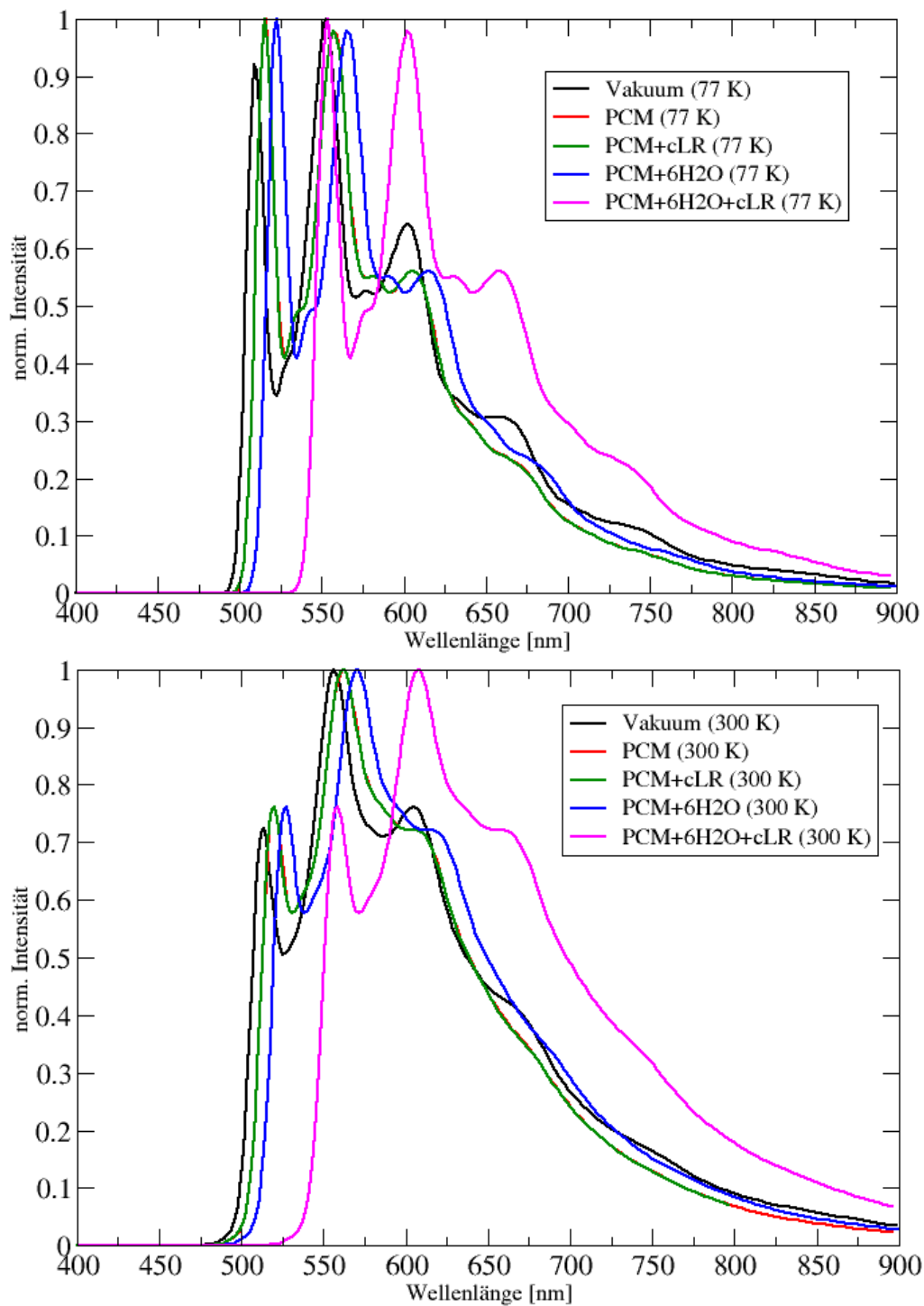
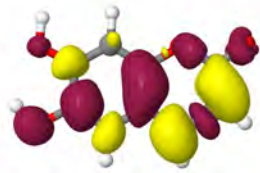
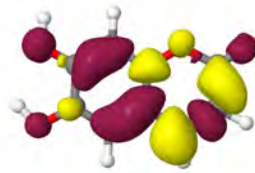


