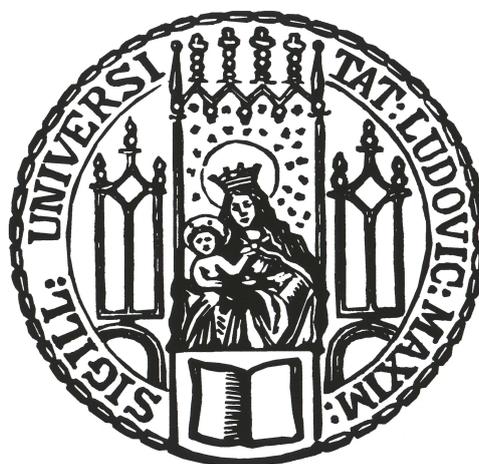


Stephan Michael Grimm

Theoretische Untersuchung von π -Bindungssystemen im Restricted Open Shell Kohn-Sham-Modell



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

2005

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

Theoretische Untersuchung von π -Bindungssystemen im Restricted Open Shell Kohn-Sham-Modell

von

Stephan Michael Grimm

aus

Donauwörth

2005

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von PD Dr. Irmgard Frank betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 24.10.2005

Stephan Michael Grimm

Dissertation eingereicht am: 24.10.2005
1. Gutachter: PD Dr. I. Frank
2. Gutachter: Prof. Dr. C. Bräuchle
mündliche Prüfung am: 19.12.2005

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	ix
1 Potentialflächen	1
1.1 Die elektronische Schrödinger-Gleichung	1
1.1.1 Separierbarkeit	2
1.1.2 Adiabatische Potentialflächen	3
1.1.3 Beschreibung der Kernbewegung	3
1.2 Näherungen	5
1.2.1 Adiabatische Näherung	5
1.2.2 Born-Oppenheimer-Näherung	5
1.2.3 Klassische Trajektorien	6
1.3 Eigenschaften von Potentialflächen	6
1.3.1 Stationäre Punkte	6
1.3.2 Reaktionskoordinaten	7
1.3.3 Angeregte Potentialflächen	8
1.3.4 Konische Durchschneidungen	9
1.4 ab-initio-Moleküldynamik	12
1.4.1 Bewegungsgleichung	12
1.4.2 Born-Oppenheimer-Moleküldynamik	14
1.4.3 Car-Parrinello-Moleküldynamik	14
1.4.4 Numerische Integration der Bewegungsgleichung	15
1.5 Zusammenfassung	17
2 Elektronenstruktur	19
2.1 Die elektronische Wellenfunktion	19
2.1.1 VB-Darstellung von Ethylen	20
2.1.2 MO-Wellenfunktion und Elektronenkonfiguration	21
2.1.3 Elektronenkonfigurationen für Ethylen	22
2.2 Das Hartree-Fock-Verfahren	23
2.2.1 Energie	24
2.2.2 Hartree-Fock-Gleichungen	25
2.2.3 Korrelationsenergie	27

Inhaltsverzeichnis

2.3	Das Kohn-Sham-Verfahren	27
2.3.1	Hohenberg-Kohn-Theoreme	27
2.3.2	Kohn-Sham-Formalismus	28
2.3.3	Funktionale	29
2.4	ROHF und ROKS	31
2.4.1	SCF-Gleichungen	31
2.4.2	Formulierung als Pseudoeigenwertproblem	33
2.4.3	Restricted open-shell Kohn-Sham	34
2.5	Multikonfigurationsmethoden	39
2.5.1	CI	40
2.5.2	MCSCF	42
2.6	Basissätze und Pseudopotentiale	43
2.6.1	Atomzentrierte Basisfunktionen	44
2.6.2	Ebene Wellen	47
2.6.3	Pseudopotentiale	47
2.7	Zusammenfassung	49
3	cis-trans-Isomerisierung einer π-Bindung	51
3.1	Theorie zur Doppelbindungsrotation	51
3.1.1	Die gespaltene π -Bindung	51
3.1.2	Korrelation zwischen Dimethylen und Ethylen	52
3.1.3	Energien und Korrelationsdiagramm	53
3.2	Modellrechnungen an Ethylen	57
3.2.1	Hartree-Fock und <i>state averaged</i> (2,2)-CASSCF	57
3.2.2	Vergleich mit CIS und TDDFT	61
3.2.3	Vergleich mit ROKS	62
3.3	Zusammenfassung	64
4	Angeregte Zustände von π-Systemen	65
4.1	Elektronische Zustände	65
4.2	Durchführung der Berechnungen	67
4.2.1	CPMD	67
4.2.2	Gaussian	69
4.3	Polyene	69
4.3.1	Elektronische Zustände	69
4.3.2	Grundzustandsgeometrien und vertikale Anregungen	70
4.3.3	Geometrie des angeregten Zustandes und 0-0-Übergänge	71
4.3.4	Triplet-Zustand	72
4.4	Cyanine	78

4.4.1	Singulett-Zustände	78
4.4.2	Triplett-Zustand	79
4.5	Protonierte Imine	86
4.5.1	Singulett-Zustände	86
4.5.2	Triplett-Zustand	87
4.6	Zusammenfassung	93
5	Bindungsrotation von π-Systemen	95
5.1	Methoden	95
5.2	Polyene	96
5.2.1	Hexatrien	97
5.2.2	Grundzustand der Polyene	112
5.2.3	Angeregter Singulett-Zustand	113
5.2.4	Triplett-Zustand	115
5.2.5	Zusammenfassung	116
5.3	Cyanine	118
5.3.1	Zur Photochemie der Cyanine	118
5.3.2	Energieprofile für Pentamethin	121
5.3.3	Grundzustand	125
5.3.4	Angeregter Singulett-Zustand	126
5.3.5	Triplett-Zustand	128
5.3.6	Zusammenfassung	128
5.4	Protonierte Imine	128
5.4.1	Allgemeines	128
5.4.2	Grundzustand	129
5.4.3	Singulett-Anregung	131
5.4.4	Triplett-Zustand	140
5.4.5	Zusammenfassung	142
5.5	Zusammenfassung	142
6	Ein molekularer Rotor	145
6.1	Molekulare Motoren	145
6.1.1	Reaktionskoordinaten	146
6.1.2	Brownsche Motoren und schiefe Ebenen	146
6.2	Geometrien und Energien	147
6.2.1	Räumliche Struktur	147
6.2.2	Grundzustand	150
6.2.3	Angeregter Zustand	152
6.3	Der Kreisprozeß	153

Inhaltsverzeichnis

6.3.1	Von (P,P) - <i>trans</i> zu (M,M) - <i>cis</i>	153
6.3.2	Von (M,M) - <i>cis</i> zu (P,P) - <i>cis</i>	160
6.3.3	Von (P,P) - <i>cis</i> zu (M,M) - <i>trans</i>	163
6.3.4	Von (M,M) - <i>trans</i> zurück zu (P,P) - <i>trans</i>	166
6.4	Mechanisch induzierte <i>cis-trans</i> -Isomerisierung	166
6.4.1	Doppelbindungsrotation durch Zugspannung	166
6.4.2	CPMD-Simulation	170
6.5	Zusammenfassung	172
7	Zusammenfassung und Ausblick	175
A	Modifizierte Goedecker-Umrigar-Gleichungen	177
A.1	Schlüsselwörter im Input	177
A.2	Modifikationen im Code	177
B	Tabellen	183
B.1	Rotationsbarrieren	183
B.1.1	Polyene	183
B.1.2	Cyanine	186
B.1.3	Protonierte Imine	188
B.2	Geometrien	190
B.2.1	Polymethinfragmente	190
B.2.2	Polyene bei 90°	192
B.2.3	Cyanine bei 90°	196
B.2.4	Protonierte Imine bei 90°	199

Vorwort

Der Chemiker interpretiert Reaktionsmechanismen im Allgemeinen anhand von Energieprofilen. Dabei wird die Energie des reagierenden Systems gegen eine Reaktionskoordinate aufgetragen, die die Atomanordnungen der Edukte und Produkte charakterisiert. Die Schwierigkeit hierbei besteht in erster Linie darin, in vieldimensionalen Systemen eine sinnvolle Reaktionskoordinate zu bestimmen, also das System auf wenige Dimensionen zu reduzieren.

Durch die Methode der Moleküldynamik-Simulation im Born-Oppenheimer- (BOMD) oder Car-Parrinello-Schema (CPMD) ist es in jüngster Zeit auch möglich geworden, chemische Reaktionen auf *first principles*-Niveau direkt am Computer simulieren, ohne daß die Reaktionskoordinate von vornherein bekannt sein muß. Das System entwickelt sich hier gemäß klassischer Bewegungsgleichungen, und eine Trajektorie von Edukt zu Produkt beschreibt den Reaktionsverlauf.

Zur Beschreibung von Photoreaktionen benötigt man zusätzlich Potentialflächen für angeregte Zustände. Das betrachtete System kann dann durch Lichtabsorption, -emission oder durch strahlungslose Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen wechseln. Die Kurven der verschiedenen Zustände können sich in ihrem Verlauf erheblich voneinander unterscheiden, Barrieren im Grundzustand können im angeregten Zustand verschwinden und umgekehrt.

Eine wichtige Klasse solcher Photoreaktionen ist die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung von π -Systemen. Die Isomerisierung der (11,12)-Doppelbindung des Rhodopsin-Chromophors, einem protonierten Imin mit sechs konjugierten Doppelbindungen, von *cis* nach *trans* leitet beispielweise den Sehprozeß ein. Ein anderes Beispiel ist die Isomerisierung und die daraus resultierende Fluoreszenzlöschung der Cyanin-Farbstoffe, die vor allem für die Lasertechnik und als Fluoreszenzlabel in der Mikroskopie bedeutsam sind. Da eine *cis-trans*-Isomerisierung die Rotation mindestens einer Bindung um 180° beinhaltet, ist es außerdem denkbar, molekulare Motoren auf dieser Basis zu konstruieren.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit der Modellierung und Simulation solcher Reaktionen. Zur Beschreibung des angeregten Zustandes wird dabei das *restricted open shell Kohn-Sham* (ROKS)-Schema verwendet, mit dem die HOMO-LUMO-Anregung berechnet werden kann.

Im ersten Kapitel beschreibe ich zunächst das Potentialflächenbild, das in gewisser Weise den Ausgangspunkt der folgenden Betrachtungen darstellt. Das Energieprofil einer chemischen Reaktion ist ein Schnitt durch die Potentialfläche des Systems. Spezielle Näherungen, die sich aus diesem Bild ergeben, sind die Born-Oppenheimer-Näherung und darauf aufbauend die in

Vorwort

dieser Arbeit angewendeten Verfahren zur Moleküldynamik-Simulation.

Im zweiten Kapitel diskutiere ich dann die verwendeten Elektronenstrukturmethoden, mit denen Punkte auf der Potentialfläche berechnet werden können. Dabei erörtere ich auch Verfahren für angeregte Zustände und speziell die ROKS-Methode, die im Rahmen dieser Arbeit modifiziert wurde, um $\pi - \pi^*$ -Anregungen beschreiben zu können.

Das dritte Kapitel leitet auf den speziellen Teil der Arbeit über. Es wird die Doppelbindungsrotation des Ethylens mittels modellhafter Überlegungen und mittels quantenchemischer Verfahren untersucht. Das Kapitel bildet die theoretische Grundlage für die in den späteren Kapiteln behandelte *cis-trans*-Isomerisierung.

Das vierte Kapitel beschäftigt sich mit der Verwendung von ROKS zur Berechnung von $\pi - \pi^*$ -HOMO-LUMO-Anregungen an den homologen Reihen der linearen konjugierten *all-trans*-Polyene, protonierten Imine und Cyanine. Kapitel Fünf beschreibt dann das Verhalten dieser Systeme in Hinblick auf die Rotation von Bindungen.

Moleküldynamische Simulationen von *cis-trans*-Isomerisierungen folgen im Kapitel Sechs. Zunächst wird ein photochemisch angetriebener molekularer Rotor untersucht, und auf dem dort gefundenen Mechanismus aufbauend eine mechanisch induzierte *cis-trans*-Isomerisierung im Grundzustand.

1 Potentialflächen

Hier wird ausgehend von der Schrödinger-Gleichung das Potentialflächenbild eingeführt, wobei ich mich von der Vorgehensweise her an den ersten Kapiteln der Bücher von P. Mezey [1] sowie von V. May und O. Kühn [2] orientiere. Es zeigt sich, daß man ein System mit sich korreliert bewegenden Teilchen durch unkorrelierte Systeme darstellen kann, woraus sich schließlich die Born-Oppenheimer-Näherung [3,4] ergibt. Weiterhin werden die Ideen der Kernbewegung auf Potentialflächen und der Moleküldynamik erläutert.

1.1 Die elektronische Schrödinger-Gleichung

Ein molekulares System ist aus N Elektronen und M Kernen zusammengesetzt. Quantenmechanisch wird es durch die stationäre Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.1)$$

Dabei ist E der Energie-Eigenwert des Systems, und $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ist eine Eigenfunktion, die von den Kernkoordinaten \mathbf{R} und den elektronischen Koordinaten \mathbf{r} abhängt. \hat{H} ist der Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_k + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ek} + \hat{V}_{kk} \quad (1.2)$$

mit

1 Potentialflächen

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (1.3)$$

$$\hat{T}_k = -\sum_{I=1}^M \frac{1}{2m_I} \nabla_I^2 \quad (1.4)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.5)$$

$$\hat{V}_{ek} = -\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (1.6)$$

$$\hat{V}_{kk} = \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (1.7)$$

\hat{T}_e und \hat{T}_k sind die Operatoren für die kinetische Energie der Elektronen und der Kerne. \hat{V}_{ee} und \hat{V}_{kk} sind die Operatoren für die Coulomb-Abstoßung der Elektronen sowie der Kerne untereinander, und \hat{V}_{ek} für die Coulomb-Anziehung zwischen Elektronen und Kernen.

Die Indices I, J laufen über die Kerne und i, j laufen über die Elektronen. m_I ist die Masse und Z_I die Ladung des I -ten Kerns.

1.1.1 Separierbarkeit

Die Terme für die Coulomb-Wechselwirkung ($\hat{V}_{ee}, \hat{V}_{ek}$ und \hat{V}_{kk}) enthalten die reziproken Abstände der Elektronen und der Kerne untereinander, sowie die reziproken Elektron-Kern-Abstände. Aus diesem Grund ist auch $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ explizit von diesen Abständen abhängig und nicht nach den Koordinaten der einzelnen Teilchen separierbar. Die potentielle Energie eines Teilchens hängt also von der momentanen Position aller übrigen Teilchen ab; man sagt, die Teilchen bewegen sich korreliert.

Versucht man nun, das System näherungsweise mit einer separierbaren Wellenfunktion zu beschreiben, so entspricht das Bild einer unkorrelierten Bewegung der Teilchen. Im Folgenden wird auf zwei Separationsansätze eingegangen:

- Bei der Born-Oppenheimer-Näherung [3, 4] werden Elektronenbewegung und Kernbewegung separiert. Das Resultat dieser Separation ist das Konzept der Potentialhyperfläche [1, 2].
- Beim Hartree-Fock-Verfahren, das im nächsten Kapitel erläutert wird, werden die Koordinaten der einzelnen Elektronen separiert.

1.1.2 Adiabatische Potentialflächen

Man kann die Terme für die potentielle Energie und den Term für die kinetische Energie der Elektronen zusammenfassen im sogenannten elektronischen Hamilton-Operator¹

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ek} + \hat{V}_{kk} \quad (1.8)$$

Dieser Operator enthält keine Ableitungen nach \mathbf{R} mehr. Die Kernkoordinaten sind damit frei wählbare Parameter geworden. Die Eigenfunktionen dieses Operators sind die sogenannten adiabatischen elektronischen Wellenfunktionen $\Psi_i^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, die ebenfalls nur noch parametrisch von den Kernkoordinaten abhängen. Die Eigenwertgleichung ist die elektronische Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_e(\mathbf{R})\Psi_i^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_i^{e,ad}(\mathbf{R})\Psi_i^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.9)$$

Die zugehörigen Energieeigenwerte $E_i^{e,ad}(\mathbf{R})$ sind Funktionen der Kernkoordinaten. Der niedrigste Eigenwert $E_0^{e,ad}(\mathbf{R})$ ist die Grundzustandsenergie. Wählt man also eine fixe Kernanordnung \mathbf{R}_0 und setzt diesen Wert in die elektronische Schrödinger-Gleichung ein, so ist $E_0^{e,ad}(\mathbf{R}_0)$ die Gesamtenergie des Grundzustandes für diese Kernanordnung. $E_0^{e,ad}(\mathbf{R})$ ist also eine Funktion, die jeder Kernkonfiguration die zugehörige Grundzustandsenergie zuordnet und wird als adiabatische Potentialfläche bezeichnet.

1.1.3 Beschreibung der Kernbewegung

Die Eigenfunktionen des elektronischen Hamilton-Operators $\Psi_i^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ spannen einen $M + N$ -dimensionalen Raum auf, und die Eigenfunktionen des Gesamt-Hamilton-Operators sind Vektoren in diesem Raum. Das bedeutet, daß die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ als Linearkombination der $\Psi_i^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ dargestellt werden kann [1, 2]:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_i \chi_i(\mathbf{R})\Psi_i^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.10)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $\{\chi_i(\mathbf{R})\}$ sind Funktionen von \mathbf{R} . Setzt man diesen Ansatz in die Schrödinger-Gleichung ein, multipliziert mit $\sum_j \Psi_j^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r})^*$ und integriert über die elektronischen Koordinaten \mathbf{r} , so erhält man

$$\sum_i \sum_j \left[H_{ji} \chi_i(\mathbf{R}) + \int \Psi_j^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r})^* \hat{T}_k \Psi_i^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{R}) d^3\mathbf{r} \right] = E \sum_i \chi_i(\mathbf{R}) \quad (1.11)$$

H_{ji} sind die Matricelemente des elektronischen Hamilton-Operators. Da als Basis die Ei-

¹ Es gibt eine alternative Konvention, bei denen \hat{V}_{kk} nicht zum elektronischen Hamilton-Operator mit hinzugenommen wird.

1 Potentialflächen

genfunktionen gewählt wurden, ist die Matrix diagonal und besteht aus den adiabatischen Potentialflächen $E_i(\mathbf{R})$:

$$H_{ji} = \int \Psi_j^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r})^* \hat{H}_e \Psi_i^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ji} E_i(\mathbf{R}) \quad (1.12)$$

Im zweiten Term ist zu beachten, daß der Operator \hat{T}_k sowohl auf $\Psi_i^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ als auch auf $\chi_i(\mathbf{R})$ wirkt:

$$\begin{aligned} & \int \Psi_j^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{T}_k \Psi_i^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{R}) d^3\mathbf{r} \\ &= \left[T_{ji}(\mathbf{R}) + 2 \sum_I \frac{1}{2m_I} P_{I,ji}(\mathbf{R}) \hat{p}_I + \delta_{ji} \hat{T}_k \right] \cdot \chi_i(\mathbf{R}) \\ &= \left[\hat{C}_{ji}(\mathbf{R}) + \delta_{ji} \hat{T} \right] \chi_i(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (1.13)$$

mit

$$P_{I,ji}(\mathbf{R}) = \int \Psi_j^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{p}_I \Psi_i^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.14)$$

$$T_{ji}(\mathbf{R}) = \int \Psi_j^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{T}_k \Psi_i^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \sum_I \frac{1}{2m_I} \sum_k P_{I,ik} P_{I,ki} \quad (1.15)$$

$$\hat{C}_{ji}(\mathbf{R}) = T_{ji} + \sum_I \frac{1}{m_I} P_{I,ji}(\mathbf{R}) \hat{p}_I \quad (1.16)$$

Dabei ist \hat{p}_I der Impulsoperator für den I -ten Kern. Man erhält letztlich:

$$\sum_i \left[\sum_j \left(H_{ji} + \hat{C}_{ji} \right) + \hat{T}_k \right] \chi_i(\mathbf{R}) = \quad (1.17)$$

$$\sum_i \left[E_i(\mathbf{R}) + \sum_j \hat{C}_{ji} + \hat{T}_k \right] \chi_i(\mathbf{R}) = E \sum_i \chi_i(\mathbf{R}) \quad (1.18)$$

Dies ist ein gekoppeltes Gleichungssystem für die Bestimmung der $\{\chi_i(\mathbf{R})\}$. Es kann als Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung interpretiert werden.

Der Hamilton-Operator für die Kernbewegung besteht dann aus dem Operator für die kinetische Energie der Kerne, aus den adiabatischen Potentialflächen $E_i(\mathbf{R})$ als Operator für die potentielle Energie und aus den Kopplungsoperatoren \hat{C}_{ji} . In Matrixform geschrieben lautet das Gleichungssystem:

$$\left[\hat{T}_k + \mathbf{H} + \hat{\mathbf{C}} \right] \chi(\mathbf{R}) = E \chi(\mathbf{R}) \quad (1.19)$$

Der Hamilton-Operator dieser Schrödinger-Gleichung enthält also die beiden Matrizen \mathbf{H} und

$\hat{\mathbf{C}}$, wobei \mathbf{H} in adiabatischer Basis diagonal ist, $\hat{\mathbf{C}}$ hingegen im allgemeinen nicht². Die obige Gleichung beschreibt die Kernbewegung korreliert mit der Elektronenbewegung. Die Kerne können dabei kinetische Energie auf die Elektronen übertragen und umgekehrt. Interpretiert man die adiabatischen Potentialflächen als mögliche elektronische Zustände des Systems, so kann in diesem Bild die Kernbewegung die elektronische Anregung ändern.