Abbildung A.6: Emissionsspektrum (Phosphoreszenz) $T_1 - S_0$ des Esculetins bei 77 K und 300 K im Vakuum (schwarz), mit PCM (rot), mit PCM und cLR (grün), mit PCM und expliziten Wassermolekülen (blau) und mit PCM und expliziten Wassermolekülen und cLR (magenta).

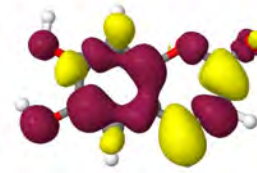
A.4 BH-LYP-Orbitale und Differenzdichten



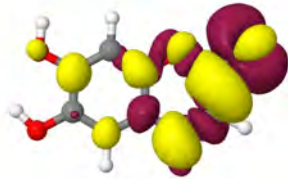
(a) $S1a'$ - $S0$



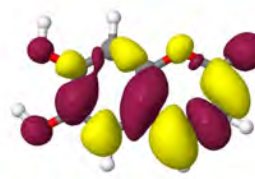
(b) $S2a'$ - $S0$



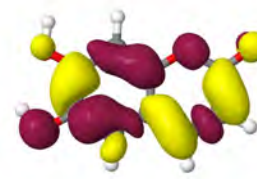
(c) $S3a'$ - $S0$



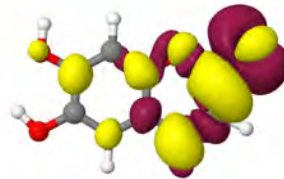
(d) $S1a''$ - $S0$



(e) $T1a'$ - $S0$

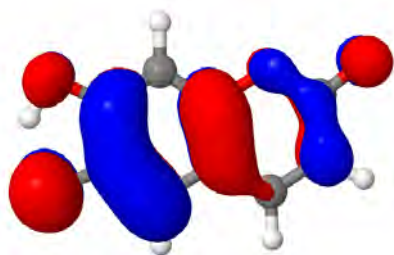


(f) $T2a'$ - $S0$

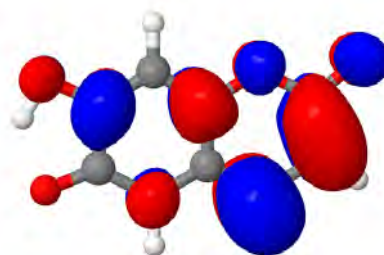


(g) $T1a''$ - $S0$

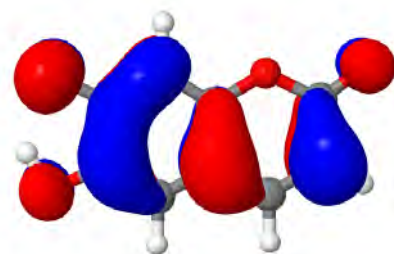
Abbildung A.7: Ausgewählte Differenzdichten für das Esculetin im Vakuum.