1.2 Näherungen

Aufbauend auf diesem Bild lassen sich nun Näherungen formulieren, mit denen auch die Dynamik größerer Moleküle beschrieben werden kann.

1.2.1 Adiabatische Näherung

Bei der adiabatischen Näherung wird angenommen, daß das System auf einer einzigen adiabatischen Potentialfläche verweilt. Mathematisch entspricht das dem Ansatz, daß die Gesamtwellenfunktion dargestellt werden kann als

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi_i(\mathbf{R}) \Psi_i^{e,ad}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.20)$$

Mit dieser Wellenfunktion ist der Matrixoperator $\hat{\mathbf{C}}$ diagonal, und die elektronischen Zustände sind nicht mehr gekoppelt:

$$\left[\hat{T}_k(\mathbf{R}) + E_i(\mathbf{R}) + \hat{C}_{ii}(\mathbf{R}) \right] \chi_i(\mathbf{R}) = E \chi_i(\mathbf{R}) \quad (1.21)$$

Man beachte, daß hier die Gesamtwellenfunktion noch nicht nach Elektronen- und Kernkoordinaten separiert wurde, da der Operator $\hat{C}_{ii}(\mathbf{R})$ nach wie vor die Ableitung der elektronischen Wellenfunktion nach den Kernkoordinaten enthält.

Im adiabatischen Bild ist Übertragung von kinetischer Energie zwischen Elektronen und Kernen noch möglich, aber der elektronische Anregungszustand des Systems ändert sich dabei nicht.

1.2.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Eine Separation von Elektronen und Kernen ist erst möglich, wenn man zusätzlich annimmt, daß die Änderung der elektronischen Wellenfunktion bei Änderung der Kernkoordinaten nur sehr gering ist und vernachlässigt werden kann. Dann kann man die Ableitung der elektronischen Wellenfunktion nach den Kernkoordinaten näherungsweise gleich null setzen, und

² Zusätzlich lassen sich verschiedene Arten von diabatischen Basen definieren, in denen \mathbf{H} nicht mehr diagonal ist [2].

1 Potentialflächen

der Operator \hat{C} verschwindet ganz. So gelangt man schließlich zur Born-Oppenheimer-Näherung [3, 4]:

$$\left[\hat{T}_k(\mathbf{R}) + E_i(\mathbf{R}) \right] \chi_i(\mathbf{R}) = E \chi_i(\mathbf{R}) \quad (1.22)$$

Hier sind Elektronen- und Kernbewegung nicht mehr gekoppelt. Die Kerne bewegen sich in diesem Bild verglichen mit den Elektronen unendlich langsam, so daß sie von der Warte der Elektronen aus betrachtet quasi festgehalten sind.

Das Bild entspricht dann einer Kernbewegung auf der Potentialfläche. Die Kerne werden dabei quantenmechanisch durch Wellenpakete beschrieben.

1.2.3 Klassische Trajektorien

Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung in Born-Oppenheimer-Näherung muß immer noch die Potentialfläche $E_i(\mathbf{R})$ bekannt sein. Als weitere Näherung kann man nun annehmen, daß die Kernbewegung sich klassisch beschreiben lässt. Dann gehorchen die Kerne einer klassischen Bewegungsgleichung, und es muß nur noch der Wert von E_i an dem Punkt im Ortsraum bekannt sein, an dem sich die Kerne gerade befinden, um die Bewegung vorherzusagen zu können. Diese Näherung führt auf die Methode der Moleküldynamik.

1.3 Eigenschaften von Potentialflächen

Im vorigen Kapitel wurde der Begriff der Potentialfläche eingeführt. Ich erläutere im Folgenden kurz die im Zusammenhang mit den topographischen Eigenschaften der Potentialflächen relevanten Begriffe. Ausführliche Diskussionen zu diesem Thema finden sich im Buch von Paul Mezey [1].

Die Potentialfläche als Auftragung der Energie gegen die Kernkoordinaten kann ein statisches Bild von der Reaktivität des Systems vermitteln. Da ein System aus M Kernen insgesamt $3M - 6$ innere Freiheitsgrade³ besitzt, ist eine komplette Darstellung der Potentialfläche nur in den einfachsten Fällen möglich. Stattdessen werden in der Regel ein- oder zweidimensionale Schnitte entlang der chemisch relevanten Koordinaten gemacht.

1.3.1 Stationäre Punkte

Von besonderem Interesse sind die stationären Punkte der Potentialfläche. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß der Gradient null ist:

$$\nabla E(\mathbf{R}_{\text{stat}}) = \mathbf{0} \quad (1.23)$$

Klassisch interpretiert wirken keine Kräfte, wenn sich das System an einem dieser Punkte befindet. Bei einem stationären Punkt kann es sich um ein Minimum, einen Sattelpunkt oder

³ bei linearen Molekülen $3M - 5$ Freiheitsgrade

um ein Maximum handeln.

Welcher Typ von stationärem Zustand nun vorliegt, lässt sich über die zweite Ableitung bestimmen. Man wählt dazu ein Koordinatensystem, in dem die Matrix aller zweiten Ableitungen \mathbf{M} mit $M_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}$ diagonal ist, und das als Normalkoordinatensystem bezeichnet wird. Die zweite Ableitung der Energie nach einer Normalkoordinate bezeichnet man als Federkonstante der zugehörigen Normalschwingung. Ist sie positiv, so liegt bezüglich dieser Koordinate ein Minimum vor, ist sie negativ, so ist es ein Maximum.

Minima: Ein Minimum liegt nun vor, wenn alle Federkonstanten positiv sind. Es handelt sich dann um einen stabilen oder metastabilen Zustand. Bei geringen Auslenkungen kehrt das System wieder zum Minimum zurück. Bei Geometrieoptimierungen werden Minima auf der Potentialfläche bestimmt.

Sattelpunkte: Bei einem Sattelpunkt der Ordnung j sind insgesamt j Federkonstanten negativ und die übrigen positiv. Von besonderem Interesse ist der Fall $j = 1$. Hier kann das System den stationären Zustand nur in zwei Richtungen verlassen, nämlich wenn es entlang derjenigen Normalkoordinate mit der negativen Federkonstante positiv oder negativ ausgelenkt wird. Solche Punkte entsprechen Übergangszuständen.

1.3.2 Reaktionskoordinaten

Wird eine chemische Reaktion betrachtet, so ist in der Regel nur eine Koordinate relevant; das ist diejenige Verbindungslinie zwischen Edukt und Produkt, entlang der die Reaktion abläuft. Diese wird als Reaktionskoordinate bezeichnet. Sie besitzt im Allgemeinen in kartesischen oder internen Koordinaten keine einfache Entsprechung. Man unterscheidet verschiedene Arten von Reaktionskoordinaten:

steepest descent: Die Steepest-Descent-Koordinate definiert sich über den Übergangszustand. Man bestimmt diejenige Normalkoordinate, bezüglich der die Potentialfläche ein Maximum aufweist, lenkt um einen kleinen Betrag aus und folgt dann der Richtung des Gradienten. Ein *steepest descent*-Weg, der Edukt, Übergangszustand und Produkt verbindet, heißt intrinsische Reaktionskoordinate. Es handelt sich dabei um den Weg niedrigster Energie (*least energy path*), der Edukt und Produkt stetig verbindet.

least energy-Weg entlang einer gewählten Koordinate: Hier wird der umgekehrte Weg beschritten. Man wählt eine Koordinate, in der sich Edukt und Produkt in charakteristischer Weise unterscheiden. Dann transportiert man das System entlang dieser Koordinate von der Edukt- zur Produktgeometrie, wobei eine Geometrieoptimierung bezüglich aller anderen Koordinaten durchgeführt wird.

1 Potentialflächen

Problem bei dieser Vorgehensweise ist, daß ein solcher *least energy*-Weg Unstetigkeiten oder Hystereseerscheinungen aufweisen kann, wenn die gewählte Koordinate in einem bestimmten Wertebereich keine gute Reaktionskoordinate ist.

least motion: Die *least motion*-Koordinate ergibt sich durch lineare Interpolation zwischen Edukt- und Produktgeometrie in massegewichteten Koordinaten. Man kann sie in gewisser Weise als kürzeste Verbindungslinie zwischen Edukt und Produkt auffassen.

Klassische Trajektorie: Die klassische Trajektorie kann in Moleküldynamik-Simulation berechnet werden. Sie ist der Weg, auf dem sich ein klassisches Vielteilchensystem im Potential der Born-Oppenheimer-Fläche bewegt. Eine klassische Trajektorie, die Edukt und Produkt verbindet, stellt ebenfalls eine Reaktionskoordinate dar.

1.3.3 Angeregte Potentialflächen

Bisher wurden die Eigenschaften einer einzelnen adiabatischen Potentialfläche diskutiert. In einem molekularen System entspricht jeder elektronische Zustand einer solchen Fläche.

Bei einer Photoreaktion (Abbildung 1.1) wird das System durch Lichtabsorption gemäß dem Franck-Condon-Prinzip vertikal, also ohne Änderung der Kernkoordinaten während der Anregung, auf eine angeregte Potentialfläche befördert. Die Spin-Multiplizität (z.B. Singulett) ändert sich dabei nicht (Abb. 1.1a). Das System kann nun auf der angeregten Fläche relaxieren und durch Fluoreszenz wieder auf die Grundzustandsfläche zurückkehren (Abb. 1.1b, 1.1c).

Falls Kreuzungen mit der Triplett-Fläche existieren, kann das System unter bestimmten Bedingungen auf diese wechseln (*inter-system crossing*, Abb. 1.1d). Aufgrund der Orthogonalität der Spinfunktionen ist das Übergangsmatrixelement für diesen Prozeß in nichtrelativistischer Näherung null. Erst bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung kann der Übergang erlaubt sein.

Von Interesse ist auch eine strahlungslose Deaktivierung (Abb. 1.1e), bei der das angeregte Edukt direkt in den Grundzustand des Produkts übergeht. Dabei wird im Rahmen der adiabatischen Näherung angenommen, daß für diese Reaktion eine *konische Durchschneidung* von Grund- und angeregter Potentialfläche erforderlich ist. Dabei handelt es sich im zweidimensionalen Fall um einen Punkt, an dem die beiden Potentialflächen die gleiche Energie haben (Abbildung 1.2).

Das Buch [5] liefert einen aktuellen Überblick über die Bedeutung solcher konischen Durchschneidungen für die Photochemie. Prominentes Beispiel sind pericyclische Reaktionen [6] wie die photochemische Ringöffnung von Cyclohexadien [7]. Diese Reaktion wurde auch mit quantendynamischen Methoden untersucht [8, 9, 10].

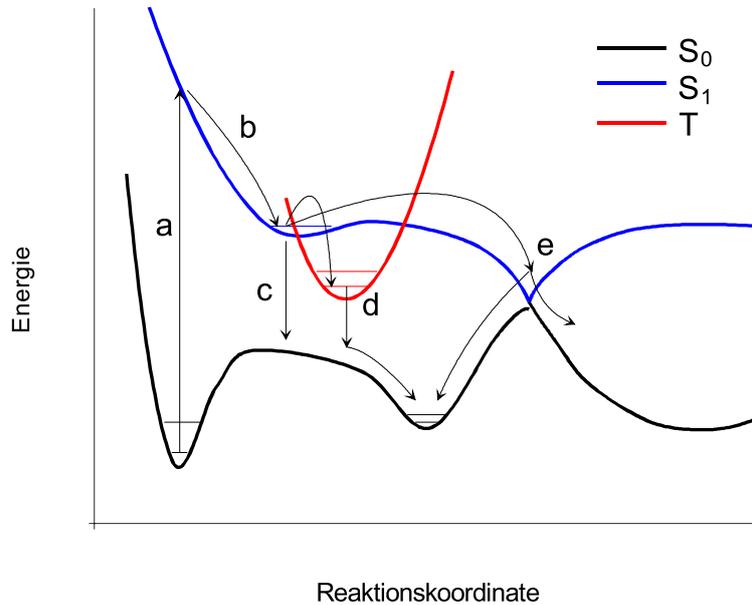


Abbildung 1.1: Potentialkurvenschema einer Photoreaktion: (a) vertikale (Franck-Condon-) Anregung in den S_1 -Zustand, (b) Relaxation zum Minimum der S_1 -Fläche, (c) Vertikale Emission (Fluoreszenz), (d) *Inter-System-Crossing* in den Triplett-Zustand T und Phosphoreszenz sowie (e) strahlungslose Deaktivierung.

1.3.4 Konische Durchschneidungen

Der Begriff der konischen Durchschneidung läßt sich am einfachsten anhand eines Zweiniveausystems illustrieren. Ich halte mich in der folgenden Diskussion an die Arbeiten von Teller [11] sowie Herzberg und Longuet-Higgins [12]. Angenommen das elektronische Problem eines Systems sei bis auf die niedrigsten beiden Zustände mit Energien E_1 und E_2 gelöst. Weiterhin sind zwei Funktionen ϕ_1 und ϕ_2 gegeben, die zusammen mit den schon bekannten Eigenfunktionen eine vollständige Menge bilden⁴. Dann sind die beiden noch fehlenden Eigenfunktionen als Linearkombination von ϕ_1 und ϕ_2 darstellbar:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \quad (1.24)$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung führt auf

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (1.25)$$

⁴ ϕ_1 und ϕ_2 könnten beispielsweise diabatische Wellenfunktionen sein

1 Potentialflächen

Die Energieeigenwerte erhält man durch Lösen der Säkulargleichung

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) - H_{12}H_{21} = 0 \quad (1.26)$$

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22}) + 4(H_{12})^2} \quad (1.27)$$

$E_{1,2}$ sind die beiden adiabatischen Potentialflächen. Falls für ϕ_1 und ϕ_2 diabatische Wellenfunktionen gewählt wurden, lassen sich die beiden Matrixelemente H_{11} und H_{22} als diabatische Potentialflächen interpretieren. Gesucht ist ein Punkt mit $E_1 = E_2$; das ist dann erfüllt, wenn der Term unter der Wurzel null ist, also $H_{11} = H_{22}$ und $H_{12} = 0$.

H_{11} , H_{22} und H_{12} sind Funktionen der Kernkoordinaten, und im Allgemeinen ist $H_{12} \neq 0$. Man benötigt daher mindestens zwei unabhängige Koordinaten, um beide Bedingungen simultan zu erfüllen. Entlang der ersten Koordinate (x) bewegt man sich zunächst so lange, bis man einen Punkt mit $H_{11} = H_{22}$ findet. Dann folgt man der zweiten, zu x orthogonalisierten Koordinate y , bis auch $H_{12} = 0$ ist, und dieser Punkt ist dann die konische Durchschneidung. In der von Herzberg und Longuet-Higgins angeführten Photodissoziation von HNO (Abbildung 1.2) entspricht x dem NH-Abstand und y dem Winkel.

Es ist zu beachten, daß ein solcher Punkt nicht notwendigerweise existieren muß. Falls das System außerdem noch zusätzliche, zu x und y orthogonale Freiheitsgrade (z.B. z) hat, dann sind diese frei wählbar. Das bedeutet, daß die konische Durchschneidung im Koordinatensystem x, y, z einer Linie entlang z entspricht. Weiterhin sei angemerkt, daß die verwendeten Koordinaten keine einfache Entsprechung im Ortsraum haben müssen, da sie als Isolinien für $H_{11} - H_{22}$ und H_{12} definiert sind.

Man definiert also

$$H_{11} = W + h_1x \quad (1.28)$$

$$H_{22} = W + h_2x \quad (1.29)$$

$$H_{12} = ly \quad (1.30)$$

sowie

$$m = \frac{1}{2}(h_1 + h_2) \quad (1.31)$$

$$k = \frac{1}{2}(h_1 - h_2) \quad (1.32)$$

Damit lautet die Säkulargleichung

$$E_{1,2} = W + mx \pm \frac{1}{2}\sqrt{k^2x^2 + l^2y^2} \quad (1.33)$$

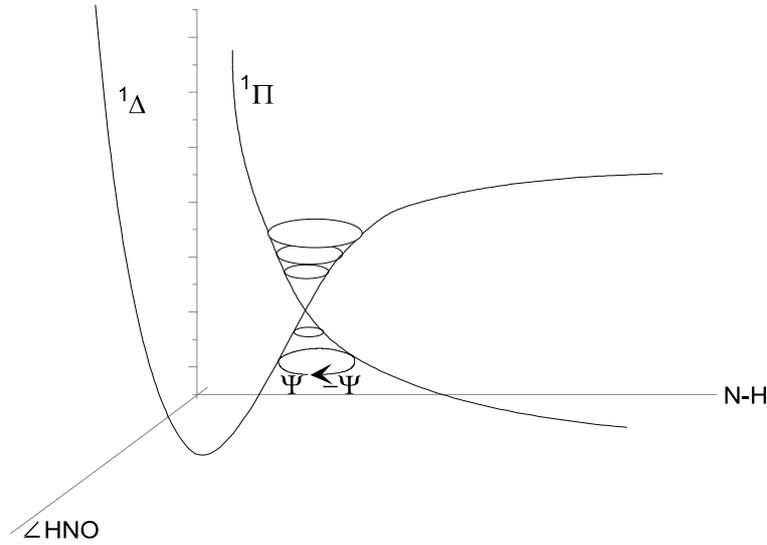


Abbildung 1.2: Die photochemische Dissoziation von HNO als Beispiel für eine konische Durchschneidung (Skizze nach Herzberg und Longuet-Higgins [12]). Aufgetragen ist die Energie des $^1\Delta$ - und des $^1\Pi$ -Zustandes als Funktion der Dissoziationskoordinate und des Winkels. Kreisbewegung führt auf einen Phasenwechsel der Wellenfunktion.

und für $x, y = 0$ ist $E_1 = E_2$. Man kann x und y auch in Polarkoordinaten schreiben:

$$\sqrt{k^2x^2 + l^2y^2} = R \geq 0 \quad (1.34)$$

$$kx = R \cos \theta \quad (1.35)$$

$$ly = R \sin \theta \quad (1.36)$$

R ist dann der Abstand eines Punktes von der konischen Durchschneidung, und θ die Richtung. Löst man die Säkulargleichung und berechnet die Koeffizienten, so erhält man

$$E_1 = W + mx - R, \quad \frac{c_1}{c_2} = -\tan \frac{1}{2}\theta \quad (1.37)$$

$$E_2 = W + mx + R, \quad \frac{c_1}{c_2} = \cot \frac{1}{2}\theta \quad (1.38)$$

Dabei wurden Sinus-Satz und Kosinus-Satz verwendet. Eine Drehung von θ um 360° bei konstantem R entspricht einer zusammenhängenden Bewegung um die konische Durchschneidung⁵. Aufgrund der $\frac{1}{2}\theta$ -Beziehung und der Polstelle des Tangens ändert sich dabei die Phase der Wellenfunktion. Dieser Effekt ist charakteristisch für konische Durchschneidungen.

⁵ Diese Bewegung hat jedoch im Allgemeinen keine einfache Entsprechung Ortsraum, vgl. Abbildung 1.2.

1.4 ab-initio-Moleküldynamik

Bei Moleküldynamik (MD)-Simulationen wird die zeitliche Entwicklung des Systems in klassischer Näherung beschrieben. Eine umfangreicher Überblick über die Durchführung und Auswertung von MD-Simulationen sowie die Berechnung von thermodynamischen Daten anhand der MD-Trajektorien findet sich in Kapitel 7 des Buches von A. Leach [13]. Man unterscheidet rein klassische MD (Molekülmechanik), wo die auf die Kerne wirkenden Kräfte durch empirisch bestimmte analytische Potentialfunktionen berechnet werden, und *ab initio*-MD, wo das Potential durch die elektronische Schrödinger-Gleichung bestimmt ist.

Ich werde im Folgenden nur auf die Grundlagen der *ab initio*-MD eingehen. Hier bewegen sich die Kerne gemäß der klassischen Bewegungsgleichung in dem durch die adiabatische Potentialfläche vorgegebenen Potential. Integration der Bewegungsgleichung führt auf die Kernpositionen als Funktion der Zeit.