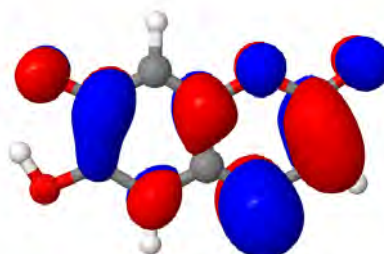
(a) HOMO 6OH-deprotoniert



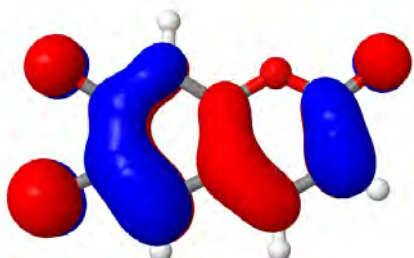
(b) LUMO 6OH-deprotoniert



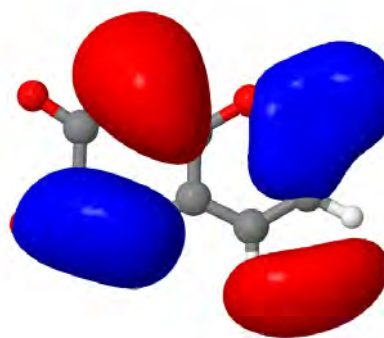
(c) HOMO 7OH-deprotoniert



(d) LUMO 7OH-deprotoniert

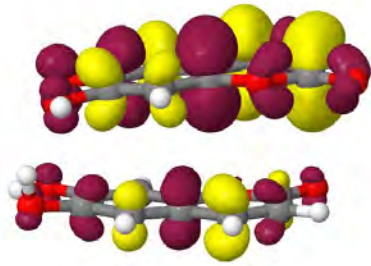


(e) HOMO doppelt deprotoniert

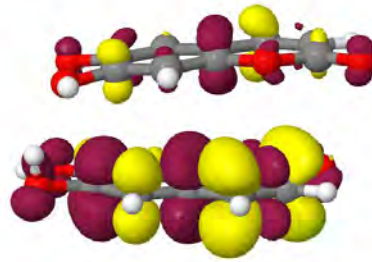


(f) LUMO doppelt deprotoniert

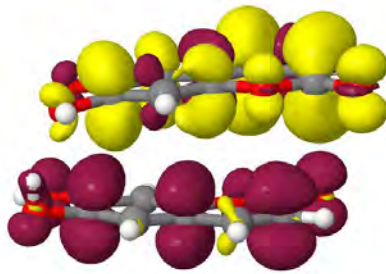
Abbildung A.8: Ausgewählte BH-LYP-Orbitale für die deprotonierten Strukturen des Esculetins im Vakuum.



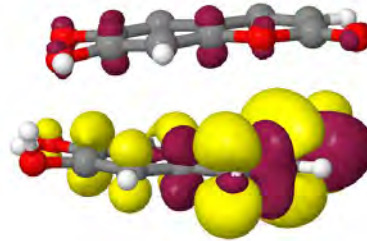
(a) S1-S0, LE $\pi\pi^*$



(b) S2-S0, LE $\pi\pi^*$

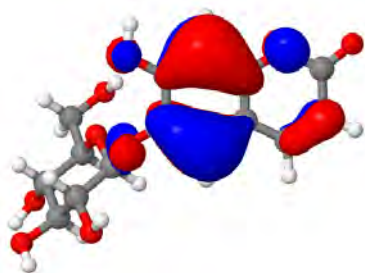


(c) S3-S0, CT $\pi\pi^*$

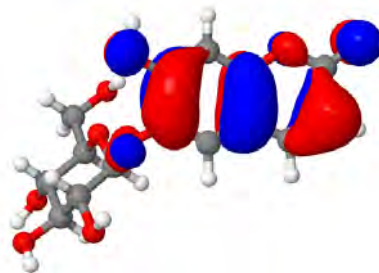


(d) S7-S0, LE $n\pi^*$

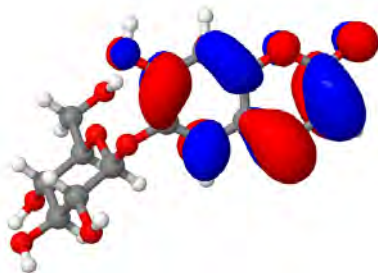
Abbildung A.9: Ausgewählte Differenzdichten für das Esculetin-Dimer im Vakuum.



(a) HOMO-1



(b) HOMO



(c) LUMO



(d) LUMO+1

Abbildung A.10: Ausgewählte BH-LYP-Orbitale für das Esculin im Vakuum.