1.4.1 Bewegungsgleichung

Die folgenden Betrachtungen skizzieren das Aufstellen einer klassischen Bewegungsgleichung für den eindimensionalen Fall. Sie gelten aber in entsprechender Weise auch für das Vielteilchenproblem. Ich halte mich dabei von der Vorgehensweise her an die Vorlesung von G. Doyen [14]. Ausgangspunkt für die klassische Beschreibung der Kernbewegung ist das zweite Newtonsche Axiom. Im eindimensionalen Fall lautet es für ein einzelnes Teilchen, das sich in einem Potential $V(x)$ bewegt:

$$m\ddot{x} = -\nabla_x V(x) = \dot{p}_x \quad (1.39)$$

Die Punkte kennzeichnen zeitliche Ableitungen. Es ist möglich, diese Gleichung auf ein Variationsprinzip zurückzuführen. Dazu formuliert man die linke Seite um zu

$$m\ddot{x} = \frac{d}{dt}m\dot{x} = \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{x}} \left(\frac{1}{2}m\dot{x}^2 \right) = \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{x}} T \quad (1.40)$$

und erhält

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{x}} T = -\frac{\partial}{\partial x} V(x) \quad (1.41)$$

Dabei ist T die kinetische Energie, die lediglich von der Geschwindigkeit \dot{x} des Teilchens abhängt und nicht vom Ort. Die potentielle Energie V hingegen hängt nur vom Ort ab und nicht von der Geschwindigkeit, es gilt also

$$\frac{\partial}{\partial \dot{x}} V = 0 \quad (1.42)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} T = 0 \quad (1.43)$$

Man kann deshalb in die Bewegungsgleichung anstelle von T und $-V$ jeweils $T - V$ einsetzen,

ohne daß sich das Ergebnis ändert:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{x}} (T - V) = \frac{\partial}{\partial x} (T - V) \quad (1.44)$$

Die Größe $T - V \equiv L$ wird als *Lagrange-Funktion* bezeichnet. Die Bewegungsgleichung in dieser Formulierung heißt *Euler-Gleichung*

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{x}} L(x, \dot{x}) = \frac{\partial}{\partial x} L(x, \dot{x}) \quad (1.45)$$

Sie ist äquivalent mit dem zweiten Newtonschen Axiom. Sie ist außerdem Bedingung dafür, daß das sogenannte Wirkungsintegral

$$W = \int_{t_1}^{t_2} L(x, \dot{x}) dt \quad (1.46)$$

extremal wird. Mit anderen Worten ist der Weg, den das Teilchen zwischen Anfangspunkt $x(t_1)$ und Endpunkt $x(t_2)$ nimmt, dadurch bestimmt, daß auf ihm die Variation $\delta W = 0$ wird. Folglich läßt sich die klassische Bewegungsgleichung als Variationsaufgabe ausdrücken. Im Einzelnen:

$$\delta W = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial x} \delta x + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \delta \dot{x} \right) dt = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial x} \delta x + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \frac{d}{dt} \delta x \right) dt \quad (1.47)$$

Durch partielle Integration erhält man

$$\int \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \frac{d}{dt} \delta x dt = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \delta x - \int \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \delta x dt \quad (1.48)$$

$$\delta W = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) \delta x + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \delta x \Big|_{t_1}^{t_2} = 0 \quad (1.49)$$

Da die Randpunkte fest sind, ist $\delta x(t_1) = 0 = \delta x(t_2)$ und der Randterm fällt weg. Da δx beliebig sein kann, ist die resultierende Gleichung

$$\delta W = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) \delta x dt = 0 \quad (1.50)$$

genau dann erfüllt, wenn der Term in den Klammern null ist. Das ist identisch mit der Euler-Gleichung.

Der praktische Vorteil dieser Formulierung für die folgenden Betrachtungen besteht darin, daß sich zusätzliche Zwangsbedingungen, denen das System unterliegt, auf einfache Weise in der Lagrangefunktion berücksichtigen lassen. Außerdem können Bewegungsgleichungen nicht nur für die Atomkerne, sondern für Freiheitsgrade aller Art in einheitlicher Weise dargestellt werden, was in der Car-Parrinello-Methode [15] zur Anwendung kommt.

1.4.2 Born-Oppenheimer-Moleküldynamik

Ziel ist es, die Kernbewegung in klassischer Näherung zu berechnen. Dies geschieht durch Lösung der klassischen Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{x}} L(x, \dot{x}) = - \frac{\partial}{\partial x} L(x, \dot{x})$$

mit $L = T - V$.

Die kinetische Energie der Kernbewegung ist einfach die Summe der Energien der einzelnen Kerne. Die potentielle Energie hängt ab von der Kernanordnung und der elektronischen Wellenfunktion. Die elektronische Wellenfunktion selbst wird nach Basisfunktionen entwickelt, weshalb man die potentielle Energie als Funktion von Kernkoordinaten und MO-Koeffizienten $\{\mathbf{c}_i\}$ mit $\mathbf{c}_i = (c_{i1}, c_{i2}, \dots)$ schreiben kann.

Die Lagrange-Funktion lautet dann

$$L = \frac{1}{2} \sum_l M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2 - E(\{\mathbf{R}_l\}, \{\mathbf{c}_i\}) \quad (1.51)$$

und die zugehörigen Euler-Gleichungen lauten

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}_l} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_l} \quad (1.52)$$

$$M_l \ddot{\mathbf{R}}_l = -\nabla_l E \quad (1.53)$$

Für einen bestimmten elektronischen Zustand und eine bestimmte Kernkonfiguration ist $E(\{\mathbf{R}_l\}, \{\mathbf{c}_i\})$ als der entsprechende Punkt auf der Born-Oppenheimer-Fläche gegeben. Sind also für einen bestimmten Zeitpunkt die Kernkoordinaten bekannt, so können die zugehörigen MO-Koeffizienten $\{\mathbf{c}_i\}$ der Wellenfunktion durch Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung ermittelt werden. Die Ableitung der potentiellen Energie nach den Kernkoordinaten führen dann auf die Kräfte, die auf die Kerne wirken. Aus den Kräften lassen sich dann wieder die Beschleunigungen ermitteln und man kann die Positionen zu einem späteren Zeitpunkt berechnen. Das ist die Vorgehensweise bei der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik.

1.4.3 Car-Parrinello-Moleküldynamik

Im Falle der CPMD [15,16] werden darüberhinaus die Koeffizienten $\{\mathbf{c}_i\}$ selbst als dynamische Variablen aufgefasst, für die sich ebenfalls eine Bewegungsgleichung aufstellen lässt. Dabei wird angenommen, daß diese sich nur kontinuierlich und nicht sprunghaft ändern können.

Der Lagrange-Funktion ist dazu eine fiktive kinetische Energie der Wellenfunktion hinzuzufügen. Dazu muß eine fiktive Masse μ eingeführt werden, die die Trägheit der Orbitale bei ihrer Bewegung angibt. Die Orbitale selbst müssen weiterhin orthonormiert bleiben, was als Nebenbedingung mit unbestimmten Multiplikatoren zur Lagrange-Funktion hinzugefügt

wird. Insgesamt führt das auf

$$L^{CP} = \frac{1}{2} \sum_l M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2 + \frac{1}{2} \sum_i \mu \dot{\mathbf{c}}_i^\dagger \dot{\mathbf{c}}_i - E(\{\mathbf{R}_l\}, \{\mathbf{c}_i\}) + \sum_{i,j} \left(\Lambda_{ij} \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{c}_j - \delta_{ij} \right) \quad (1.54)$$

und die zugehörigen Euler-Gleichungen lauten

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L^{CP}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_l} = \frac{\partial L^{CP}}{\partial \mathbf{R}_l} \quad (1.55)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L^{CP}}{\partial \dot{\mathbf{c}}_i} = \frac{\partial L^{CP}}{\partial \mathbf{c}_i} \quad (1.56)$$

Es ist zu beachten, daß die durch diese Lagrange-Funktion definierte Erhaltungsgröße

$$E^{CP} = \frac{1}{2} \sum_l M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2 + \frac{1}{2} \sum_i \mu \dot{\mathbf{c}}_i^\dagger \dot{\mathbf{c}}_i + E(\{\mathbf{R}_l\}, \{\mathbf{c}_i\}) \quad (1.57)$$

nicht mit der tatsächlichen physikalischen Energie

$$E = \frac{1}{2} \sum_l M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2 + E(\{\mathbf{R}_l\}, \{\mathbf{c}_i\}) \quad (1.58)$$

identisch ist. Damit die Beschreibung eines Systems mit Car-Parrinello-Moleküldynamik physikalisch sinnvoll ist, muß also gewährleistet werden, daß die fiktive kinetische Energie der Wellenfunktion klein und in guter Näherung konstant ist.

1.4.4 Numerische Integration der Bewegungsgleichung

Die numerische Integration der Bewegungsgleichungen erfolgt in finiten Differenzen. Dabei wird der zu integrierende Bereich zunächst in kleine Abschnitte Δt unterteilt. Dann verwendet man $r(t_0)$, $v(t_0)$ und $a(t_0)$, um $r(t_1)$ und $v(t_1)$ mit $t_1 = t_0 + \Delta t$ zu berechnen. Die Beschleunigung $a(t_1)$ wird als

$$\frac{1}{m} F(t_1) = -\nabla V(r(t_1)) \quad (1.59)$$

berechnet. Die dazu verwendeten Algorithmen gehen davon aus, daß r als Taylor-Reihe dargestellt werden kann:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \dots\Delta t^3 + \dots \quad (1.60)$$

Die ersten drei Terme entsprechen der klassischen Bewegungsgleichung, die höheren lassen sich als Korrekturterme interpretieren, die berücksichtigen, daß anstelle des infinitesimalen

1 Potentialflächen

dt eine endliche Differenz Δt verwendet wird. Die Bedeutung der höheren Terme ist um so größer, je größer man den Zeitschritt Δt wählt. Der Fehler bei Vernachlässigung dieser Terme macht sich durch Abweichungen bei der Energie- und Impulserhaltung bemerkbar. Ein guter Integrationsalgorithmus sollte also möglichst viele Terme der Reihe berücksichtigen und Energie- und Impulserhaltung auch bei größeren Zeitschritten gewährleisten.

Der Verlet-Algorithmus [17] berücksichtigt beispielsweise die Terme bis zur dritten Potenz, sein Fehler ist folglich proportional zu Δt^4 . Ausgangspunkt sind zwei Taylor-Reihen bis zum Δt^3 -Term, die eine vorwärts und die andere rückwärts in der Zeit

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 \quad (1.61)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 \quad (1.62)$$

Addiert man die beiden Reihen, so heben sich die Terme mit ungeraden Exponenten gegenseitig auf. Aufgelöst nach $r(t + \Delta t)$ erhält man dann

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 \quad (1.63)$$

Der Verlet-Algorithmus berücksichtigt also die Terme bis zur dritten Potenz, obwohl in der Formel nur der Δt^2 -Term auftaucht. Man benötigt die Positionen und Beschleunigungen zum Zeitpunkt t sowie die Positionen zum Zeitpunkt $t - \Delta t$. Ein Nachteil ist, daß die Geschwindigkeit nicht explizit auftaucht und zusätzlich berechnet werden muß, was einen zusätzlichen Schritt erfordert und nur mit geringerer Präzision möglich ist.

Diese Schwierigkeit wird beim Velocity-Verlet-Algorithmus [18] behoben. Man benötigt dazu die Positionen, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen zum Zeitpunkt t . Anstelle der zweiten Taylor-Reihe (1.62) wird dabei die Formel

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}[a(t) + a(t + \Delta t)] \quad (1.64)$$

angesetzt. Die eigentliche Berechnung wird dann in drei Schritten durchgeführt:

1. Berechnung von $r(t + \Delta t)$ nach Formel (1.61). damit läßt sich dann $a(t + \Delta t)$ bestimmen (Formel 1.59).
2. Berechnung von $v(t + \frac{1}{2}\Delta t)$

$$v(t + \frac{1}{2}\Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}a(t)\Delta t \quad (1.65)$$

3. Berechnung von $v(t + \Delta t)$

$$v(t + \Delta t) = v(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}a(t + \Delta t)\Delta t \quad (1.66)$$

Dieser Algorithmus wird auch im CPMD-Programmpaket angewendet [16].

1.5 Zusammenfassung

In der Born-Oppenheimer-Näherung werden Elektronen- und Kernbewegung separiert. Die Kerne bewegen sich dann auf dem durch die Potentialfläche vorgegebenen Potential.

Aus der Topographie der Potentialflächen lassen sich die chemischen Eigenschaften eines molekularen Systems ablesen: Minima entsprechen (meta-)stabilen Konformationen oder Isomeren, Sattelpunkte entsprechen Übergangszuständen. Die Reaktionskoordinaten ergeben sich als Verbindungslinien zweier Minima.

An photochemischen Reaktionen sind mehrere Potentialflächen beteiligt, zwischen denen das System durch Absorption und Emission von Strahlung wechseln kann. Zwei Potentialflächen können auch über konische Durchschneidungen direkt verbunden sein.

Bei Moleküldynamiksimulationen (Born-Oppenheimer-Moleküldynamik, BOMD) nimmt man näherungsweise an, daß die Kerne bei ihrer Bewegung auf der Potentialfläche klassischen Trajektorien folgen. Im Fall der Car-Parrinello-MD (CPMD) wird auch die Bewegung der Orbitale durch eine klassische Bewegungsgleichung bestimmt.

1 Potentialflächen

2 Elektronenstruktur

Im Folgenden werden Methoden vorgestellt, um Punkte auf einer Potentialfläche zu berechnen. Spezielles Augenmerk gilt dabei dem *restricted open shell Kohn-Sham*-Verfahren, das im Rahmen dieser Arbeit für die Anwendung auf $\pi - \pi^*$ -Anregungen modifiziert wurde.

Ich beginne mit der Beschreibung von Methoden, die von einer einzelnen Elektronenkonfiguration ausgehen. Beim Hartree-Fock-Verfahren (HF) wird die Elektronenkonfiguration als Näherung für die elektronische Wellenfunktion aufgefasst und variationell optimiert. Beim formal analogen Kohn-Sham-Verfahren (KS) wird auf der Basis der Hohenberg-Kohn-Theoreme das Variationsprinzip auf die resultierende Dichte angewendet. Beide Verfahren können auch auf offenschalige Konfigurationen erweitert werden (ROHF und ROKS).

Der nächste Schritt ist die Verwendung mehrerer Konfigurationen für die elektronische Wellenfunktion, wodurch auch Multikonfigurationszustände und Korrelationseffekte berücksichtigt werden können. Das sind zum einen die CI-Methoden, zum anderen MCSCF. Mit diesen Methoden können auch Spektren elektronisch angeregter Zustände berechnet werden.

2.1 Die elektronische Wellenfunktion

Im Folgenden wird die Struktur der elektronischen Wellenfunktion diskutiert. Ich halte mich dabei von der Vorgehensweise her an das Buch von Lionel Salem [19], beziehe mich aber anstelle von H_2 auf die π -Bindung von Ethylen, um den Zusammenhang mit den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen zu verdeutlichen. Die relevanten Zustände des Ethylens wurden erstmals von Mulliken im Jahre 1932 theoretisch beschrieben [20].

Zunächst wird das VB-Modell [21] diskutiert, in dem die Elektronen immer paarweise korreliert sind. Sinn dieses Abschnittes ist es, die Elektronenkorrelation einzuführen und die in der Literatur häufig verwendeten Begriffe des ionischen oder kovalenten Zustands zu definieren. Auch für die in späteren Kapiteln folgende Besprechung der Bindungsrotation von π -Bindungen sind die hier eingeführten Begriffe relevant.

Im Anschluß daran wird auf das MO-Bild eingegangen. Im Gegensatz zur VB-Theorie werden die Elektronen hier als unabhängige, sich unkorreliert bewegende Teilchen betrachtet. Die resultierenden Wellenfunktionen beschreiben dann einzelne Elektronenkonfigurationen, die offen- oder geschlossenschalig sein können. Am Beispiel des Ethylens wird dann gezeigt, wie durch Linearkombination verschiedener Elektronenkonfigurationen wieder korrelierte Wellenfunktionen entstehen.

2 Elektronenstruktur

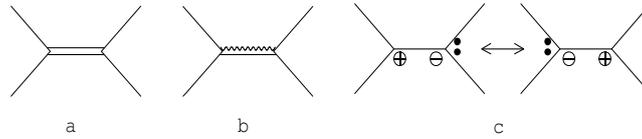


Abbildung 2.1: Valenzstrichformeln von Ethylen. (a) Kovalenter Singulett-Zustand (b) Kovalenter Triplett-Zustand (c) ionische Grenzformeln

2.1.1 VB-Darstellung von Ethylen

Ethylen ist planar und besitzt D_{2h} -Symmetrie. Die Doppelbindungsachse wird als x -Richtung und das Lot auf die Vinylebene wird als z -Richtung gewählt. An der π -Bindung sind die beiden p_z -Orbitale $A(\mathbf{r})$ und $B(\mathbf{r})$ beteiligt, und es stehen insgesamt zwei Elektronen zur Verfügung, die sich in den Spinzuständen α oder β befinden können.

Im Rahmen der VB-Theorie entsteht eine π -Bindung durch die Wechselwirkung der beiden Orbitale. Es kann sich Elektron 1 in Orbital A und Elektron 2 in Orbital B befinden und umgekehrt. Diese Situation wird graphisch durch den Bindestrich bei der kovalenten Bindung symbolisiert (Abb. 2.1a), und die kovalente VB-Wellenfunktion des Singulett-Zustandes ist dann gegeben als

$$\Psi^{kov,A_g} = (AB + BA) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (2.1)$$

Dabei impliziert die Reihenfolge der Einteilchenfunktionen die Benennung der Elektronenkoordinaten. Die räumliche Symmetrie dieser Wellenfunktion ist A_g . Da der Ortsanteil der Wellenfunktion symmetrisch bezüglich der Umbenennung der Elektronenkoordinaten ist, muß der Spinanteil aufgrund des Pauli-Prinzips antisymmetrisch sein.

Ψ^{kov,A_g} ist stark korreliert: Wenn sich das erste Elektron im Orbital A befindet, so ist das zweite Elektron im Orbital B und umgekehrt. Zwar ist es möglich, daß sich beide Elektronen im gleichen räumlichen Bereich (dem Überlappbereich) befinden, allerdings können sie nicht im gleichen Basisorbital sein, und werden sich deshalb auch räumlich im Wesentlichen an unterschiedlichen Kernen befinden.

Die VB-Wellenfunktion des Triplett-Zustandes ergibt sich durch Wahl einer symmetrischen Spinfunktion. Die Ortsfunktion muß dann antisymmetrisch sein, wofür es in unserer minimalen Basis nur die Möglichkeit $AB - BA$ gibt, die B_{3u} -Symmetrie besitzt. Somit ist die Triplett-Wellenfunktion ebenfalls kovalent (beziehungsweise diradikalisch, symbolisiert durch eine gewellte Linie, Abb. 2.1b) und ist entsprechend den drei möglichen symmetrischen Spin-

zuständen dreifach entartet:

$$\Psi^{kov,B_{3u}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (AB - BA) \cdot \begin{cases} \alpha\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha) \\ \beta\beta \end{cases} \quad (2.2)$$

Desweiteren sind noch ionische Formeln möglich, die den mesomeren Grenzformeln in Abbildung 2.1c entsprechen. Es gibt dabei zwei Linearkombinationen mit unterschiedlicher räumlicher Symmetrie, die beide bezüglich der Vertauschung der Elektronen im Ortsanteil symmetrisch sind und deshalb Singulett-Zustände sind:

$$\Psi^{ion,A_g} = \frac{1}{\sqrt{2}} (AA + BB) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (2.3)$$

$$\Psi^{ion,B_{3u}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (AA - BB) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (2.4)$$

Die Wellenfunktionen Ψ^{ion,A_g} und Ψ^{kov,A_g} besitzen die gleiche räumliche Symmetrie. Die Beschreibung des Grundzustands kann daher verbessert werden, wenn man eine Linearkombination

$$\Psi^{A_g} = \Psi^{kov,A_g} + \lambda \Psi^{ion,A_g} \quad (2.5)$$

bildet und den Mischungsparameter variational optimiert. Das zugehörige Gleichungssystem besitzt zwei Wellenfunktionen als Lösungen, die erste ist der Grundzustand, die zweite ein angeregter Zustand. Obwohl die Anteile Ψ^{kov,A_g} und Ψ^{ion,A_g} nicht orthogonal sind, ist es praktisch, den Bindungscharakter in kovalenten und ionischen Anteilen zu charakterisieren. Man beachte, daß in unserem Bild die Triplet-Zustände nur kovalente und keine ionischen Terme enthalten können, da nur die zwei p_z -Orbitale A und B zur Verfügung stehen, und sich zwei Elektronen mit gleichem Spin nicht im gleichen Orbital aufhalten können.

2.1.2 MO-Wellenfunktion und Elektronenkonfiguration

Slaterdeterminanten

Anstelle der paarweise korrelierten Beschreibung im vorigen Abschnitt betrachtet man im MO-Bild die Elektronen näherungsweise als unabhängig. Jedes Elektron besetzt ein Spinorbital $\chi(\mathbf{x})$, das wiederum in ein räumliches Orbital $\psi(\mathbf{r})$ und eine Spinfunktion (α oder β) separiert werden kann. Die Wellenfunktion eines Ensembles aus unabhängigen, ununterscheidbaren Elektronen ist dann ein antisymmetrisiertes Produkt der besetzten Spinorbitale, eine Slater-Determinante.

Slaterdeterminanten, in denen die Ortsorbitale für die Elektronen alle unterschiedlich sein dürfen, nennt man uneingeschränkt (*unrestricted*). In eingeschränkten (*restricted*) Determinanten sind die Ortsfunktionen für α und β paarweise gleich, was dem Bild von doppelt

2 Elektronenstruktur

besetzten Orbitalen entspricht. Sind dabei weiterhin alle Orbitale doppelt besetzt, so ist die Wellenfunktion geschlossenschalig (*closed shell*), andernfalls offenschalig (*open shell*).

Um eine bestimmte Elektronenkonfiguration zu beschreiben, muß der Wellenfunktion außerdem eine definierte Multiplizität zugeordnet werden können. Das heißt, sie muß eine Eigenfunktion des Operators für den Gesamtspin, \hat{S}^2 , sein. Bei offenschaligen Konfigurationen können dazu mehrere Slaterdeterminanten erforderlich sein, im geschlossenschaligen Fall genügt eine einzige, die dann einen Singulett-Zustand repräsentiert.