A.5 DFT/MRCI-Tabellen

Im Folgenden sind vertikale Anregungsenergien aus den DFT/MRCI-Rechnungen mit dem R2016-Hamiltonoperator und die Charakterisierung der Anregungen tabelliert. Dabei wurde je nach Molekül auf Verschiedenes Wert gelegt.

Grundsätzlich sind für alle Übergänge lediglich Anregungen mit einem Anteil von min. 10% angegeben.

Für das dritte Konformer des Esculetins sind alle Übergänge aus dem elektronischen Grundzustand in elektronisch angeregte Singulettzustände ($S_0 \rightarrow S_n$) und in elektronisch angeregte Triplettzustände ($S_0 \rightarrow T_n$) im Wellenlängenbereich $\lambda \geq 235$ nm angegeben. Falls das Absorptionsmaximum außerhalb dieses Bereichs liegt, ist der dafür verantwortliche Übergang zusätzlich dargestellt.

Für die deprotonierten Strukturen des Esculetins sind alle Übergänge aus dem elektronischen Grundzustand in elektronisch angeregte Singulettzustände ($S_0 \rightarrow S_n$) mit einer Oszillatorstärke $f(L) > 0.03$ im Wellenlängenbereich $\lambda \geq 235$ nm angegeben. Falls das Absorptionsmaximum außerhalb dieses Bereichs liegt, ist der dafür verantwortliche Übergang zusätzlich dargestellt.

Für das Dimer des Esculetins und das Esculin sind die drei energetisch niedrigsten $\pi\pi^*$ -Übergänge in elektronisch angeregte Singulett- und Triplettzustände und jeweils ein $n\pi^*$ -Übergang angegeben.

Tabelle A.25: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das dritte Konformer des Esculetins im Vakuum.

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung	Orbitale	%
S1	321.2	31125	0.27533	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	80
S2	274.3	36456	0.14617	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	43
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	35
S3	271.5	36819	0.00018	$n\pi^*$	HOMO-2	→ LUMO	72
S4	246.2	40612	0.00002	—	HOMO	→ LUMO+1	86
S5	244.3	40917	0.17577	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	35
S15	189.1	52876	0.59214	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	35
T1	433.7	23055		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	81
T2	330.6	30245		$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	59
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+2	11
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	10
T3	309.4	32312		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	59
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	16
T4	289.8	34502		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+5	33
				$\pi\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	31
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+2	13
T5	281.9	35470		$n\pi^*$	HOMO-2	→ LUMO	71
				$n\pi^*$	HOMO-2	→ LUMO+5	11
T6	256.3	39007		$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+2	45
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+5	28
T7	250.6	39899		—	HOMO	→ LUMO+1	83

Tabelle A.26: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das dritte Konformer des Esculetins in Wasser (COSMO).

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung	Orbitale	%
S1	324.5	30816	0.32767	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	82
S2	281.4	35536	0.17301	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	62
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	20
S3	246.8	40509	0.00013	$n\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	75
S4	246.1	40630	0.08387	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	47
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	19
S12	192.8	51858	0.71779	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+5	52
T1	434.9	22992		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	83
T2	333.5	29977		$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	72
T3	303.6	32938		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	60
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+2	11
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+5	10
T4	290.3	34446		$\pi\pi^*$	HOMO-2	→ LUMO	34
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+5	33
T5	259.9	38465		$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+2	47
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+5	28
T6	255.0	39201		$n\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	74
T7	238.5	41921		$\pi\pi^*$	HOMO-2	→ LUMO	36
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	15
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+5	13

Tabelle A.27: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das dritte Konformer des Esculetins in Wasser (PCM).