2.1.3 Elektronenkonfigurationen für Ethylen

Die obigen Ausführungen werden nun wieder am Beispiel des Ethylens verdeutlicht. Die räumlichen π -Orbitale des Ethylens können durch Linearkombination der beiden p_z -Orbitale an den Kohlenstoffatomen dargestellt werden:

$$\pi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (A(\mathbf{r}) - B(\mathbf{r})) \quad B_{2g}\text{-Symmetrie, antibindend} \quad (2.6)$$

$$\pi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (A(\mathbf{r}) + B(\mathbf{r})) \quad B_{1u}\text{-Symmetrie, bindend} \quad (2.7)$$

Daraus ergeben sich die vier Spinorbitale. Im Folgenden ist die Benennung der Elektronenkoordinaten ($\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$) wieder durch die Reihenfolge der Orbitale impliziert. Desweiteren werden Elektronen mit β -Spin durch Überstreichen der Orbitale gekennzeichnet. Die vier möglichen Konfigurationen des Ethylens, die durch eine einzelne Slaterdeterminante darstellbar sind, lauten dann:

$$\Psi_{S_0, A_g} = |\pi_1 \bar{\pi}_1| = \frac{1}{2\sqrt{2}} (AA + AB + BA + BB) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (2.8)$$

$$\Psi_{T, B_{3u}} = |\pi_1 \pi_2| = \frac{1}{\sqrt{2}} (BA - AB) \cdot \alpha\alpha \quad (2.9)$$

$$\Psi_{T', B_{3u}} = |\bar{\pi}_1 \bar{\pi}_2| = \frac{1}{\sqrt{2}} (BA - AB) \cdot \beta\beta \quad (2.10)$$

$$\Psi_{S_2, A_g} = |\pi_2 \bar{\pi}_2| = \frac{1}{2\sqrt{2}} (AA - AB - BA + BB) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (2.11)$$

Ψ_{S_0} ist die Singulett-Grundzustandswellenfunktion, Ψ_T und $\Psi_{T'}$ sind einfach angeregte Triplettwellenfunktionen, und Ψ_{S_2} ist eine zweifach angeregte Singulettwellenfunktion. Ψ_{S_0} und Ψ_{S_2} sind geschlossenschalig, Ψ_T und $\Psi_{T'}$ offenschalig. Zur Illustration der Bindungsverhältnisse wurden die Determinanten ausmultipliziert und nach Orts- und Spinanteil separiert. Die Terme lassen sich dann in Form von mesomeren Grenzformeln schreiben und im Rahmen der VB-Theorie interpretieren (Abb. 2.1).

Man erkennt, daß die MO-Wellenfunktionen Ψ_{S_0} und Ψ_{S_2} Linearkombinationen der beiden A_g -VB-Wellenfunktionen mit jeweils gleicher Gewichtung der ionischen und kovalenten Terme sind. Die starke Korrelation der VB-Wellenfunktion ist damit verlorengegangen. Die Triplett-

MO-Wellenfunktionen Ψ_T und $\Psi_{T'}$ sind dagegen identisch mit dem VB-Fall.

Die beiden verbleibenden Slaterdeterminanten $|\pi_1\bar{\pi}_2|$ und $|\bar{\pi}_1\pi_2|$ sind keine Eigenfunktionen des \hat{S}^2 -Operators. Man kann sie also nicht wie die anderen Determinanten als Produkt einer Orts- und einer Spinfunktion schreiben. Man kann jedoch zwei Linearkombinationen bilden, die Triplet- beziehungsweise Singulett-Eigenfunktionen von \hat{S}^2 sind:

$$\Psi_{T'',B_{3u}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi_1\bar{\pi}_2| + |\bar{\pi}_1\pi_2|) = \frac{1}{\sqrt{2}}(BA - AB) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (2.12)$$

$$\Psi_{S_1,B_{3u}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi_1\bar{\pi}_2| - |\bar{\pi}_1\pi_2|) = \frac{1}{\sqrt{2}}(AA - BB) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (2.13)$$

Bei der Triplet-Linearcombination $\Psi_{T''}$ erkennt man, daß bei der Darstellung in der $\{A, B\}$ -Basis der Ortsanteil identisch ist mit Ψ_T und $\Psi_{T'}$. Somit hat Ethylen in diesem Bild einen einzigen, wie erwartet dreifach entarteten Triplet-Zustand. Die Singulett-Wellenfunktion $\Psi_{S_1,B_{3u}}$ ist zwitterionisch und identisch mit der entsprechenden VB-Wellenfunktion.

Die sechs MO-Wellenfunktionen entsprechen jeweils einzelnen Elektronenkonfigurationen, wobei $\Psi_{S_1,B_{3u}}$, $\Psi_{T,B_{3u}}$, $\Psi_{T',B_{3u}}$, und $\Psi_{T'',B_{3u}}$ bezogen auf die Referenz Ψ_{S_0,A_g} einfach angeregt sind, und Ψ_{S_2,A_g} zweifach angeregt ist. Man beachte, daß B_{3u} -Singulett- und -Tripletzustand zwar in MO-Theorie die gleiche Orbitalbesetzung aufweisen, in der VB-Interpretation aber völlig andere Bindungsverhältnisse repräsentieren.

Korrelation im MO-Bild

Falls im MO-Bild Korrelationseffekte beschrieben werden sollen, müssen Linearkombinationen von MO-Wellenfunktionen gleicher Symmetrie gebildet werden. In unserem Fall kommen nur die beiden Singulett- A_g -Konfigurationen in Frage, und man kann zum Beispiel durch Addition und Subtraktion die entsprechenden kovalenten und ionischen VB-Wellenfunktionen erzeugen.

$$\Psi^{kov,A_g} = \Psi_{S_0,A_g} - \Psi_{S_2,A_g} \quad (2.14)$$

$$\Psi^{ion,A_g} = \Psi_{S_0,A_g} + \Psi_{S_2,A_g} \quad (2.15)$$

2.2 Das Hartree-Fock-Verfahren

Beim Hartree-Fock-Verfahren wird eine einzelne Konfiguration als Näherung für die elektronische Wellenfunktion angesetzt und durch ein Variationsverfahren optimiert. Die genaue Vorgehensweise wird in einführenden Quantenchemie-Lehrbüchern ausführlich behandelt [22, 23].

2.2.1 Energie

Wir betrachten zunächst den Fall, daß eine einzelne Slater-Determinante zur Darstellung der Konfiguration ausreicht:

$$\Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\psi) \quad (2.16)$$

$\{\psi_i\}$ sind dabei die Spinorbitale, die orthonormal gewählt werden. Der Energieerwartungswert einer solchen Wellenfunktion beträgt

$$\begin{aligned} E^{HF} &= \langle \Psi^{HF} | \hat{H} | \Psi^{HF} \rangle \\ &= \sum_i^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{kk} \end{aligned} \quad (2.17)$$

mit

$$h_i = \langle \psi_i(1) | \hat{h} | \psi_i(1) \rangle \quad (2.18)$$

$$J_{ij} = \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(1)\psi_j(2) \rangle = \langle \psi_i(1) | \hat{J}_j | \psi_i(1) \rangle \quad (2.19)$$

$$K_{ij} = \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(1)\psi_i(2) \rangle = \langle \psi_i(1) | \hat{K}_j | \psi_i(1) \rangle \quad (2.20)$$

wobei h_i als Core-, J_{ij} als Coulomb- und K_{ij} als Austauschintegrale bezeichnet werden. Die zugehörigen Operatoren sind definiert als

$$\hat{h} |\psi_i\rangle = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_I^M \frac{Z_I}{r_I} \right] |\psi_i\rangle \quad (2.21)$$

$$\hat{J}_j |\psi_i\rangle = |\psi_i\rangle \int \psi_j^* \frac{1}{r_{12}} \psi_j dr \quad (2.22)$$

$$\hat{K}_j |\psi_i\rangle = |\psi_j\rangle \int \psi_j^* \frac{1}{r_{12}} \psi_i dr \quad (2.23)$$

Die Core-Integrale enthalten die kinetische Energie der Elektronen und die potentielle Energie im Feld der Kerne, und E^{HF} enthält jeweils ein Core-Integral pro Elektron.

Die Coulomb- und Austauschintegrale beschreiben die paarweise Wechselwirkung der Elektronen, entsprechend gibt es für jedes der $\frac{1}{2}N(N-1)$ Elektronenpaare jeweils ein Coulomb- und ein Austauschintegral. Man beachte, daß die Selbstwechselwirkungsintegrale J_{ii} und K_{ii} sich gegenseitig aufheben.

Das Coulomb-Integral J_{ij} ist klassisch interpretierbar, es beschreibt die gemittelte Coulomb-

Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen in den Orbitalen i und j . Die Summe aller Coulomb-Integrale wird als Hartree-Energie bezeichnet. Der zugehörige Coulomb-Operator \hat{J}_j ist lokal. Das Austauschintegral K_{ij} ist hingegen eine Folge der Antisymmetrie der Wellenfunktion, es läßt sich mit Hilfe des Pauli-Prinzips interpretieren: Wenn die beiden Elektronen den gleichen Spin haben, so können sie sich nicht im gleichen Orbital befinden und werden deshalb im Mittel einen größeren Abstand haben. Aus diesem Grund wird die Coulomb-Abstoßung zwischen ihnen kleiner sein. Das Austauschintegral kann daher als Korrekturterm für die Hartree-Energie aufgefasst werden, der diesen Effekt wiedergibt. Wenn die beiden Elektronen unterschiedliche Spins haben, ist das Austauschintegral null. Der Austauschoperator \hat{K}_j ist nichtlokal.

Da die Kernkoordinaten konstant sind, ist die Kern-Kern-Abstoßungsenergie V_{kk} nur eine additive Konstante und wird im Folgenden weggelassen.

2.2.2 Hartree-Fock-Gleichungen

E^{HF} wird nun durch Funktionalvariation minimiert. Für einen stationären Punkt muß gelten, daß E^{HF} für infinitesimale Variationen der Orbitale konstant bleibt, daß also $\delta E^{HF} = 0$ ist. Weiterhin müssen die Orbitale orthonormiert bleiben. Diese Nebenbedingung wird durch Lagrange-Multiplikatoren θ_{ji} berücksichtigt.

$$L = E^{HF} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \theta_{ji} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \delta L &= \delta \left[\langle \Psi^{HF} | \hat{H} | \Psi^{HF} \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \theta_{ji} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \right] \\ &= \sum_i^N \langle \delta \psi_i | \left[\hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j | \psi_i \rangle - \sum_{j=1}^N \hat{K}_j | \psi_i \rangle - \sum_{j=1}^N | \psi_j \rangle \theta_{ji} \right] \\ &\quad + \sum_i^N \left[\langle \psi_i | \hat{h} + \sum_{j=1}^N \langle \psi_i | \hat{J}_j - \sum_{j=1}^N \langle \psi_i | \hat{K}_j - \sum_{j=1}^N \theta_{ij} \langle \psi_j | \right] | \delta \psi_i \rangle \\ &= \sum_i^N \langle \delta \psi_i | \left[\hat{F} | \psi_i \rangle - \sum_{j=1}^N | \psi_j \rangle \theta_{ji} \right] + \sum_i^N \left[\langle \psi_i | \hat{F} - \sum_{j=1}^N \theta_{ij} \langle \psi_j | \right] | \delta \psi_i \rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.25)$$

Dabei wurden bei Bedarf die Summationsindices und Integrationsvariablen umbenannt, um $\langle \delta \psi_i(1) |$ und $| \delta \psi_i(1) \rangle$ ausklammern zu können. Außerdem wurde der Fock-Operator

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j^N \hat{J}_j - \sum_j^N \hat{K}_j \quad (2.26)$$

2 Elektronenstruktur

eingeführt, der hermitesch ist.

Die Bedingung $\delta L = 0$ muß für beliebige infinitesimale Variationen $\langle \delta\psi_i |$ und $|\delta\psi_i\rangle$ erfüllt sein, was genau dann der Fall ist, wenn alle Terme in den eckigen Klammern null sind. Man erhält dann als Bestimmungsgleichungen für die Orbitale:

$$\hat{F} |\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^N |\psi_j\rangle \theta_{ji} \quad (2.27)$$

$$\langle \psi_i | \hat{F} = \sum_{j=1}^N \theta_{ij} \langle \psi_j | \quad (2.28)$$

Somit gilt für die Matrixelemente des Fock-Operators:

$$F_{ji} = \langle \psi_j | \hat{F} |\psi_i\rangle = \theta_{ji} \quad (2.29)$$

Das zweite Gleichungssystem läßt sich alternativ auch als Differenz zum ersten angeben. Man bildet (2.27) – (2.28)[†] und erhält:

$$\left(\hat{F} - \hat{F}^\dagger \right) |\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^N (\theta_{ji} - \theta_{ij}^*) |\psi_j\rangle = 0 \quad (2.30)$$

$$\langle \psi_j | \hat{F} - \hat{F}^\dagger |\psi_i\rangle = \theta_{ji} - \theta_{ij}^* = 0 \quad (2.31)$$

In dieser Formulierung entspricht die zweite Bedingung der Forderung, daß die Matrix der Lagrange-Multiplikatoren hermitesch sein muß. Da $\hat{F} = \hat{F}^\dagger$ ist, ist diese Bedingung triviale Weise erfüllt, so daß für die Bestimmung der Orbitale das erste Gleichungssystem genügt. Man bezeichnet dieses Gleichungssystem als Hartree-Fock-Gleichungen.

Da die Matrix der Lagrange-Multiplikatoren hermitesch ist, läßt sie sich durch eine unitäre Transformation diagonalisieren. Der Fock-Operator \hat{F} ist gegenüber dieser Transformation invariant. So erhält man schließlich die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\hat{F} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (2.32)$$

Formal handelt es sich um eine Schrödinger-Gleichung für ein Eielektronensystem. Der zugehörige Eielektronen-Hamilton-Operator ist der Fock-Operator \hat{F} . Er enthält die kinetische Energie eines einzelnen Elektrons, die potentielle Energie im Feld der Kerne, sowie die gemittelte Coulomb- und Austauschwechselwirkung im Feld von N Elektronen (und nicht $N - 1$). Die Eigenfunktionen sind die kanonischen Hartree-Fock-Orbitale. Die Orbitale mit den N niedrigsten Eigenwerten sind besetzt, die übrigen Lösungen bezeichnet man als virtuelle Orbitale. Die Eigenwerte ϵ_i lassen sich als Orbitalenergien interpretieren.

Man beachte, daß \hat{F} selbst von den Orbitalen abhängt. Es handelt sich bei den Hartree-Fock-

Gleichungen also um ein Pseudoeigenwertproblem, das iterativ berechnet werden muß, bis die Lösungen selbstkonsistent sind. Man spricht daher auch von einem *self-consistent field* (SCF)-Verfahren.

2.2.3 Korrelationsenergie

Beim Hartree-Fock-Verfahren wird die beste Einzelkonfiguration zur Beschreibung des elektronischen Systems berechnet. Die Elektronen werden dabei als unabhängige Teilchen in einem effektiven Potential betrachtet, und Korrelationseffekte werden vernachlässigt. Der Fehler von E^{HF} gegenüber dem exakten Energieeigenwert der elektronischen Schrödinger-Gleichung E wird als Korrelationsenergie E^{korr} bezeichnet:

$$E = E^{HF} + E^{korr} \quad (2.33)$$

Mögliche Ansätze zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation sind Multikonfigurationswellenfunktionen (CI, MCSCF), störungstheoretische Methoden (MP2) oder Dichtefunktionaltheorie.

2.3 Das Kohn-Sham-Verfahren

Das Kohn-Sham-Verfahren [25, 24] ähnelt formal dem Hartree-Fock-Verfahren. Es wird ebenfalls eine einzelne Konfiguration variationell optimiert. Allerdings wird sie dabei nicht als Näherung für die exakte Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung verwendet. Stattdessen wird die Energie als Funktional der Elektronendichte betrachtet.

Die aus der Einzelkonfigurationswellenfunktion resultierende Dichte wird dann in das Funktional eingesetzt und variationell optimiert. Auf diese Weise enthält man eine Grundzustandsenergie, die bereits den Beitrag der Korrelationsenergie enthält, ohne daß die korrelierte Bewegung der Elektronen explizit beschrieben werden muß.

2.3.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme

Grundlage für diese Vorgehensweise sind die Hohenberg-Kohn-Theoreme [26]. Diese besagen, daß es eine 1:1-Entsprechung zwischen externem Potential¹ und Grundzustandselektronendichte gibt.

In einem N -Elektronensystem legt das externe Potential den Hamilton-Operator fest, und aus der Grundzustandseigenfunktion läßt sich dann die Elektronendichte berechnen.

Aussage des ersten Theorems ist nun, daß dieser Vorgang umkehrbar ist. Eine gegebene Dichte für N Elektronen bestimmt eindeutig bis auf eine additive Konstante das externe Potential

¹in diesem Fall das durch die Kerne hervorgerufene Potential \hat{V}_{ek}

2 Elektronenstruktur

und damit den Hamilton-Operator. Folglich ist die Grundzustandsenergie nicht nur durch die Schrödinger-Gleichung, sondern auch als Funktional der Elektronendichte eindeutig bestimmt. Das zweite Theorem besagt dann, daß bezüglich der Elektronendichte ein Variationsverfahren angewendet werden kann. Die tatsächliche Grundzustandselektronendichte ist diejenige, die das Energiefunktional minimiert.

2.3.2 Kohn-Sham-Formalismus

Energie

Beim Kohn-Sham-Verfahren wird angenommen, daß die tatsächliche Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ durch eine einzelne Konfiguration Ψ^{KS} aus Spinorbitalen $\{\psi_i^{KS}(\mathbf{r}, \omega)\}$, den Kohn-Sham-Orbitalen, dargestellt werden kann. Falls also das Energiefunktional $E[\rho]$ bekannt ist, kann man in dieses anstelle der aus der exakten Grundzustandswellenfunktion resultierenden Dichte die Dichte

$$(\Psi^{KS})^* \Psi^{KS} = \sum_{i=1}^N \sum_{\omega=\alpha,\beta} (\psi_i^{KS})^* \psi_i^{KS} \quad (2.34)$$

einsetzen und erhält trotzdem die exakte Energie.

Die Schwierigkeit besteht nun darin, $E[\rho]$ zu bestimmen. Man kann davon ausgehen, daß die kinetische Energie, die potentielle Energie im Feld der Kerne und der Hartree-Term in $E[\rho]$ den größten Anteil ausmachen. Was noch fehlt ist die Austausch-Energie, die Korrelationsenergie sowie ein Korrekturterm zur kinetischen Energie aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Diese Beiträge sind im Term $E_{XC}[\rho]$ als Austausch-Korrelationsenergie zusammengefasst. Der Energieausdruck lautet dann also

$$E^{KS}[\rho] = T + V_{ek}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{kk} \quad (2.35)$$

mit

$$T = \sum_i \langle \psi_i^{KS} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i^{KS} \rangle \quad (2.36)$$

$$V_{ek} = \int \hat{V}_{ek} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.37)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.38)$$

Auf die additive Konstante V_{kk} wird im Folgenden wieder verzichtet.

Kohn-Sham-Gleichungen

Es wird nun wieder das Variationsverfahren angewendet. Da $E[\rho]$ als Funktional der Dichte gegeben ist, aber nach den Orbitalen abgeleitet werden soll, ist hier die Kettenregel anzu-

wenden. Ebenso wie beim Hartree-Fock-Verfahren muß die Energie stationär sein unter der Nebenbedingung, daß die Kohn-Sham-Orbitale orthonormal sind. Man erhält letztlich wieder ein iterativ zu lösendes Pseudoeigenwertproblem, die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{ek} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \hat{V}_{XC} \right] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (2.39)$$

$$\hat{F}^{KS} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (2.40)$$

Die Kohn-Sham-Gleichungen sind (Pseudo-)Eigenwertgleichungen des effektiven Einteilchen-Operators \hat{F}^{KS} . Ihre Eigenfunktionen sind die Orbitale, die zusammen die exakte Dichte liefern. \hat{V}_{XC} ist das sogenannte Austausch-Korrelations-Potential. Es ist formal definiert als

$$\hat{V}_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.41)$$

Man beachte, daß $\hat{V}_{XC}[\rho]$ in dieser Formulierung ein lokales Potential ist. Die Schwierigkeit besteht nun darin, einen Ausdruck für $\hat{V}_{XC}[\rho]$ beziehungsweise $E_{XC}[\rho]$ zu finden. Der nächste Abschnitt beschreibt einige Ansätze, die dafür in der Praxis verwendet werden.

2.3.3 Funktionale

LDA

Der einfachste Fall ist die lokale Dichte-Näherung (LDA). Hier werden die Austausch- und Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases verwendet [25].

Wenn also in einem Volumenelement am Ort \mathbf{r}_0 die Elektronendichte des zu berechnenden Systems den Wert $\rho(\mathbf{r}_0)$ hat, dann wird für $E_{XC}[\rho]$ die Austausch- und Korrelationsenergie eines homogenen Elektronengases mit der gleichen Dichte eingesetzt.

Die Austauschenergie eines homogenen Elektronengases kann exakt berechnet werden, was beispielsweise im Kapitel 9 des Buches von Udo Scherz [27] beschrieben wird. Die Austauschenergie pro Elektron beträgt in atomaren Einheiten

$$\epsilon_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \quad (2.42)$$

Die Korrelationsenergie pro Elektron ϵ_C wurde beispielsweise von Ceperley und Alder durch Monte-Carlo-Rechnungen bestimmt [28]. Die Austausch-Korrelationsenergie ergibt sich dann als

$$E_{XC}^{LDA} = \int \epsilon_X(\rho) \rho d^3\mathbf{r} + \int \epsilon_C(\rho) \rho d^3\mathbf{r} \quad (2.43)$$

Bei *spin unrestricted* Wellenfunktionen wird anstelle der LDA die lokale Spindichte-Näherung (LSD) angewendet. Auf diese Weise können zum Beispiel Triplett-Zustände berechnet werden.

Gradientenkorrektur

LDA kann an Punkten, an denen sich die Dichte stark ändert, also beispielsweise an den Rändern eines Moleküls², versagen. Verbesserung ist durch Gradientenkorrekturen möglich, also durch Funktionale, die den Gradienten der Dichte enthalten.

Dabei werden oft empirische Parameter verwendet, die beispielsweise durch Fit an *ab initio*-Rechnungen oder experimentelle Daten erhalten werden. Ein häufig verwendetes gradientenkorrigiertes Funktional ist beispielsweise BLYP, mit dem Austauschterm von Becke [29] und dem Korrelationsterm von Lee, Yang und Parr [30]:

$$E_{XC} = E_X^{B88} + E_C^{LYP} \quad (2.44)$$

Hybridfunktionale

Der nichtlokale Hartree-Fock-Austauschoperator \hat{K}_j (2.23) repräsentiert den exakten Austausch für ein System aus unabhängigen Fermionen. In der Dichtefunktionaltheorie ist die Austausch-Energie hingegen ein Funktional der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ und nicht von $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Somit wird der Austauschoperator in Kohn-Sham-Formulierung durch ein lokales Potential dargestellt.

In der Praxis zeigt sich jedoch, daß Funktionale mit einem hybriden HF/KS-Austauschoperator numerisch oft bessere Ergebnisse liefern. Ein häufig verwendetes Hybrid-Funktional ist B3LYP [31], dessen Austausch-Beitrag sich aus folgenden Anteilen zusammensetzt:

$$E_X^{B3LYP} = (1 - \alpha_0)E_X^{LSD} + \alpha_0 E_X^{HF} + \alpha_X E_X^{B88} \quad (2.45)$$

Der Korrelationsbeitrag setzt sich zusammen aus dem bereits erwähnten gradientenkorrigierten E_C^{LYP} sowie aus dem LDA-Funktional von Vosko, Wilk und Nusair (E_C^{VWN} , [33]):

$$E_C^{B3LYP} = (1 - \alpha_C)E_C^{VWN} + \alpha_C E_C^{LYP} \quad (2.46)$$

α_0 , α_X und α_C sind Fitparameter, die von A. Becke bestimmt wurden [32,34].

Selbstwechselwirkung

Es sei noch angemerkt, daß die Hartree-Energie im Kohn-Sham-Energieausdruck noch die Selbstwechselwirkung enthält. Im exakten Austausch-Korrelations-Funktional muß diese daher kompensiert sein, was in den genäherten Funktionalen normalerweise nicht der Fall ist. Eine explizite Korrektur der Selbstwechselwirkung führt auf Kohn-Sham-Gleichungen mit orbitalabhängigen Operatoren [35].

²Ein anders Beispiel ist die Berechnung von Reaktionen, bei denen sich die Oberfläche des Moleküls stark ändert.

2.4 ROHF und ROKS

Es ist im Rahmen des Hartree-Fock-Verfahrens auch möglich, Konfigurationen für energetisch niedrigliegende angeregte Zustände selbstkonsistent zu optimieren. Bei Triplett-Zuständen kann dabei eine *spin unrestricted* Slaterdeterminante angesetzt werden (UHF). Angeregte Singulett-Zustände können durch eine *restricted open shell*-Konfiguration beschrieben werden (ROHF [36, 37, 38, 39, 40, 41, 42]). Diese kann, wie bereits am Beispiel des Ethylens gesehen, nicht mehr durch eine einzelne Slater-Determinante dargestellt werden. Das Verfahren ist auch auf den Kohn-Sham-Formalismus übertragbar [44, 43].

2.4.1 SCF-Gleichungen

Die Verwendung von *restricted open shell*-Konfiguration führt auf SCF-Gleichungen mit orbitalabhängigen Eielektronenoperatoren. Im Folgenden werden für einen solchen Fall die korrekten Variationsbedingungen hergeleitet, wobei ich mich am Formalismus von Hirao und Nakatsuji [40] orientiere. Ich beziehe mich allerdings auf den Kohn-Sham-Fall, da dieser im praktischen Teil der Arbeit zur Anwendung kommt.

Die Energie der offenschaligen Konfiguration ist genau wie beim geschlossenschaligen Fall ein Funktional der Orbitale $\{|\psi_j\rangle\}$ und $\{\langle\psi_j|\}$, und es sollen diejenigen Orbitale bestimmt werden, für die die Energie stationär ist:

$$\begin{aligned}
 \delta L &= \delta \left[E[\psi_j, \psi_j^*] - \sum_{i,j} \theta_{ji} (\langle\psi_i|\psi_j\rangle - \delta_{ij}) \right] \\
 &= \sum_i \langle\delta\psi_i| \left[\hat{F}_i |\psi_i\rangle - \sum_j |\psi_j\rangle \theta_{ji} \right] \\
 &\quad + \sum_i \left[\langle\psi_i| \hat{F}_i^\dagger - \sum_j \theta_{ij} \langle\psi_j| \right] |\delta\psi_i\rangle = 0
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

Diese Bedingung ist wieder erfüllt, wenn alle Terme in eckigen Klammern null sind, was auf zwei Sätze von SCF-Gleichungen führt. Der einzige Unterschied zu Gleichung (2.27) und (2.28) ist, daß die Eielektronenoperatoren orbitalabhängig sind:

$$\hat{F}_i |\psi_i\rangle = \sum_j |\psi_j\rangle \theta_{ji} \tag{2.48}$$

$$\langle\psi_i| \hat{F}_i^\dagger = \sum_j \theta_{ij} \langle\psi_j| \tag{2.49}$$

2 Elektronenstruktur

Die Fock-Matrixelemente sind gegeben als

$$\theta_{ji} = \langle \psi_j | \hat{F}_i | \psi_i \rangle \quad (2.50)$$

Bildet man die Differenz (2.48) – (2.49)[†] so erkennt man, daß die Fock-Matrix wieder hermitesch sein muß:

$$\begin{aligned} \theta_{ji} - \theta_{ij}^* &= 0 \\ \langle \psi_j | \hat{F}_i - \hat{F}_j | \psi_i \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (2.51)$$

Im Gegensatz zum geschlossenschaligen Fall ist hier im Allgemeinen $\hat{F}_i - \hat{F}_j \neq 0$, so daß diese Bedingung nicht trivial erfüllt ist, sondern gesondert berücksichtigt werden muß. Die Erfüllung von Gleichung (2.51) ist gleichbedeutend mit dem verallgemeinerten Brillouin-Theorem [45]. Ziel ist es nun, einen neuen Satz von SCF-Gleichungen aufzustellen, in dem beide Bedingungen berücksichtigt sind. Das kann dadurch bewerkstelligt werden, daß man Gleichung (2.51) mit einem beliebigen reellen Gewichtungsfaktor multipliziert und zu Gleichung 2.48 hinzuaddiert [40]:

$$\begin{aligned} \hat{F}_i | \psi_i \rangle &= \sum_j | \psi_j \rangle \theta_{ji} + \lambda_{ji} (\theta_{ij}^* - \theta_{ji}) \\ &= \sum_j | \psi_j \rangle [(1 - \lambda_{ji}) \theta_{ji} + \lambda_{ji} \theta_{ij}^*] \end{aligned} \quad (2.52)$$

oder

$$\left[\hat{F}_i - \sum_j | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \hat{G}_{ji} \right] | \psi_i \rangle = 0 \quad (2.53)$$

mit

$$\hat{G}_{ji} = \lambda_{ji} \hat{F}_j + (1 - \lambda_{ji}) \hat{F}_i$$

Eine Lösung, die die Gleichungssysteme (2.48) und (2.49) simultan erfüllt, erfüllt auch (2.52) für jede Wahl von λ_{ji} . Wählt man speziell $\lambda_{ji} = 1/2$ für alle i und j , so ergeben sich die von Goedecker und Umrigar [35] vorgeschlagenen SCF-Gleichungen für orbitalabhängige Einelektronenoperatoren:

$$\hat{F}_i | \psi_i \rangle = \sum_j | \psi_j \rangle \left(\frac{\theta_{ji} + \theta_{ij}^*}{2} \right) \quad (2.54)$$

In [35] wurden diese Gleichungen allerdings durch explizite Orthogonalisierung hergeleitet: Der Energieausdruck wurde ohne Orthonormierungsnebenbedingung formuliert und für die Orbitale wurde die Formel für die symmetrische Orthogonalisierung eingesetzt. Der dazu benötigte $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ -Term (\mathbf{S} : Überlapp-Matrix) wurde durch eine Binomialentwicklung bis zum linearen Term dargestellt.

2.4.2 Formulierung als Pseudoeigenwertproblem

Im nächsten Schritt wäre es noch wünschenswert, wenn die SCF-Gleichungen als Pseudoeigenwertproblem mit einem orbitalunabhängigen Fock-Operator formuliert werden können. Dies ist durch die in [40, 41] beschriebenen Kopplungsoperatortechniken möglich, die ich im Folgenden kurz skizziere.

Addiert man zu (2.53) den Ausdruck $|\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{F}_i |\psi_i\rangle$ und multipliziert die linke Seite noch mit $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$, so bekommt das Gleichungssystem die Form eines Pseudoeigenwertproblems

$$\left[\hat{F}_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| - \sum_{j \neq i} |\psi_j\rangle \langle \psi_j| \hat{G}_{ji} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \right] |\psi_i\rangle = |\psi_i\rangle \theta_{ii} \quad (2.55)$$

oder

$$\begin{aligned} \hat{r}'_i |\psi_i\rangle &= |\psi_i\rangle \theta_{ii} \\ \text{mit } \hat{r}'_i &= \hat{F}_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| - \sum_{j \neq i} |\psi_j\rangle \langle \psi_j| \hat{G}_{ji} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \end{aligned} \quad (2.56)$$

Leider ist der Operator \hat{r}'_i noch orbitalabhängig und nicht hermitesch. \hat{r}'_i läßt sich aber symmetrisieren:

$$\begin{aligned} \hat{r}_i &\equiv \left(\hat{F}_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| + |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{F}_i \right) - |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{F}_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \\ &\quad - \sum_{j \neq i} |\psi_j\rangle \langle \psi_j| \hat{G}_{ji} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| - \sum_{j \neq i} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{G}_{ji} |\psi_j\rangle \langle \psi_j| \end{aligned} \quad (2.57)$$

Der Operator ist nun hermitesch und hat die gleiche Wirkung wie \hat{r}'_i . Einen orbitalunabhängigen Operator erhält man, indem man alle \hat{r}_i aufsummiert:

$$\begin{aligned} \hat{R} &= \sum_i \hat{r}_i \\ &= \sum_i \left[\hat{F}_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| + |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{F}_i \right] - \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{F}_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \end{aligned} \quad (2.58)$$

$$- \sum_i \sum_{j \neq i} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{G}_{ij} + \hat{G}_{ji} |\psi_j\rangle \langle \psi_j| \quad (2.59)$$

Dabei wurden bei der Summation im vorletzten Term die Indices umbenannt, so daß links $|\psi_i\rangle \langle \psi_i|$ und rechts $|\psi_j\rangle \langle \psi_j|$ steht. Man beachte, daß für $\lambda_{ji} = \lambda_{ij}$ die $\{\lambda_{ji}\}$ wegfallen:

$$\begin{aligned} \hat{G}_{ij} + \hat{G}_{ji} &= \lambda_{ji} \hat{F}_j + (1 - \lambda_{ji}) \hat{F}_i + \lambda_{ij} \hat{F}_i + (1 - \lambda_{ij}) \hat{F}_j \\ &= \hat{F}_i + \hat{F}_j + (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}) \hat{F}_i + (\lambda_{ji} - \lambda_{ij}) \hat{F}_j \\ &= \left[\hat{F}_i + \hat{F}_j \right] + (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}) \left[\hat{F}_i - \hat{F}_j \right] \end{aligned} \quad (2.60)$$

2 Elektronenstruktur

Anwendung von \hat{R} auf ein Orbital $|\psi_k\rangle$ führt zu

$$\hat{R}|\psi_k\rangle = \hat{F}_k|\psi_k\rangle - \sum_{i(\neq k)} |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \hat{F}_k |\psi_k\rangle - \sum_{i(\neq k)} (\lambda_{ik} - \lambda_{ki}) |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \hat{F}_i - \hat{F}_k |\psi_k\rangle \quad (2.61)$$

Man benennt jetzt noch die Indices um ($i \rightarrow j$ und $k \rightarrow i$) und ergänzt $\pm |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \hat{F}_i |\psi_i\rangle$, dann erhält man das Ergebnis von Hirao und Nakatsuji:

$$\begin{aligned} \hat{R}|\psi_i\rangle &= \left[\hat{F}_i|\psi_i\rangle - \sum_j |\psi_j\rangle \langle \psi_j | \hat{F}_i |\psi_i\rangle \right] \\ &+ \left[\sum_{j(\neq i)} (\lambda_{ji} - \lambda_{ij}) |\psi_j\rangle \langle \psi_j | \hat{F}_j - \hat{F}_i |\psi_i\rangle \right] \\ &+ |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \hat{F}_i |\psi_i\rangle \end{aligned} \quad (2.62)$$

oder:

$$\hat{R}|\psi_i\rangle = \underbrace{\left[\hat{F}_i|\psi_i\rangle - \sum_j |\psi_j\rangle \theta_{ji} \right]}_{\text{erste Variationsbedingung, } \rightarrow 0} + \underbrace{\left[\sum_{j(\neq i)} (\lambda_{ji} - \lambda_{ij})(\theta_{ij}^* - \theta_{ji}) |\psi_j\rangle \right]}_{\text{zweite Variationsbedingung, } \rightarrow 0} + |\psi_i\rangle \theta_{ii} \quad (2.63)$$

Und wenn die Wellenfunktion $|\psi_i\rangle$ den beiden Variationsbedingungen genügt, dann bleibt übrig:

$$\hat{R}|\psi_i\rangle = |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \hat{F}_i |\psi_i\rangle = |\psi_i\rangle \varepsilon_{ii} \quad (2.64)$$

und \mathbf{R} ist diagonal und ε_{ii} sind die Eigenwerte. Die Außerdiagonalelemente von \hat{R} lauten

$$R_{ji} = \langle \psi_j | \hat{R} |\psi_i\rangle = (\lambda_{ji} - \lambda_{ij})(\theta_{ij}^* - \theta_{ji}) \quad (2.65)$$

und verschwinden im Fall der Konvergenz. Man sieht:

- Falls $\lambda_{ji} = \lambda_{ij}$ gewählt wird, so wird zweite Variationsbedingung ignoriert.
- Falls $\lambda_{ji} - \lambda_{ij} = 1$, so vereinfacht sich die zweite Variationsbedingung, und die Gewichtung der beiden Variationsbedingungen ist ähnlich.

2.4.3 Restricted open-shell Kohn-Sham

Die Restricted open-shell Kohn-Sham (ROKS)-Methode ist die Kohn-Sham-Variante von ROHF und kann als semiempirisches Dichtefunktional für den angeregten Zustand angesehen werden [43, 44]. Für angeregte Zustände gelten die Hohenberg-Kohn-Theoreme nur dann, wenn es sich um die niedrigste Konfiguration der jeweiligen Symmetrie handelt. Somit läßt

sich ROKS nur für den jeweils niedrigsten $\pi - \pi^*$ oder $n - \pi^*$ -Übergang sinnvoll anwenden, insbesondere auf die Triplett- oder Singulett-HOMO-LUMO-Anregung.

Energie des Singulett-Zustandes

Es sollen im Folgenden Systeme mit je einem ungepaarten Elektron in HOMO und LUMO beschrieben werden. Dazu können wie in Abschnitt 2.1.3 angedeutet vier Slater-Determinanten aufgestellt werden, wobei zwei davon Triplett-Konfigurationen sind (Beispiel für Butadien: Abbildung 2.2a). Die beiden anderen Determinanten (Abbildung 2.2b) sind keine Eigenfunktionen des Gesamtspinoperators, sondern können als gemischte Zustände mit 50% Singulett- und 50% Triplett-Charakter aufgefasst werden. Wie am Beispiel des Ethylens gesehen, entstehen die dritte Triplett-Konfiguration und das Singulett durch Linearkombination³

$$t_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(m_1 + m_2) \quad (2.66)$$

$$s = \frac{1}{\sqrt{2}}(m_1 - m_2) \quad (2.67)$$

Die Energie dieses Singuletts ist im Kohn-Sham-Formalismus nicht mehr einfach zugänglich. Sie kann jedoch mit Hilfe der Summenmethode von Ziegler, Rauk und Baerends [46] wie folgt konstruiert werden [43]: In Hartree-Fock-Theorie gilt

$$E_t = \frac{1}{2}H_{m_1,m_1} + \frac{1}{2}H_{m_2,m_2} + H_{m_1,m_2} = E_m + H_{m_1,m_2} = H_{t_1,t_1} \quad (2.68)$$

$$E_s = \frac{1}{2}H_{m_1,m_1} + \frac{1}{2}H_{m_2,m_2} - H_{m_1,m_2} = E_m - H_{m_1,m_2} \quad (2.69)$$

Das Außerdiagonalelement H_{m_1,m_2} läßt sich eliminieren, damit erhält man

$$E_s = 2E_m - E_t \quad (2.70)$$

Diese Formel wird nun auf den Kohn-Sham-Formalismus übertragen. Graphisch ist das Vorgehen in Abbildung 2.3 illustriert.

ROKS-Gleichungen

Wird auf diesen Energieausdruck das Variationsverfahren angewendet [43], so ergeben sich Kohn-Sham-Gleichungen mit drei verschiedenen Einelektronenoperatoren für die geschlossene Schale (\hat{F}_c) und die beiden offenen Schalen (\hat{F}_a, \hat{F}_b).

³ Die Vorzeichen resultieren aus der Konvention $m_1 = |\dots \pi_a \bar{\pi}_b|$ und $m_2 = |\dots \bar{\pi}_a \pi_b|$. Wählt man $m_2 = |\dots \pi_b \bar{\pi}_a|$, so kehren sich die Vorzeichen um.

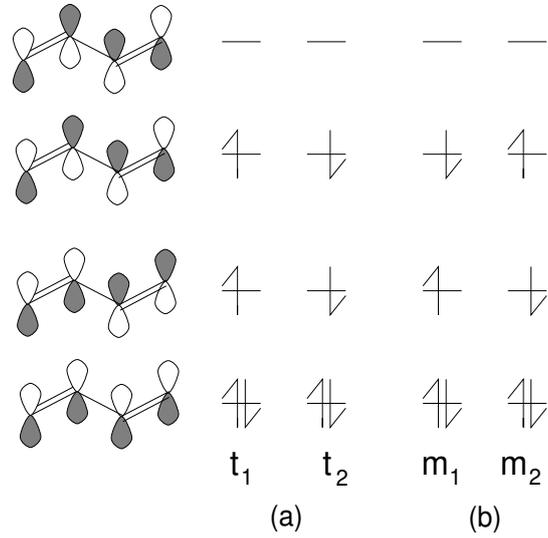


Abbildung 2.2: Die vier möglichen HOMO-LUMO-Anregungen des Butadiens. (a) Triplet-Konfigurationen, (b) Mischungen aus 50% Singulett und 50% Triplet

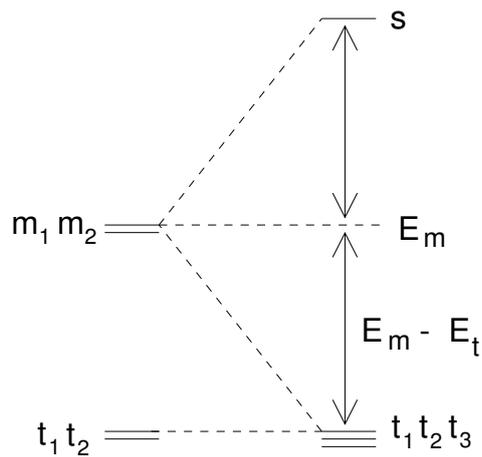


Abbildung 2.3: Konstruktion der Singulett-Energie als $2E_m - E_t$

$\theta_{\gamma c}$	$\theta_{\gamma a}$	$\theta_{\gamma b}$
$\theta_{\alpha c}$	$\theta_{\alpha a}$	$\theta_{\alpha b}$
$\theta_{\beta c}$	$\theta_{\beta a}$	$\theta_{\beta b}$

Abbildung 2.4: Kohn-Sham-Matrix für ein System mit zwei offenen Schalen.

$$\begin{aligned}
\hat{F}_c &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} + v(\mathbf{r}) \\
&+ v_{xc}^\alpha[\rho_m^\alpha(\mathbf{r}), \rho_m^\beta(\mathbf{r})] + v_{xc}^\beta[\rho_m^\alpha(\mathbf{r}), \rho_m^\beta(\mathbf{r})] \\
&- \frac{1}{2}v_{xc}^\alpha[\rho_t^\alpha(\mathbf{r}), \rho_t^\beta(\mathbf{r})] - \frac{1}{2}v_{xc}^\beta[\rho_t^\alpha(\mathbf{r}), \rho_t^\beta(\mathbf{r})]
\end{aligned} \tag{2.71}$$

$$\begin{aligned}
\hat{F}_{a,b} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} + v(\mathbf{r}) \\
&+ v_{xc}^{\alpha,\beta}[\rho_m^\alpha(\mathbf{r}), \rho_m^\beta(\mathbf{r})] - \frac{1}{2}v_{xc}^\alpha[\rho_t^\alpha(\mathbf{r}), \rho_t^\beta(\mathbf{r})]
\end{aligned} \tag{2.72}$$