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung Orbitale	%
S1	325.4	30726	0.31573	$\pi\pi^*$	HOMO → LUMO	82
S2	280.5	35647	0.17212	$\pi\pi^*$	HOMO-1 → LUMO	59
				$\pi\pi^*$	HOMO → LUMO+2	22
S3	253.3	39477	0.00014	$n\pi^*$	HOMO-3 → LUMO	74
S4	246.4	40581	0.10008	$\pi\pi^*$	HOMO → LUMO+2	46
				$\pi\pi^*$	HOMO-1 → LUMO	21
S12	192.2	52015	0.69416	$\pi\pi^*$	HOMO-1 → LUMO+5	54
T1	436.9	22886		$\pi\pi^*$	HOMO → LUMO	83
T2	333.5	29977		$\pi\pi^*$	HOMO-1 → LUMO	70
T3	305.1	32768		$\pi\pi^*$	HOMO → LUMO+2	61
T4	290.5	34416		$\pi\pi^*$	HOMO → LUMO+5	34
				$\pi\pi^*$	HOMO-2 → LUMO	33
T5	261.8	38184		$n\pi^*$	HOMO-3 → LUMO	74
				$n\pi^*$	HOMO-3 → LUMO+5	10
T6	259.4	38537		$\pi\pi^*$	HOMO-1 → LUMO+2	47
				$\pi\pi^*$	HOMO → LUMO+5	28
T7	237.9	42026		$\pi\pi^*$	HOMO-2 → LUMO	36
				$\pi\pi^*$	HOMO → LUMO+2	15
				$\pi\pi^*$	HOMO → LUMO+5	14

Tabelle A.28: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das dritte Konformer des Esculetins in Wasser mit expliziten Lösungsmittelmolekülen und PCM.

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung	Orbitale	%
S1	334.4	29899	0.35035	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	83
S2	291.1	34346	0.16984	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	69
S3	253.2	39484	0.06133	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+3	33
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	13
S4	235.8	42404	0.00013	$n\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	64
				$n\pi^*$	HOMO-5	→ LUMO	13
S12	198.4	50382	0.69300	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+5	31
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+6	14
T1	440.9	22677		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	85
T2	344.4	29036		$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	75
T3	307.5	32517		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+3	37
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+4	11
T4	293.0	34119		$\pi\pi^*$	HOMO-2	→ LUMO	32
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+5	20
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+6	13
T5	266.4	37528		$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+3	31
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+5	17
T6	244.9	40817		$\pi\pi^*$	HOMO-2	→ LUMO	38
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+3	11
T7	242.6	41214		$n\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	63
				$n\pi^*$	HOMO-5	→ LUMO	12

Tabelle A.29: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O6 einfach deprotonierte Esculetin im Vakuum.

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung Orbitale	%
S1	465.5	21480	0.17185	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO	85
S3	321.5	31095	0.13257	$\pi\pi^*$ HOMO-1	→ LUMO	62
				$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+6	15
S5	298.5	33493	0.19094	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+6	49
				$\pi\pi^*$ HOMO-1	→ LUMO	17
				$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+10	11
S9	267.6	37359	0.54612	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+8	49
				$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+10	12
S13	251.6	39742	0.03337	$\pi\pi^*$ HOMO-3	→ LUMO	44
				$\pi\pi^*$ HOMO-1, HOMO	→ LUMO, LUMO	12

Tabelle A.30: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O6 einfach deprotonierte Esculetin in Wasser (PCM).

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung Orbitale	%
S1	421.9	23697	0.19441	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO	86
S2	308.0	32457	0.15850	$\pi\pi^*$ HOMO-1	→ LUMO	66
				$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+4	17
S4	284.4	35157	0.17594	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+4	54
				$\pi\pi^*$ HOMO-1	→ LUMO	15
S7	254.6	39275	0.53836	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+6	65
S10	241.9	41337	0.03204	$\pi\pi^*$ HOMO-3	→ LUMO	50
				$\pi\pi^*$ HOMO-1, HOMO	→ LUMO, LUMO	12

Tabelle A.31: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O6 einfach deprotonierte Esculetin in Wasser mit expliziten Lösungsmittelmolekülen und PCM.