Die Kohn-Sham-Matrix besteht somit aus 9 Partitionen (Abb. 2.4). Die Indices sind folgendermaßen aufgeteilt:

- $i, j \rightarrow c, \gamma$ Geschlossene Schale, N-2 Elektronen
- $i, j \rightarrow a, \alpha$ Erste offene Schale, 1 Elektron
- $i, j \rightarrow b, \beta$ Zweite offene Schale, 1 Elektron

Die Partition für die geschlossene Schale ist bereits hermitesch, somit muß Bedingung 2.51 nur für die Matrixelemente $\theta_{\alpha c}/\theta_{\gamma a}$ und $\theta_{\beta c}/\theta_{\gamma b}$ (offene Schale/geschlossene Schale) sowie $\theta_{\alpha b}/\theta_{\beta a}$ (offene Schale/offene Schale) explizit berücksichtigt werden. Anwendung von Gleichung 2.52 führt auf folgende SCF-Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\hat{F}_c |\psi_c\rangle &= \sum_{\gamma}^{N-2} |\psi_\gamma\rangle \theta_{\gamma c} + \\
&+ |\psi_\alpha\rangle \theta_{\alpha c} + \lambda_{\alpha c} (\theta_{c\alpha}^* - \theta_{\alpha c}) |\psi_\alpha\rangle \\
&+ |\psi_\beta\rangle \theta_{\beta c} + \lambda_{\beta c} (\theta_{c\beta}^* - \theta_{\beta c}) |\psi_\beta\rangle
\end{aligned} \tag{2.73}$$

$$\begin{aligned}
\hat{F}_a |\psi_a\rangle &= \sum_{\gamma}^{N-2} [|\psi_{\gamma}\rangle \theta_{\gamma a} + \lambda_{\gamma a} (\theta_{a\gamma}^* - \theta_{\gamma a}) |\psi_{\gamma}\rangle] \\
&+ |\psi_{\alpha}\rangle \theta_{\alpha a} + \\
&+ |\psi_{\beta}\rangle \theta_{\beta a} + \lambda_{\beta a} (\theta_{a\beta}^* - \theta_{\beta a}) |\psi_{\beta}\rangle
\end{aligned} \tag{2.74}$$

$$\begin{aligned}
\hat{F}_b |\psi_b\rangle &= \sum_{\gamma}^{N-2} [|\psi_{\gamma}\rangle \theta_{\gamma b} + \lambda_{\gamma b} (\theta_{b\gamma}^* - \theta_{\gamma b}) |\psi_{\gamma}\rangle] \\
&+ |\psi_{\alpha}\rangle \theta_{\alpha b} + \lambda_{\alpha b} (\theta_{b\alpha}^* - \theta_{\alpha b}) |\psi_{\alpha}\rangle \\
&+ |\psi_{\beta}\rangle \theta_{\beta b}
\end{aligned} \tag{2.75}$$

Für $\lambda = 1/2$ erhält man die SCF-Gleichungen von Goedecker und Umrigar, wie sie im ROKS-Code von CPMD implementiert sind. Sie liefern für $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungen sinnvolle Lösungen. Speziell im Falle von $\pi \rightarrow \pi^*$ -Singulett-Anregungen existieren jedoch auch unphysikalische Lösungen, die nicht beide Gleichungen unabhängig erfüllen. In solchen Fällen entsprechen die SOMOs Linearkombinationen aus Hückel-HOMO und LUMO und besitzen nicht mehr die Symmetrie des Moleküls [47].

Es zeigt sich, daß diese Rotationen vermieden werden können, wenn man $\lambda_{\alpha b} \neq \lambda_{\beta a}$ wählt. Die hierzu erforderliche Änderung im CPMD-Code ist im Anhang A dokumentiert. Speziell empfiehlt es sich, $\lambda_{\beta a} - \lambda_{\alpha b} = 1$ zu wählen, die Vorbelegung ist $\lambda_{\alpha b} = -1/2$ und $\lambda_{\beta a} = 1/2$. Lösungen der modifizierten Gleichungen sind auch Lösungen der unmodifizierten Gleichungen mit gleicher Energie.

Abbildung 2.5 zeigt die Orbitale von Butadien als charakteristisches Beispiel. Der Zustand mit den rotierten Orbitalen (Rechts) besitzt nicht die gewünschte B_u -Symmetrie⁴, sondern A_g . Er entspricht einem offenschaligen, diradikalischen Singulett mit einer Energie nahe am Triplett. Links sind die Orbitale des korrekten B_u -Zustandes dargestellt, der mit den modifizierten SCF-Gleichungen erhalten wurde. Die mit ROKS erhaltenen Anregungsenergien⁵ sind 3,04 eV für das Triplett, 3,08 eV für den kollabierten offenschaligen Zustand und 4,47 eV für die korrekte HOMO-LUMO-Anregung.

Alternativ läßt sich auch die symmetrisierte Gleichung (2.65) für ROKS heranziehen. Die Außerdiagonalelemente des Einelektronenoperators \hat{R} ergeben sich als Differenz von θ_{ij} und θ_{ji}^* und verschwinden im Fall der Konvergenz. Da dieses Schema verglichen mit dem Goedecker-Umrigar-Fall die Differenz anstelle der Summe verwendet, wird es im Folgenden als antisymmetrisch modifiziertes Goedecker-Umrigar-Schema bezeichnet.

⁴ Diskussion der Zustände der Polyene in Abschnitt 4.3.1.

⁵CPMD, BLYP, 70 Rydberg.

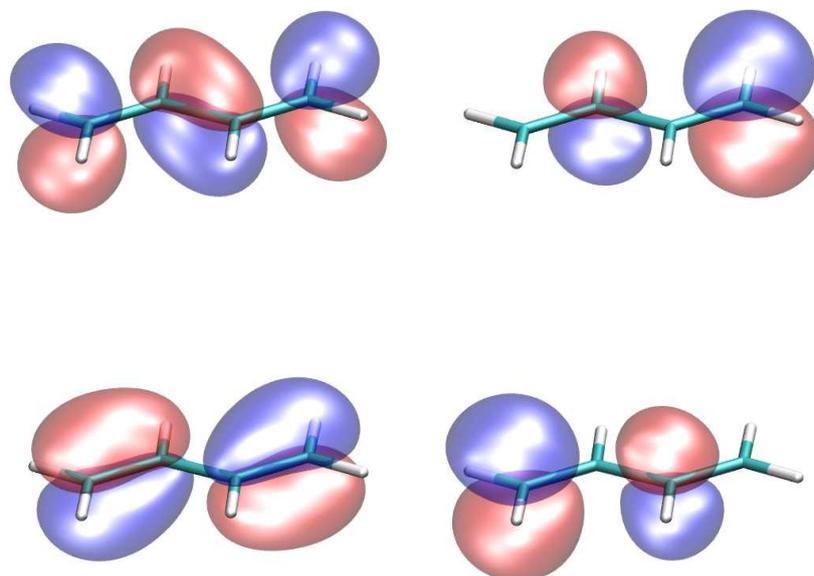


Abbildung 2.5: ROKS-SOMOs für Butadien. Links sind die korrekten 1B_u -SOMOs gezeigt, rechts die kollabierten Orbitale, die einem unphysikalischen, diradikalischen A_g -Zustand entsprechen.

Für planare π -Systeme liefern die unsymmetrisch und die antisymmetrisch modifizierten Goedecker-Umrigar-Gleichungen identische Ergebnisse. Im nicht planaren Fall neigen die antisymmetrischen Gleichungen stärker zur lokalisierten Orbitalen, wenn dabei die Außerdiagonalelemente klein werden.

Abschließend muß noch darauf hingewiesen werden, daß auch die modifizierten Varianten versagen können, falls Entartungen vorliegen. Es empfiehlt sich in jedem Fall, stets die erhaltenen Orbitale zu überprüfen, um festzustellen ob der korrekte Zustand gefunden wurde.

2.5 Multikonfigurationsmethoden

Das Hartree-Fock-Verfahren als Ein-Konfigurationsmethode vernachlässigt die Elektronenkorrelation. Auch ist ROHF zur Beschreibung angeregter Zustände, die bereits im Hückel-Bild nicht mehr durch eine einzelne Konfiguration beschrieben werden können, nicht geeignet. Ein Beispiel ist der 2^1A_g -Zustand der Polyene.

Ein Ausweg sind Methoden, bei denen die Wellenfunktion als Linearkombination von mehreren Konfigurationen angesetzt wird. Die möglichen Verfahren sind in einführenden Quantenchemie-Lehrbüchern [22, 23] beschrieben. Speziell mit Methoden für angeregte Zustände be-

2 Elektronenstruktur

schäftigt sich der Übersichtsartikel von R. Cave [48]. Ich werde im Folgenden insbesondere auf die Methoden eingehen die im Zusammenhang mit angeregten Zuständen wichtig sind, oder die in dieser Arbeit angewendet wurden, wobei ich mich dabei an der genannten Literatur orientiere.

2.5.1 CI

Bei den Konfigurationswechselwirkungs- (CI-) Methoden wird die exakte elektronische Wellenfunktion nach Slater-Determinanten (beziehungsweise Konfigurationen) entwickelt.

Full CI

Die kanonischen Hartree-Fock-Orbitale sind Eigenfunktionen eines hermiteschen Einelektronenoperators. Somit ist die Menge aller Orbitale eine orthonormale Basis des Ein-Teilchen-Raumes F^1 . Die aus ihnen konstruierbaren N -Elektronen-Slaterdeterminanten sind dann eine Basis des antisymmetrisierten N -Teilchen-Raumes F^N .

Das bedeutet, daß die in F^N exakten Lösungen der elektronischen Schrödinger-Gleichung als Linearkombination von Slater-Determinanten darstellbar sind:

$$\Psi = \Psi^0 + \sum_i C_i^s \Psi_i^s + \sum_i C_i^d \Psi_i^d + \dots + \sum_i C_i^{n-tupel} \Psi_i^{n-tupel} + \dots \quad (2.76)$$

Dabei nennt man Ψ^0 die Referenz-Konfiguration; Ψ^s sind bezogen auf Ψ^0 einfach angeregt, Ψ^d zweifach, usw. Im Falle von Full-CI ist die Wahl von Ψ^0 beliebig. Wählt man als F die Menge aller besetzten und unbesetzten (virtuellen) kanonischen Hartree-Fock-Orbitale und als Ψ^0 die Hartree-Fock-Grundzustandswellenfunktion, so läßt sich der Beitrag der angeregten Konfigurationen folgendermaßen interpretieren [48]:

- s: Korrektur zur Form der Orbitale
- d: Elektronenpaarkorrelation
- t: Korrektur für die einfach angeregten Konfigurationen, usw.

Man löst nun die Schrödinger-Gleichung für eine Wellenfunktion dieser Form:

$$\begin{pmatrix} H_{00} - E & \mathbf{H}_{0s} & \mathbf{H}_{0d} & \dots & \mathbf{0} \\ \mathbf{H}_{s0} & \mathbf{H}_{ss} - E & \mathbf{H}_{sd} & \dots & \mathbf{0} \\ \mathbf{H}_{d0} & \mathbf{H}_{ds} & \mathbf{H}_{dd} - E & \dots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{H}_{ts} & \mathbf{H}_{td} & \dots & \mathbf{0} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{H}_{nn} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c}_0 \\ \mathbf{c}_1 \\ \mathbf{c}_2 \\ \mathbf{c}_3 \\ \dots \\ \mathbf{c}_n \end{pmatrix} = 0 \quad (2.77)$$

Bei den \mathbf{H}_{ij} handelt es sich nicht um einzelne Matrixelemente, sondern um Blöcke, sortiert nach der Anzahl der Anregungen bezogen auf die Referenz. Falls sich im bra- und im ket-Vektor die Wellenfunktionen in mehr als zwei Orbitalen unterscheiden, so ist das Matrixelement null. Wenn als Ψ^0 die Hartree-Fock-Wellenfunktion mit kanonischen Orbitalen gewählt wurde, so ist aufgrund von Brillouin's Theorem [22, 23] auch der Block \mathbf{H}_{0s} null.

Das Theorem von Hylleraas und McDonald [22] besagt nun, daß nicht nur der niedrigste Energieeigenwert eine Obergrenze für den Grundzustand ist, sondern auch, daß die höheren Eigenwerte Obergrenzen für die angeregten Zustände sind. Somit kann das gesamte Spektrum auf diese Art variationell berechnet werden. In der Praxis ist Full-CI nur für kleine Systeme handhabbar.

CIS

Eine naheliegende Näherung ist es nun, die CI-Entwicklung auf eine begrenzte Anzahl von Termen zu beschränken. Bei CIS (CI singles) beschränkt man sich auf die Einfachanregungen, die im Fall einer kanonischen Hartree-Fock-Referenz keinen Beitrag zur Korrelationsenergie liefern. Somit fehlt bei CIS sowohl für den Grund- als auch für den angeregten Zustand der Anteil von E^{korr} .

CIS liefert qualitativ richtige Ergebnisse für angeregte Zustände, die im Wesentlichen Einfachanregungscharakter haben, und versagt, wenn doppelt angeregte Konfigurationen eine Rolle spielen (z.B. beim 2^1A_g -Zustand der Polyene).

CISD

Die Vorgehensweise läßt sich fortsetzen, indem man bezogen auf die Hartree-Fock-Referenz zweifach (CISD), oder höher angeregte Konfigurationen in die Wellenfunktion mit einbezieht. Dadurch wird es möglich, die Elektronenkorrelation zu beschreiben. Die erforderliche Rechenzeit steigt aber stark an, weil die Anzahl der zweifach, dreifach oder höher angeregten Konfigurationen exponentiell ansteigt.

Eine Komplikation ist die fehlende Größenkonsistenz bei allen CI-Methoden außer CIS und full CI: Die z.B. mit CISD berechnete Korrelationsenergie eines Systems aus zwei nicht wechselwirkenden Molekülen ist kleiner als die Summe der Korrelationsenergien, wenn man die Moleküle mit der selben Methode einzeln berechnet. Wenn man beispielsweise die beiden Moleküle einzeln jeweils durch eine Wellenfunktion mit allen einfach und doppelt angeregten Konfigurationen beschreibt, so wäre für das Gesamtsystem eine Wellenfunktion erforderlich, die zusätzlich drei- und vierfach angeregte Konfigurationen beinhaltet. Genauer gesagt wären alle diejenigen Konfigurationen nötig, die nicht mehr als zwei Anregungen auf einem Molekül umfassen. Wird stattdessen nur eine CISD-Wellenfunktion verwendet, so ist die Korrelationsenergie zu gering. Es gibt für dieses Problem störungstheoretische Korrekturmethode (Davidson-Korrektur [49]).

MRCI

Eine weitere Schwierigkeit zeigt sich bei der Berechnung angeregter Zustände: In einer CISD-Wellenfunktion sind alle bezogen auf die Hartree-Fock-Referenz einfach angeregten Konfigurationen enthalten, und die Elektronenkorrelation des Grundzustandes wird gut wiedergegeben. Angenommen, die nächst höhere Lösung der CI-Gleichung entspricht nun im Wesentlichen einer einfach angeregten Konfiguration. Dann wären jetzt alle bezogen auf diese Konfiguration doppelt angeregten Konfigurationen erforderlich, um die Elektronenkorrelation für diesen Zustand vergleichbar gut zu beschreiben wie für den Grundzustand. Diese sind aber nicht alle in der CISD-Wellenfunktion enthalten, weshalb die Korrelationsenergie für den angeregten Zustand schlechter wiedergegeben wird.

Ein Ausweg ist die Verwendung von Multireferenz-CI wie z.B. MR-SDCI. Hier werden zusätzlich zum Hartree-Fock-Grundzustand weitere Referenzkonfigurationen gewählt, und alle zugehörigen Einfach- und Doppelanregungen in die CI-Wellenfunktion mit aufgenommen.

2.5.2 MCSCF

Die CI-Verfahren bestehen konzeptionell aus zwei Schritten. Zunächst wird eine Hartree-Fock-Rechnung durchgeführt und alle besetzten und virtuellen Hartree-Fock-Orbitale berechnet. Im zweiten Schritt werden aus diesen Orbitalen alle Konfigurationen gebildet, die bezogen auf die Referenz ein- bis n-fach angeregt sind. Die Gesamtwellenfunktion wird dann als Linearkombination aller dieser Konfigurationen angesetzt.

Eine alternative Vorgehensweise ist nun, anstelle der Hartree-Fock-Konfiguration von vornherein eine Linearkombination aus mehreren Konfigurationen anzusetzen und dann die Orbital- und die CI-Koeffizienten gleichzeitig variationell zu optimieren.

GVB-Wellenfunktionen

Ein möglicher Ansatz ist die Konstruktion von VB-Wellenfunktionen. Wie am Beispiel des Ethylens gezeigt, ist die kovalente VB-Wellenfunktion des π -Systems eine Linearkombination der Konfigurationen des Grundzustandes und des zweiten angeregten Zustandes. Dieses Konzept wird in GVB-Wellenfunktionen (generalized valence-bond, [50, 51]) aufgegriffen. Dabei werden zunächst die chemisch relevanten Orbitale gewählt und die Elektronen paarweise korreliert. Alle übrigen Orbitale werden in MO-Theorie behandelt. Wenn auf ionische Terme verzichtet wird, spricht man von *perfect pairing*- (PP-) GVB-Wellenfunktionen. Im Falle von Butadien korreliert man beispielsweise die beiden π -Elektronenpaare, und die Wellenfunktion hat dann die Form

$$\Psi^{PP-GVB} = |\sigma_1 \dots \sigma_{13} (\phi_A \phi_B + \phi_B \phi_A) (\phi_C \phi_D + \phi_D \phi_C)| \quad (2.78)$$

Die Orbitale $\phi_{A...D}$ sind hier keine Atomorbitale, sondern werden variationell optimiert. Ψ^{GVB} ist als Linearkombination aus mehreren Konfigurationen darstellbar.

CASSCF

Die verbreitetste MCSCF-Methode ist CASSCF (*complete active space SCF*, [52]). Hier wird zuerst ein aktiver Raum aus m Orbitalen gewählt. Typischerweise handelt es sich dabei um die höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbitale. Die Wellenfunktion wird dann als Linearkombination aller Konfigurationen angesetzt, die man erhält, wenn man n Elektronen auf diese m Orbitale verteilt. Man spricht dann von (m, n) -CASSCF.

Die Säkulargleichung einer CASSCF-Wellenfunktion hat soviele Lösungen, wie Konfigurationen beteiligt sind. Die niedrigste Lösung ist eine Obergrenze für den Grundzustand, die höheren sind Obergrenzen für die angeregten Zustände. Entsprechend gibt es mehrere Möglichkeiten, für welchen Zustand die Orbitale optimiert werden sollen. Bei sogenannten *state averaged* CASSCF-Rechnungen wird für mehrere Zustände gleichzeitig optimiert.

Für die homologe Reihe der Polyene werden üblicherweise alle π -Orbitale als aktiver Raum gewählt. So können auch multikonfigurationale $\pi - \pi^*$ -angeregte Zustände qualitativ richtig dargestellt werden. Ein Beispiel ist der zweite angeregte Singulett-Zustand von Butadien oder allgemein der 2^1A_g -Zustand der Polyene.

Die Elektronenkorrelation wird bei CASSCF-Rechnungen nur bezüglich der aktiven Orbitale berücksichtigt, die Korrelation der π -Elektronen mit den Elektronen in den σ -Orbitalen wird vernachlässigt. Diese Form der Korrelation ist speziell für zwitterionische oder polare Zustände relevant. Abbildung 2.6 verdeutlicht diesen Effekt: Bei unkorrelierter Betrachtung sind alle vier Grenzformeln a bis d gleich gewichtet, bei Berücksichtigung der $\sigma - \pi$ -Korrelation sind auch ungleiche Gewichtungen möglich. Die energetisch günstigeren Grenzformeln b und c mit entgegengesetzter Polarisierung von σ - und π -System können dann einen größeren Anteil haben, wodurch die Energie des Zustandes abgesenkt wird. Der gezeigte Effekt ist im Rahmen der VB-Theorie dynamisch zu interpretieren: Befinden sich die beiden Elektronen des π -Systems gerade auf der linken Seite des Moleküls, so sind die Elektronen der σ -Bindung bevorzugt auf der rechten Seite und umgekehrt. Man bezeichnet diese Art der Korrelation deshalb auch als dynamische Korrelation.

Da kovalente oder radikalische Zustände von diesem Effekt wesentlich weniger betroffen sind als zwitterionische, kann CASSCF die Abstände zwischen den Zuständen nicht richtig wiedergeben. Ein möglicher Ausweg sind störungstheoretische Methoden (CASPT2, CASMP2).

2.6 Basissätze und Pseudopotentiale

Es wird nun beschrieben, wie die Molekülorbitale in quantenchemischen Rechnungen dargestellt werden. Ein MO als Einteilchenfunktion ist normierbar, und man kann ein Skalarpro-

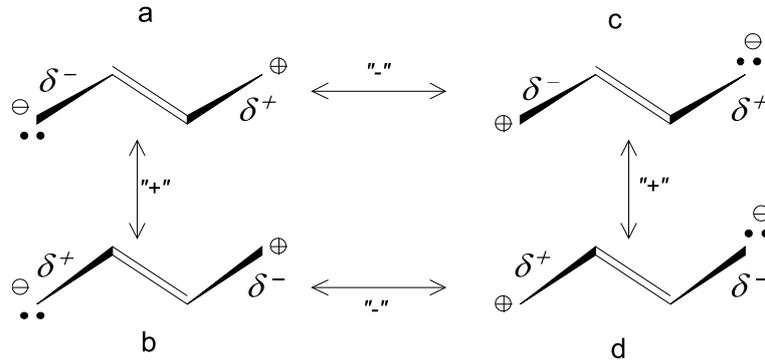


Abbildung 2.6: Dynamische Interpretation der $\sigma - \pi$ -Korrelation für den zwitterionischen 1^1B_u -Zustand von Butadien. \oplus , \ominus kennzeichnen Formalladungen des π -Systems. Die Partialladungen des σ -Gerüsts werden durch keilförmig gezeichnete Bindungen in Verbindung mit $\delta^{+,-}$ symbolisiert.

dukt für MOs definieren. Damit kann es, wie in Abschnitt 2.5.1 angedeutet, als Vektor in einem Einteilchenraum F^1 aufgefasst werden. Ist eine Basis von F^1 gegeben, so kann das MO als Linearkombination dieser Basis dargestellt werden. Diese Vorgehensweise ist eine verallgemeinerte Variante des LCAO-MO-Ansatzes. An die Stelle der Atomorbitale tritt nun eine vollständige Menge von Basisfunktionen.

In der Praxis kann nur immer eine unvollständige Menge an Basisfunktionen eingesetzt werden. Diese spannt nur einen Unterraum von F^1 auf, und dementsprechend erhält man als MO nur die bestmögliche Darstellung in diesem Unterraum.

2.6.1 Atomzentrierte Basisfunktionen

Eine wichtige Klasse von Basisfunktionen sind die atomzentrierten Basisfunktionen. Einen umfassenden Überblick bietet der Übersichtsartikel von E. Davidson und D. Feller [53]. Im Folgenden werde ich nur auf die wichtigsten Aspekte eingehen.

Primitive Basisfunktionen

Slater-Orbitale (STO) Die chemisch naheliegendste Art von Basisfunktionen wären wasserstoffähnliche Orbitale des Typs

$$\phi_{nlm}^H(r, \theta, \phi) = N_{nl}(\eta) u e^{-\frac{u}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(u) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.79)$$

mit

$$u = \frac{2\eta r}{n} \quad (2.80)$$

und

n, l, m	Quantenzahlen
L_{n+l}^{2l+1}	Laguerre-Funktion
$Y_{lm}(\theta, \phi)$	Kugelflächenfunktion
$N_{nl}(\eta)$	Normierungskonstante
η	Skalierungsfaktor
$r = r_e - R $	Abstand vom Kern

Die Basis $\{\phi_{nlm}^H\}$ ist diskret, unendlich und orthogonal, aber leider unvollständig, da die Kontinuumsanteile des Wasserstoffspektrums fehlen. Charakteristisch für $\{\phi_{nlm}^H\}$ sind die radialen Knotenebenen für $n + l > 1$ und die Unstetigkeit der Ableitung (*cusp*) am Kernort. Eine formal ähnliche Basis, die nicht mehr orthogonal, aber dafür vollständig ist, sind die Slater-Orbitale des Typs

$$\phi_{nlm}^{STO}(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.81)$$

wobei anstelle der Laguerre-Funktion eine Potenz von r verwendet wird. ζ wird als Orbital-exponent bezeichnet. $\{\phi_{nlm}^{STO}\}$ besitzen zwar noch die *cusp* am Kernort, aber keine radialen Knoten mehr; diese müssen durch Linearkombination erzeugt werden.

Zur Beschreibung von Wasserstoff oder Helium genügt ein einziges STO ($1s$), für die Elemente der zweiten Periode benötigt man fünf STOs ($1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$). Eine solche Basis, die für jedes AO ein einzelnes STO verwendet, wird als minimale oder *Single Zeta*-Basis bezeichnet. Verwendet man für jedes Atomorbital nicht ein sondern zwei STOs mit unterschiedlichen Exponenten ζ , so spricht man von einer *Double Zeta*-Basis. Die nächsten Schritte sind dann *Triple Zeta*, *Quadruple Zeta*, usw. Falls nur für die Valenzschale mehrere STOs pro AO verwendet werden, spricht man von einer *split valence* Basis.

In der Praxis werden STOs nicht zur Berechnung mehratomiger Moleküle eingesetzt, da Mehrzentrenintegrale nicht effizient berechnet werden können.

Gauß-Orbitale (GTO) Für mehratomige Moleküle werden meistens GTOs eingesetzt, weil bei Gauß-Funktionen Mehrzentrenintegrale analytisch berechnet werden können. Primitive kartesische Gauß-Funktionen haben die Form

$$\phi_{l_x l_y l_z}^{GTO}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \quad (2.82)$$

Sie besitzen im Gegensatz zu den STOs am Kernort keine *cusp*, sondern eine waagrechte Tangente. Auch fallen GTOs für große Kernabstände rascher ab als STOs. Um ein AO korrekt zu modellieren, sind also deutlich mehr GTOs als STOs nötig. Eine *Triple Zeta*-GTO-Basis hat etwa die Qualität einer *Single Zeta*-STO-Basis.

Kontraktionen

Um eine kleinere Basis verwenden zu können, ohne an Präzision zu verlieren, bietet es sich an, Kontraktionen zu verwenden. Dabei handelt es sich um fixe Linearkombinationen mehrerer primitiver GTOs. In der Literatur finden sich zahlreiche Möglichkeiten, um GTOs zu kontrahieren [53], ich werde im Folgenden nur auf das Schema von Pople eingehen.

Der einfachste Fall einer Kontraktion nach Pople ist die STO-3G-Basis, hier wird eine Linearkombination aus 3 GTOs mit verschiedenen Exponenten an ein STO gefittet. Bildlich gesprochen modelliert dabei die erste Gauß-Funktion das Verhalten nahe am Kern, die zweite das Verhalten bei mittleren und die dritte das Verhalten bei großen Kernabständen. Allgemein werden *Single Zeta*-Pople-Basen mit STO-nG bezeichnet, wobei n die Anzahl der GTOs pro STO bezeichnet⁶.

Ein Beispiel für eine *split valence Double Zeta*-Basis ist die häufig verwendete 6-31G. Hier wird jedes Rumpforbital als einzelne Kontraktion aus 6 GTOs dargestellt. Für jedes Valenz-AO wird eine Kontraktion aus 3 GTOs und ein primitives GTO verwendet. Entsprechend enthält die *split valence Triple Zeta*-Basis 6-311G noch ein weiteres primitives GTO pro Valenz-AO.

Polarisationsfunktionen und diffuse Funktionen

Um Polarisierungseffekte korrekt wiederzugeben, werden Funktionen mit höherem Bahndrehimpuls zur Basis hinzugefügt. Wie in Abbildung 2.7 skizziert, kann die Polarisierung von *s*-Elektronen durch *p*-Orbitale und die Polarisierung von *p*-Elektronen durch *d*-Orbitale modelliert werden.

Eine Pople-Basis mit Polarisationsfunktionen wird durch einen Stern gekennzeichnet. So enthält die Basis 6-31G*⁷ für die Hauptgruppenelemente zusätzlich die kartesischen *d*-GTOs d_{x^2} , d_{y^2} , d_{z^2} , d_{xy} , d_{yz} und d_{zx} . Die Basis 6-31G**⁸ umfasst für jedes Wasserstoffatom zusätzlich drei *p*-GTOs.

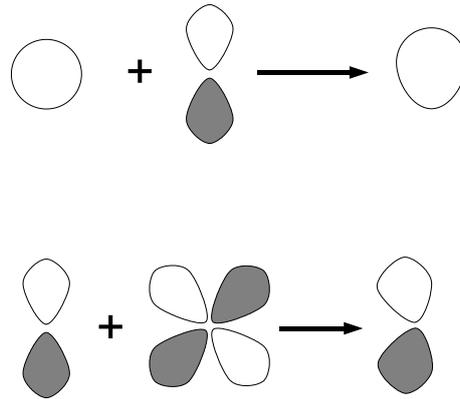
Speziell bei Anionen oder Radikalen, in Wasserstoffbrücken oder bei angeregten Zuständen⁹ können sich die Orbitale auch diffus über einen sehr weiten Bereich ausdehnen. In solchen Fällen kann die Basis um diffuse Funktionen erweitert werden. Dabei handelt es sich um GTOs mit sehr kleinem Orbitalexponenten. Gekennzeichnet wird eine solche Basis durch ein Plus-Zeichen. Die Basis 6-31+G enthält für jedes Valenzelektron ein zusätzliches diffuses *s*- und drei *p*-Orbitale.

⁶*Single Zeta* bezieht sich auf die gesamte Kontraktion und nicht auf die einzelnen GTOs.

⁷oder 6-31G(d)

⁸oder 6-31G(d,p)

⁹insbesondere bei Rydberg-Zuständen

Abbildung 2.7: Polarisation von s und p -Orbitalen

2.6.2 Ebene Wellen

Bisher wurden Basisfunktionen diskutiert, die explizit vom Kernort abhängen. Solche Funktionen erweisen sich als problematisch, wenn Moleküldynamiksimulationen durchgeführt werden sollen. Hier muß nämlich bei Berechnung des Energiegradienten auch die \mathbf{R} -Abhängigkeit der Basisfunktionen berücksichtigt werden. Vernachlässigt man diesen Effekt, so treten unphysikalische Scheinkräfte auf (Pulay-Kräfte, [54]).

Außerdem neigen lokalisierte Basen zu Basissatzsuperpositionsfehlern (BSSE, [22], Seite 601). Falls beispielsweise zwei Kerne A und B nur einen geringen Abstand haben, so kann es vorkommen, daß beim SCF-Prozeß Basisorbitale von A zur Beschreibung der Elektronenstruktur an B verwendet werden und umgekehrt, was bei großen Abständen nicht möglich ist. Dieser Effekt führt zu Verfälschungen der Potentialkurve beispielsweise bei Bindungsspaltungen und kann durch eine größere Basis verringert werden.

Diese Defizite werden bei einer Basis aus ebenen Wellen

$$f_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (2.83)$$

vermieden. Um diese Basis endlich zu halten, muß zunächst eine bestimmte Einheitszelle und ein *cutoff* gewählt werden. Ω kennzeichnet dann das Zellvolumen und \mathbf{G} ist ein reziproker Gittervektor.

2.6.3 Pseudopotentiale

Pseudopotential-Verfahren werden eingesetzt, um den Aufwand für DFT-Rechnungen in einer Basis aus ebenen Wellen zu verringern. Dabei werden nur die Valenzorbitale explizit berechnet, und an Stelle der Rumpforbitale tritt ein Pseudopotential. Eine zusammenfassende Darstellung dieser Vorgehensweise findet sich in Abschnitt 9.5 des Buches von Udo

2 Elektronenstruktur

Scherz [27]. Ich werde im Folgenden lediglich kurz die Idee erläutern, wobei ich mich an das genannte Buchkapitel halte.

Für die Chemie sind in erster Linie die Valenz-Orbitale von Bedeutung. Diese müssen jedoch zu den Orbitalen der Atomrümpfe orthogonal sein, was zu einer zunehmend komplizierteren radialen Knotenstruktur führt. Speziell bei einer Darstellung durch ebene Wellen benötigt man eine sehr große Basis, um die Orbitale in Kernnähe korrekt wiedergeben zu können.

Die Idee ist nun, anstelle der korrekten Orbitale $\{\psi_k\}$ solche zu verwenden, die im Bereich zwischen den Kernen mit den echten Orbitalen identisch sind, die aber zu den Rumpforbitalen nicht mehr orthogonal sein müssen. Diese Orbitale $\{\phi_k\}$ besitzen eine wesentlich einfachere Knotenstruktur, so daß eine kleinere Basis genügt, um sie darzustellen. Man kann $\{\phi_k\}$ beispielsweise so definieren, daß sich die korrekten Orbitale $\{\psi_k\}$ durch Schmidt-Orthogonalisierung der $\{\phi_k\}$ zu den bereits orthonormierten Rumpforbitalen $\{b_t\}$ erzeugen lassen:

$$\psi_k = \phi_k - \sum_t \langle b_t | \phi_k \rangle b_t \quad (2.84)$$

$$\langle b_s | \psi_k \rangle = \langle b_s | \phi_k \rangle - \sum_t \langle b_t | \phi_k \rangle \langle b_s | b_t \rangle \quad (2.85)$$

$$= \langle b_s | \phi_k \rangle - \langle b_s | \phi_k \rangle = 0 \quad (2.86)$$

Einsetzen in eine Einteilchen-Schrödinger-Gleichung (HF- oder KS-Gleichung) führt auf

$$\hat{F} |\psi_k\rangle = \hat{F} |\phi_k\rangle - \sum_t \hat{F} |b_t\rangle \cdot \langle b_t | \phi_k \rangle \quad (2.87)$$

$$= E |\phi_k\rangle - E \sum_t |b_t\rangle \cdot \langle b_t | \phi_k \rangle \quad (2.88)$$

Die Rumpforbitale $\{b_t\}$ sind bereits Eigenfunktionen des Operators \hat{F} mit den Eigenwerten E_t . Damit läßt sich dann die Schrödinger-Gleichung für ψ_k in eine Pseudo-Schrödinger-Gleichung für ϕ_k umschreiben:

$$\left[\hat{F} + V_{pseudo} \right] |\phi_k\rangle = E |\phi_k\rangle \quad (2.89)$$

mit

$$V_{pseudo} = \sum_t (E - E_t) |b_t\rangle \langle b_t| \quad (2.90)$$

Zur Lösung dieser Gleichung muß noch das Pseudopotential V_{pseudo} berechnet werden, das in dieser Formulierung ein nichtlokales, energieabhängiges Potential ist. Bisher wurde lediglich die Schrödinger-Gleichung umformuliert. Ausgehend von dieser Formulierung lassen sich jedoch Näherungen machen, die das zu lösende Problem erheblich vereinfachen.

Bei den CPMD-Rechnungen in dieser Arbeit wurden normerhaltende Pseudopotentiale ein-

gesetzt. Von diesen wird unter anderem gefordert [55], daß die resultierenden Pseudo-Valenzorbitale möglichst wenig Nullstellen im Rumpfbereich ($r < r_R$) haben, und außerhalb des Rumpfbereichs mit denen der *all*-Elektronen-Rechnung identisch sind ($\phi_k(r) = \psi_k(r)$ für $r > r_R$). Auch sollen die Eigenwerte von ϕ_k und ψ_k sowie die Integrale über die Elektronendichte von null bis $r > r_R$ übereinstimmen.

Konstruktionsschemata für Pseudopotentiale speziell in Verbindung mit ebenen Wellen finden sich in der Arbeit von Troullier und Martins [56]. Der Aufwand zur Berechnung des nichtlokalen Anteils kann durch die Methode von Kleinman und Bylander [57] reduziert werden.

2.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Begriff der Elektronenkonfiguration eingeführt sowie verschiedene Methoden zur Berechnung der elektronischen Struktur vorgestellt. Die Elektronenkonfiguration eines molekularen Systems gibt an, wie die Elektronen auf die MOs verteilt sind. Die Wellenfunktion ist in diesem Bild unkorreliert. Eine geschlossenschalige Konfiguration läßt sich mittels einer Slaterdeterminante darstellen, für offenschalige Konfigurationen können auch spinadaptierte Linearkombinationen erforderlich sein.

ROKS ist die Anwendung des Kohn-Sham-Formalismus auf solche offenschalige Konfigurationen. Da die effektiven Eielektronenoperatoren der resultierenden Kohn-Sham-Gleichungen orbitalabhängig sind, ist das verallgemeinerte Brillouin-Theorem nicht automatisch erfüllt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Algorithmus zur Lösung dieses Problems entwickelt, der auf ROHF- und SIC-Algorithmen aufbaut. Die dazu nötigen Modifikationen am Code sind im Anhang A dokumentiert. Die unsymmetrische Modifikation ist auch in [58] beschrieben.

2 *Elektronenstruktur*

3 cis-trans-Isomerisierung einer π -Bindung

Die theoretische Beschreibung der π -Bindungsisomerisierung im angeregten Zustand ist ein wesentlicher Teil dieser Arbeit. Im Folgenden wird daher ein Minimalmodell der Doppelbindungsrotation diskutiert. Als Beispiel dient wie bereits in Abschnitt 2.1 das Ethylen-Molekül in minimaler Basis. Es werden die elektronischen Zustände diskutiert, die bei der Bindungsrotation auftreten, sowie das zugehörige Zustandskorrelationsdiagramm.

Um die Übertragbarkeit dieser Betrachtungen auf reale Systeme zu illustrieren, werden im Anschluß einige Rechnungen für Ethylen vorgestellt. Zunächst wird die *state averaged* (2,2)-CASSCF-Beschreibung besprochen, die die direkte Übertragung des Minimalmodells darstellt. Spezielles Augenmerk gilt auch den ROKS-Ergebnissen für den angeregten Zustand im Vergleich mit den anderen Methoden.

3.1 Theorie zur Doppelbindungsrotation

Der folgende Abschnitt soll die elektronische Struktur bei der Doppelbindungsrotation der Polyene verdeutlichen. Als Minimalmodell wird das Dimethylen diskutiert, das aus dem Ethylen durch Drehen der π -Bindung um 90° hervorgeht. Ich knüpfe dabei an die Diskussion des Ethylens in Abschnitt 2.1 an und orientiere mich wieder am Buch von Lionel Salem [19] und an den Arbeiten von Merer und Mulliken [20, 59]. Dabei wird vom Fall maximaler Symmetrie ausgegangen. Bei genau 90° besitzt Dimethylen D_{2d} -Symmetrie, ansonsten D_2 .

3.1.1 Die gespaltene π -Bindung

Als atomare Basis dienen wieder die beiden p -Orbitale A und B , die jetzt allerdings nicht mehr überlappen, sondern um 90° gegeneinander verdrillt sind. Bei dieser Geometrie kann die π -Bindung als dissoziiert angesehen werden. Die beispielsweise mit *spin unrestricted* HF berechneten Molekülorbitale sind daher weitgehend mit den Orbitalen A und B identisch. Die Situation ist mit der Bindungsspaltung im Wasserstoffmolekül vergleichbar, bei der für die dissoziierten H-Atome ein offenschaliger, diradikalischer Grundzustand vorliegt, in dem die beiden $1s$ -Orbitale jeweils einfach besetzt sind. Die elektronischen Zustände des Dimethylens müssen die Symmetrie des Moleküls wiedergeben, wofür es für den D_{2d} -Fall nur die folgenden

3 *cis-trans*-Isomerisierung einer π -Bindung

vier Lösungen gibt

$${}^1\Psi_{dirad}^{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A\bar{B}| - |\bar{A}B|) = \frac{1}{\sqrt{2}} (AB + BA) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (3.1)$$

$${}^1\Psi_{ion}^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A\bar{A}| + |B\bar{B}|) = \frac{1}{\sqrt{2}} (AA + BB) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (3.2)$$

$${}^1\Psi_{ion}^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A\bar{A}| - |B\bar{B}|) = \frac{1}{\sqrt{2}} (AA - BB) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (3.3)$$

$${}^3\Psi_{1,0,-1}^{A_2} = \begin{cases} |AB| \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|A\bar{B}| + |\bar{A}B|) \\ |\bar{A}\bar{B}| \end{cases} = \frac{1}{\sqrt{2}} (AB - BA) \cdot \begin{cases} \alpha\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha) \\ \beta\beta \end{cases} \quad (3.4)$$

Bei genau 90° haben alle vier Zustände eine andere Symmetrie, so daß eine CI-Rechnung im Raum dieser Konfigurationen keine Änderung ergeben würde. Die Grundzustandswellenfunktion ${}^1\Psi_{dirad}^{B_1}$ ist eine einzelne offenschalige Singulett-Konfiguration analog der ROHF/ROKS-Wellenfunktion (2.67). Die Triplet-Wellenfunktion ${}^3\Psi_{1,0,-1}^{A_2}$ ist ebenfalls diradikalisch, und es sind die gleichen Orbitale besetzt wie im Grundzustand. Tatsächlich ist der Energieerwartungswert des Triplets um $2K_{AB}$ niedriger (vgl. Abschnitt 3.1.3, Hund'sche Regel). Da aber bei genau 90° K_{AB} verschwindet, haben Grundzustand und Triplet im einfachsten Modell die gleiche Energie.

Für die beiden ionischen Wellenfunktionen ${}^1\Psi_{ion}^{A_1}$ und ${}^1\Psi_{ion}^{B_2}$ werden jeweils zwei Konfigurationen benötigt, deren CI-Koeffizienten durch die Symmetrie vorgegeben sind und nicht berechnet werden müssen.

3.1.2 Korrelation zwischen Dimethylen und Ethylen

Nach Besprechung der Dimethylen-Zustände soll nun der Zusammenhang mit den Konfigurationen des planaren Ethylens erörtert werden. Die MOs π_1 und π_2 sind bei 90° entartet und haben E -Symmetrie. Eine *restricted closed-shell*-Hartree-Fock-Rechnung für diese Geometrie führt auf eine der beiden entarteten Konfigurationen $|\pi_1\bar{\pi}_1|$ oder $|\pi_2\bar{\pi}_2|$.