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung	Orbitale	%
S1	365.0	27397	0.27485	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	85
S2	301.1	33209	0.21873	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	75
S3	266.1	37569	0.08338	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+4	31
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+3	13
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+6	11
S5	237.4	42114	0.25191	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+8	45
S6	232.4	43012	0.19060	$\pi\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	54

Tabelle A.32: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O7 einfach deprotonierte Esculetin im Vakuum.

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung	Orbitale	%
S1	402.1	24866	0.58952	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	85
S6	285.4	35038	0.11892	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+6	53
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	21
S8	262.9	38030	0.05399	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+8	38
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+12	17
				$\pi\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	14
				$\pi\pi^*$	HOMO, HOMO	→ LUMO, LUMO	11
S13	244.5	40890	0.12373	$\pi\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	38
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+8	16
S21	205.3	48690	0.78635	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+8	41
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+12	16

Tabelle A.33: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O7 einfach deprotonierte Esculetin in Wasser (PCM).

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung Orbitale	%
S1	387.5	25802	0.58681	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO	86
S4	275.6	36274	0.11105	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+4	55
				$\pi\pi^*$ HOMO-1	→ LUMO	21
S7	254.7	39257	0.04702	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+6	45
				$\pi\pi^*$ HOMO-3	→ LUMO	19
				$\pi\pi^*$ HOMO, HOMO	→ LUMO, LUMO	12
S10	237.9	42034	0.16709	$\pi\pi^*$ HOMO-3	→ LUMO	39
				$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+6	24
S20	202.0	49493	0.64984	$\pi\pi^*$ HOMO-1	→ LUMO+4	27
				$\pi\pi^*$ HOMO-1	→ LUMO+6	23
				$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+11	17

Tabelle A.34: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O7 einfach deprotonierte Esculetin in Wasser mit expliziten Lösungsmittelmolekülen und PCM.

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung Orbitale	%
S1	363.1	27540	0.57778	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO	87
S3	266.3	37546	0.07978	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+4	33
				$\pi\pi^*$ HOMO-1	→ LUMO	14
S5	243.9	40993	0.04468	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+8	26
				$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+7	20
				$\pi\pi^*$ HOMO-2	→ LUMO	19
				$\pi\pi^*$ HOMO, HOMO	→ LUMO, LUMO	10
S16	202.7	49330	0.64014	$\pi\pi^*$ HOMO-1	→ LUMO+7	17
				$\pi\pi^*$ HOMO-1	→ LUMO+8	12
				$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+8	10

Tabelle A.35: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O6 und O7 doppelt deprotonierte Esculetin im Vakuum.

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung Orbitale	%
S3	543.9	18384	0.32369	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+3	82
S11	375.9	26597	0.17839	$\pi\pi^*$ HOMO-1	→ LUMO+3	66
S13	347.6	28765	0.03999	$\pi\pi^*$ HOMO-2	→ LUMO+1	47
S14	343.2	29137	0.14188	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+9	49
S18	320.1	31233	0.04641	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+15	23
				$\pi\pi^*$ HOMO, HOMO	→ LUMO+3, LUMO+3	19
S20	305.2	32762	0.03717	$\pi\pi^*$ HOMO-2	→ LUMO+4	49
S22	286.1	34949	0.07698	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+12	51
S25	277.5	36031	0.05069	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+14	29
				$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+16	15
				$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+12	12

Tabelle A.36: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O6 und O7 doppelt deprotonierte Esculetin in Wasser (PCM).

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung Orbitale	%
S1	489.8	20414	0.39064	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO	84
S3	355.7	28111	0.10384	$\pi\pi^*$ HOMO-1	→ LUMO	78
S6	319.1	31332	0.15190	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+5	55
				$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+10	11
S8	289.3	34561	0.22417	$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+7	49
				$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+10	11
S12	266.9	37467	0.11450	$\pi\pi^*$ HOMO-4	→ LUMO	27
				$\pi\pi^*$ HOMO	→ LUMO+5	18
				$\pi\pi^*$ HOMO, HOMO	→ LUMO, LUMO	12

Tabelle A.37: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das am O6 und O7 doppelt deprotonierte Esculetin in Wasser mit expliziten Lösungsmittelmolekülen und PCM.

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung	Orbitale	%
S1	419.2	23854	0.47745	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	85
S2	337.7	29606	0.08333	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	83
S3	283.7	35240	0.09409	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+4	30
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+9	17
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+10	14
S6	262.5	38092	0.14167	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+10	24
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+9	17
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+7	17
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	10
S9	246.1	40628	0.18427	$\pi\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	48
S19	214.5	46616	0.60825	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+9	17
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+10	16
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+7	13

Tabelle A.38: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das Dimer des Esculetins im Vakuum.

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung	Orbitale	%
S1	331.8	30136	0.04977	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	32
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	30
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+1	18
S2	320.4	31203	0.43036	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+1	46
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	14
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+1	12
S3	290.7	34397	0.01070	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	39
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	23
S7	275.4	36303	0.00377	$n\pi^*$	HOMO-5	→ LUMO+1	33
				$n\pi^*$	HOMO-4	→ LUMO+1	27
T1	443.4	22548		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	42
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	35
T2	433.7	23054		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+1	48
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+1	31
T3	332.7	30053		$\pi\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	27
				$\pi\pi^*$	HOMO-2	→ LUMO	23
T10	286.9	34846		$n\pi^*$	HOMO-5	→ LUMO+1	38
				$n\pi^*$	HOMO-4	→ LUMO+1	26

Tabelle A.39: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das Dimer des Esculetins in Wasser (PCM).

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung	Orbitale	%
S1	341.2	29307	0.06259	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+1	30
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	28
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	25
S2	330.8	30229	0.42839	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	35
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+1	26
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+1	17
S3	297.9	33558	0.04168	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+1	28
				$\pi\pi^*$	HOMO-2	→ LUMO	23
S7	259.0	38596	0.00029	$n\pi^*$	HOMO-7	→ LUMO	37
				$n\pi^*$	HOMO-7	→ LUMO+1	16
				$n\pi^*$	HOMO-6	→ LUMO	12
T1	451.3	22157		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	50
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	18
T2	440.8	22686		$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+1	34
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+1	32
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	14
T3	340.7	29347		$\pi\pi^*$	HOMO-2	→ LUMO	35
				$\pi\pi^*$	HOMO-3	→ LUMO	20
T12	267.9	37319		$n\pi^*$	HOMO-7	→ LUMO	30
				$n\pi^*$	HOMO-7	→ LUMO+1	13

Tabelle A.40: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das Esculin im Vakuum.

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung	Orbitale	%
S1	306.6	32612	0.36374	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	75
S2	277.0	36094	0.11582	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	30
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+1	29
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	12
S3	271.0	36890	0.00022	$n\pi^*$	HOMO-4	→ LUMO	71
S4	240.6	41553	0.13574	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	46
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+1	20
T1	420.2	23793		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	84
T2	312.8	31962		$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	48
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+1	17
T3	306.5	32616		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+1	40
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	21
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+2	12
T5	281.1	35567		$n\pi^*$	HOMO-4	→ LUMO	70

Tabelle A.41: Vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der Anregungen für das Esculin in Wasser (PCM).

Zustand	nm	cm ⁻¹	f(L)	Art	Anregung	Orbitale	%
S1	309.4	32319	0.41655	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	79
S2	279.1	35826	0.11358	$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	48
				$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+1	26
S3	253.4	39458	0.00017	$n\pi^*$	HOMO-6	→ LUMO	73
S4	241.2	41453	0.08357	$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+1	37
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	31
T1	421.1	23742		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO	85
T2	314.8	31757		$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO	71
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+1	12
T3	299.3	33402		$\pi\pi^*$	HOMO	→ LUMO+1	52
				$\pi\pi^*$	HOMO-1	→ LUMO+1	14
T6	261.8	38186		$n\pi^*$	HOMO-6	→ LUMO	72