Da die beiden Konfigurationen gleiche Energie und außerdem gleiche Symmetrie haben, ist die tatsächliche Wellenfunktion eine Linearkombination aus beiden. Die CI-Koeffizienten sind wieder durch die Symmetrie bestimmt. Insgesamt lauten die vier Wellenfunktionen in der

$\{\pi_1, \pi_2\}$ -Basis

$${}^1\Psi_{dirad}^{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi_1\bar{\pi}_1| - |\pi_2\bar{\pi}_2|) \quad (3.5)$$

$${}^1\Psi_{ion}^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi_1\bar{\pi}_1| + |\pi_2\bar{\pi}_2|) \quad (3.6)$$

$${}^1\Psi_{ion}^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi_1\bar{\pi}_2| - |\bar{\pi}_1\pi_2|) \quad (3.7)$$

$${}^3\Psi_{1,0,-1}^{A_2} = \begin{cases} |\pi_1\pi_2| \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi_1\bar{\pi}_2| + |\bar{\pi}_1\pi_2|) \\ |\pi_1\pi_2| \end{cases} \quad (3.8)$$

Die offenschaligen, einfach angeregten Singulett- und Triplet-Konfigurationen des Ethylens besitzen für die planare wie auch für die 90°-Geometrie in der Basis $\{\pi_1, \pi_2\}$ die gleiche Darstellung.

Da entlang der Rotationskoordinate die Punktgruppe sich von D_{2h} über D_2 auf D_{2d} ändert, ist es nicht mehr sinnvoll, die Zustände nach ihrer Symmetrie zu benennen. Stattdessen werden in der Literatur [59] die Bezeichnungen N, T, V und Z verwendet, wobei N den Grundzustand, T das Triplet, V die HOMO-LUMO-Anregung und Z die Doppelanregung bezeichnet.

3.1.3 Energien und Korrelationsdiagramm

In den vorherigen Abschnitten wurden die Wellenfunktionen sowohl in der Dimethylen-Basis $\{A, B\}$ als auch in der Ethylen-Basis $\{\pi_1, \pi_2\}$ dargestellt. Es folgt eine Zusammenfassung aller Energien in den beiden Basen. Die hochgestellten Indices geben den elektronischen Zustand an, die tiefgestellten Indices die Zusammensetzung der zugehörigen Wellenfunktion.

Energien in der $\{A, B\}$ - und $\{\pi_1, \pi_2\}$ -Basis

Falls die Orbitale A und B entlang der gesamten Rotationskoordinate mit den p -AOs identisch sein sollen, so gelten die Ergebnisse in der $\{A, B\}$ -Basis nur, wenn der Überlapp verschwindet, also bei genau 90°. Alternativ kann man A und B als GVB-Orbitale interpretieren, womit die Einschränkung wegfällt. Die Werte für E^N und E^Z gelten exakt ebenfalls nur für 90°, da sonst die zugehörigen Wellenfunktionen mischen (vgl. VB-Betrachtung, Gleichung (2.5)).

$$E_{A\bar{B}-\bar{A}B}^{N,D_{2d}} = h_A + h_B + J_{AB} + K_{AB} \quad (3.9)$$

$$E_{AB,AB+\bar{A}B,\bar{A}\bar{B}}^T = h_A + h_B + J_{AB} - K_{AB} \quad (3.10)$$

$$E_{A\bar{A}-B\bar{B}}^V = h_A + h_B + \frac{1}{2} (J_{AA} + J_{BB}) - K_{AB} \quad (3.11)$$

$$E_{A\bar{A}+B\bar{B}}^{Z,D_{2d}} = h_A + h_B + \frac{1}{2} (J_{AA} + J_{BB}) + K_{AB} \quad (3.12)$$

3 *cis-trans*-Isomerisierung einer π -Bindung

Es folgen die Werte in der HOMO-LUMO-Basis $\{\pi_1, \pi_2\}$. Die Werte für D_{2h} sind in Hartree-Fock-Näherung angegeben. E^m ist der Energieerwartungswert des gemischten Zustands, der auch zur Konstruktion der ROKS-Energie benötigt wird (vgl. Abbildung 2.3).

$$E_{1\bar{1}}^{N,D_{2h}} = 2h_1 + J_{11} \quad (3.13)$$

$$E_{1\bar{1}-2\bar{2}}^{N,D_{2d}} = h_1 + h_2 + \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - K_{12} \quad (3.14)$$

$$E_{2\bar{2}}^{Z,D_{2h}} = 2h_2 + J_{22} \quad (3.15)$$

$$E_{1\bar{1}+2\bar{2}}^{Z,D_{2d}} = h_1 + h_2 + \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) + K_{12} \quad (3.16)$$

$$E_{12,1\bar{2}+\bar{1}2,\bar{1}\bar{2}}^T = h_1 + h_2 + J_{12} - K_{12} \quad (3.17)$$

$$E_{12-\bar{1}2}^V = h_1 + h_2 + J_{12} + K_{12} \quad (3.18)$$

$$E_{1\bar{2},\bar{1}2}^m = h_1 + h_2 + J_{12} \quad (3.19)$$

Einfachanregungen

Da es für ein Zweielektronensystem in minimaler Basis für die Triplett-Konfigurationen nur eine mögliche Wahl des Ortsanteils gibt, behält der Triplett-Zustand während der Rotation von 0° auf 90° seine Darstellung. Zwar kann sich die Energie ändern, die Zusammensetzung der Wellenfunktion bleibt aber die gleiche.

Falls die Rotation in maximaler (D_2 -) Symmetrie erfolgt, besitzt der HOMO-LUMO-angeregte Singulett-Zustand B_1 -Symmetrie, während Grund- und doppelt angeregter Zustand beide A sind. Somit kann Ψ_{12-21} nicht mit $\Psi_{1\bar{1}}$ und $\Psi_{2\bar{2}}$ mischen, und der einfach angeregte Singulett-Zustand bleibt ebenfalls während der gesamten Rotation durch die gleiche Konfiguration darstellbar.

Bei niedrigerer Symmetrie ist die Situation wesentlich komplizierter, da dann Mischungen aus allen drei Singulett-Konfigurationen möglich sind. Ein weiterer Effekt wird durch die Darstellung des angeregten Singulett-Zustands in der A, B -Basis deutlich. Die zugehörige Wellenfunktion (3.3) besteht hier aus zwei relativ zueinander doppelt angeregten, ionischen Konfigurationen, deren Koeffizienten aus Symmetriegründen gleich großen Betrag und umgekehrtes Vorzeichen haben. Bei Symmetrierniedrigung fällt diese Zwangsbedingung weg. Die Pyramidalisierung eines C-Atoms könnte dann beispielsweise die Lokalisierung der negativen Ladung begünstigen. Der resultierende Zustand muß als Linearkombination aus Einfachanregung V (Ψ_V , Gleichung (3.3) bzw. (3.7)) und Doppelanregung Z (Ψ_Z , Gleichung (3.2) bzw. (3.6)) dargestellt werden. Im Extremfall entscheidet sich das Dimethylen bildlich gesprochen für eine von beiden zwitterionischen Grenzformeln, woraus ein polarer, geschlossenschaliger Zustand $|\bar{A}\bar{A}\rangle = 2^{-\frac{1}{2}}(\Psi_Z + \Psi_V)$ oder $|\bar{B}\bar{B}\rangle = 2^{-\frac{1}{2}}(\Psi_Z - \Psi_V)$ resultiert. Dieser Effekt ist in der Literatur als *sudden polarisation* bekannt und wurde ausgiebig diskutiert [19, 60, 61, 62].

Grundzustand und Doppelanregung

Die Grundzustandskonfiguration und die Doppelanregung besitzen bis unmittelbar vor der 90°-Geometrie die gleiche Symmetrie, so daß CI-Rechnungen erforderlich sind, um die adiabatische Wellenfunktion zu bestimmen.

Im Grundzustand des planaren Ethylens ist die Konfiguration $\Psi_{1\bar{1}}$ maßgeblich, wenn auch im CI-Bild eine geringfügige Beimischung der Konfiguration $\Psi_{2\bar{2}}$ enthalten ist. Bei 90° jedoch ist der Grundzustand ein offenschaliges Singulett, das durch die Linearkombination $\Psi_{1\bar{1}-2\bar{2}}$ dargestellt werden muß. Die Rotation muß somit zu einer mit steigendem Winkel stärker werdenden Beimischung des doppelt angeregten Zustandes mit negativem Koeffizienten führen. Diese Beimischung bewirkt eine Tilgung des ionischen Anteils der Bindung, bis bei 90 Grad schließlich ein rein diradikalischer Zustand erreicht ist. Umgekehrt korreliert der doppelt angeregte, als kovalent charakterisierte Zustand des Ethylens mit dem *in-phase*-Zwitterion des Dimethylens. Bei der Rotation mischt der Zustand zunehmend mit dem Grundzustand, bis bei 90° der kovalente Anteil vollständig getilgt ist.

Die exakte Lösung für die beiden Zustände erhält man durch den CI-Ansatz

$$\Psi_{S_0, S_2} = c_1^{S_0, S_2} \Psi_{1\bar{1}} + c_2^{S_0, S_2} \Psi_{2\bar{2}} \quad (3.20)$$

$$\begin{pmatrix} H_{1\bar{1}, 1\bar{1}} & H_{1\bar{1}, 2\bar{2}} \\ H_{1\bar{1}, 2\bar{2}} & H_{2\bar{2}, 2\bar{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

Die Werte für $H_{1\bar{1}, 1\bar{1}}$ und $H_{2\bar{2}, 2\bar{2}}$ sind durch die Gleichungen (3.13) und (3.15) gegeben, und für den gemischten Term gilt im Fall reeller Orbitale:

$$H_{1\bar{1}, 2\bar{2}} = \langle \pi_1 \pi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \pi_2 \pi_2 \rangle = \langle \pi_1 \pi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \pi_2 \pi_1 \rangle = K_{12} \quad (3.22)$$

Die Energien und Wellenfunktionen während der Rotation erhält man durch Lösung der Säkulargleichung

$$\begin{vmatrix} H_{1\bar{1}, 1\bar{1}} - E & H_{1\bar{1}, 2\bar{2}} \\ H_{1\bar{1}, 2\bar{2}} & H_{2\bar{2}, 2\bar{2}} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2h_1 + J_{11} - E & K_{12} \\ K_{12} & 2h_2 + J_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.23)$$

Der qualitative Verlauf der Energien der vier Zustände ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Wie in Abschnitt 1.3.4 ausgeführt, werden Zustandskreuzungen bei Zuständen gleicher Multiplizität in eindimensionalen Energiediagrammen im Allgemeinen vermieden. Ebenfalls aufgetragen sind die Energien der Konfigurationen $\Psi_{1\bar{1}}$ und $\Psi_{2\bar{2}}$. Diese liegen im Bereich nahe 0° in guter Übereinstimmung mit den adiabatischen Potentialkurven, weichen in der Nähe von 90° jedoch erheblich von ihnen ab.

Bei genau 90° sind die Orbitale π_1 und π_2 entartet, daher ist $h_1 = h_2$ und $J_{11} = J_{22}$. Die Energie dieser beiden Konfigurationen unterscheidet sich von der des Grund- und des

3 *cis-trans*-Isomerisierung einer π -Bindung

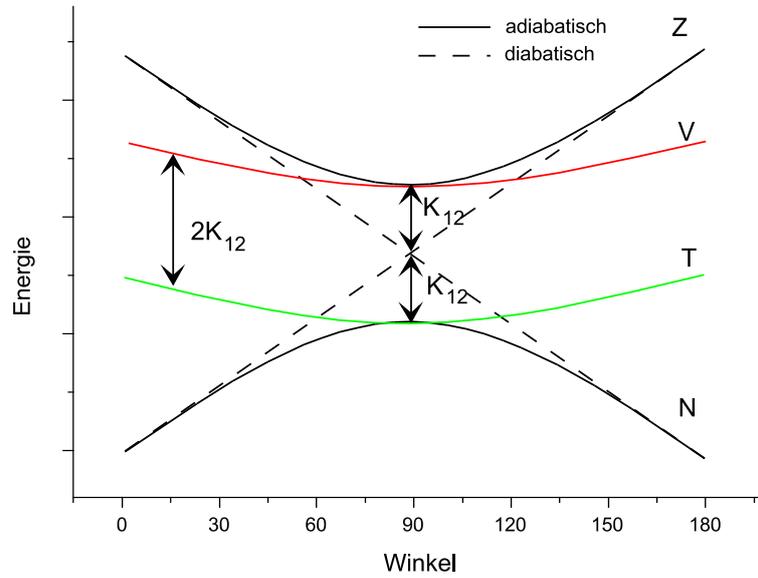


Abbildung 3.1: Qualitatives Energiediagramm für die Doppelbindungsrotation beim Ethylen. Die beiden HOMO-LUMO-Anregungen T und V ändern ihre Zusammensetzung nicht, während N und Z bei 90° zur Hälfte aus der doppelt angeregten Konfiguration bestehen.

doppelt angeregten Zustands um $\pm K_{12}$, sie liegt genau in der Mitte. Die Konfigurationen $\Psi_{1\bar{1}}$ und $\Psi_{2\bar{2}}$ können in diesem Bereich als diabatische Wellenfunktionen aufgefasst werden: Sie sind keine guten Näherungen für die Eigenfunktionen des elektronischen Hamilton-Operators mehr, sondern spiegeln die Erhaltung des Impulses der π -Elektronen wieder.

Falls die Rotation nicht unter Erhaltung der D_{2d} -Geometrie verläuft, kann zusätzlich noch die HOMO-LUMO-angeregte Konfiguration $\Psi_{1\bar{2}-\bar{1}2}$ mischen und muß in den CI-Ansatz mit einbezogen werden. Die zu lösende Säkulargleichung lautet dann

$$\begin{vmatrix} 2h_1 + J_{11} - E & 0 & K_{12} \\ 0 & h_1 + h_2 + J_{12} + K_{12} - E & \frac{1}{\sqrt{2}}(L_{21} - L_{12}) \\ K_{12} & \frac{1}{\sqrt{2}}(L_{21} - L_{12}) & 2h_2 + J_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.24)$$

mit

$$L_{21} = \langle \pi_2 \pi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \pi_1 \pi_2 \rangle \quad (3.25)$$

Eine Wellenfunktion, in der V- und Z-Zustand mischen, kann einen dipolaren Zustand repräsentieren (*sudden polarisation*).

3.2 Modellrechnungen an Ethylen

Es soll nun die Übertragbarkeit dieses Zweielektronenbildes auf Vielelektronensysteme illustriert werden. Als Beispiel dient dabei wieder Ethylen. Die dazu nötigen quantenchemischen Rechnungen wurden mit den Programmpaketen Gaussian 98 und 03 sowie CPMD durchgeführt [76, 77, 78]. Ausführliche Diskussionen sowie Energieprofile von Ethylen in den verschiedenen Zuständen finden sich zusammen mit experimentellen Daten im Übersichtsartikel von Merer und Mulliken [59].

Vorweg ist dazu anzumerken, daß das Spektrum des Ethylens zahlreiche Zustände mit Rydberg-Charakter und sehr ähnlichen Energien besitzt, so daß die theoretische Beschreibung nicht trivial ist. Die Ergebnisse theoretischer Studien hängen dabei stark von der Wahl der Basis und der Referenzkonfigurationen (beziehungsweise des aktiven Raumes) ab. Die folgende Betrachtung verzichtet daher auf die Berücksichtigung von Rydbergzuständen sowie von Multikonfigurationseffekten, die über die im vorigen Kapitel diskutierten hinausgehen. Für genaue theoretische Beschreibungen des Ethylenspektrums verweise ich auf die Literatur [65, 66, 67, 68, 69, 62, 63, 64].

Es ist außerdem noch zu bedenken, daß es für die korrekte Beschreibung der Photochemie des Ethylens nicht ausreicht, sich auf die Rotationskoordinate zu beschränken. Stattdessen sind multidimensionale Studien erforderlich [62, 63, 64].

3.2.1 Hartree-Fock und state averaged (2,2)-CASSCF

Zur qualitativen Untersuchung der Natur der vier Zustände N, T, V und Z entlang der Rotationskoordinate wurden *state averaged* (2,2)-CASSCF-Rechnungen¹ für die Doppelbindungsrotation des Ethylens bei maximaler Symmetrie durchgeführt (Gaussian 03, 6-31G**). Das Triplett und der diabatische, geschlossenschalige Grundzustand wurden mit ROHF beziehungsweise RHF berechnet.

Dabei wurde das in Abbildung 3.3 gezeigte Energiediagramm erhalten, das weitgehend Abbildung 3.1 entspricht, und außerdem große Ähnlichkeit mit dem auf experimentellen Daten beruhenden Energieprofil im Artikel von Merer und Mulliken [59] aufweist.

Die Energiedifferenz des CASSCF-Ergebnisses zum Hartree-Fock-Grundzustand entspricht dem durch Beimischung der Doppelanregung wiedergegebenen Teil der Korrelationsenergie, der hier bei 0,52 eV liegt. In Abhängigkeit von der Wahl der Startorbitale werden CASSCF-Wellenfunktionen in der Ethylen-Basis $\{\pi_1, \pi_2\}$ oder in der Dimethylenbasis $\{A, B\}$ erzeugt. Die zugehörigen Energien sind jedoch identisch, da sich die beiden Wellenfunktionen lediglich in ihrer Darstellung unterscheiden². Abbildung 3.2 zeigt für beide Fälle die Orbitale bei 90°.

¹ *state averaged* (2,2)-CASSCF ist die direkteste Entsprechung für die Zweiorbital-CI-Betrachtungen aus dem vorigen Abschnitt.

² Falls in maximaler Symmetrie gerechnet wird, so erhält man abhängig von den Startorbitalen selektiv die Wellenfunktionen des einen beziehungsweise anderen Typs. Bei niedrigerer Symmetrie kann man auch gemischte Darstellungen erhalten.

3 *cis-trans*-Isomerisierung einer π -Bindung

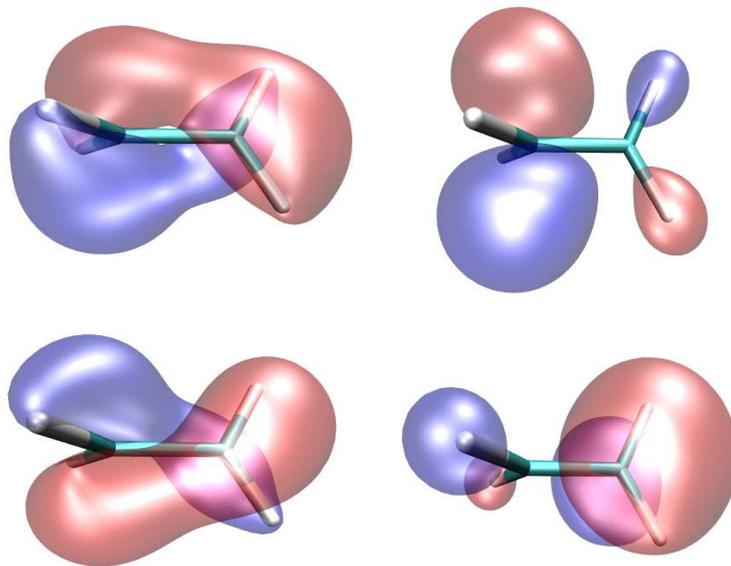


Abbildung 3.2: CASSCF-Orbitale für Ethylen bei 90° . Linke Seite: Ethylen-MOs $\{\pi_1, \pi_2\}$. Rechte Seite: Dimethylen-Orbitale, die im Wesentlichen den isolierten p -Orbitalen $\{A, B\}$ entsprechen. Man erkennt, daß $\{A, B\}$ als Summe beziehungsweise Differenz von $\{\pi_1, \pi_2\}$ darstellbar sind und umgekehrt.

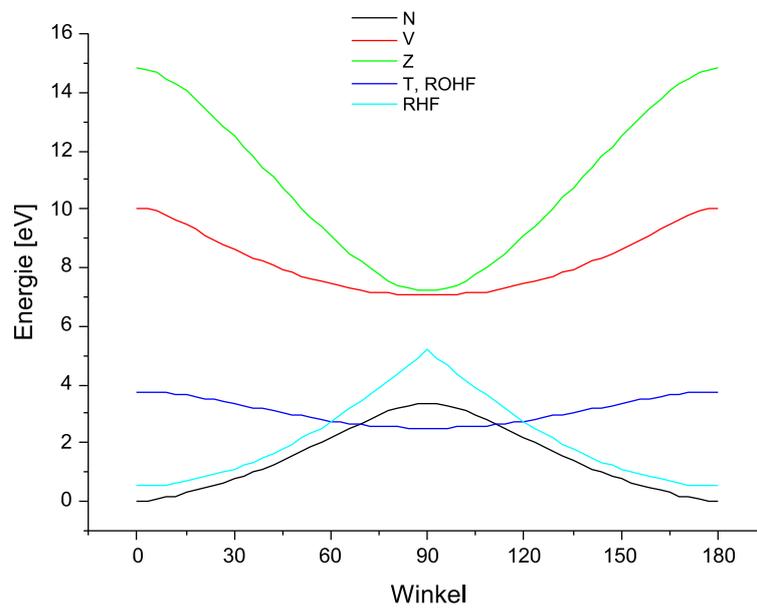


Abbildung 3.3: (2,2)-CASSCF-Energieprofil für Ethylen, 6-31G**. Der linke Zweig wurde mit der $\{\pi_1, \pi_2\}$ -Basis berechnet, der rechte Zweig mit der $\{A, B\}$ -Basis. Die HF-Ergebnisse für den diabatischen Grundzustand (RHF) und das Triplett (ROHF) sind ebenfalls eingezeichnet. Als Energienullpunkt wurde die CASSCF-Grundzustandsenergie der planaren Geometrie gewählt.

3 *cis-trans*-Isomerisierung einer π -Bindung

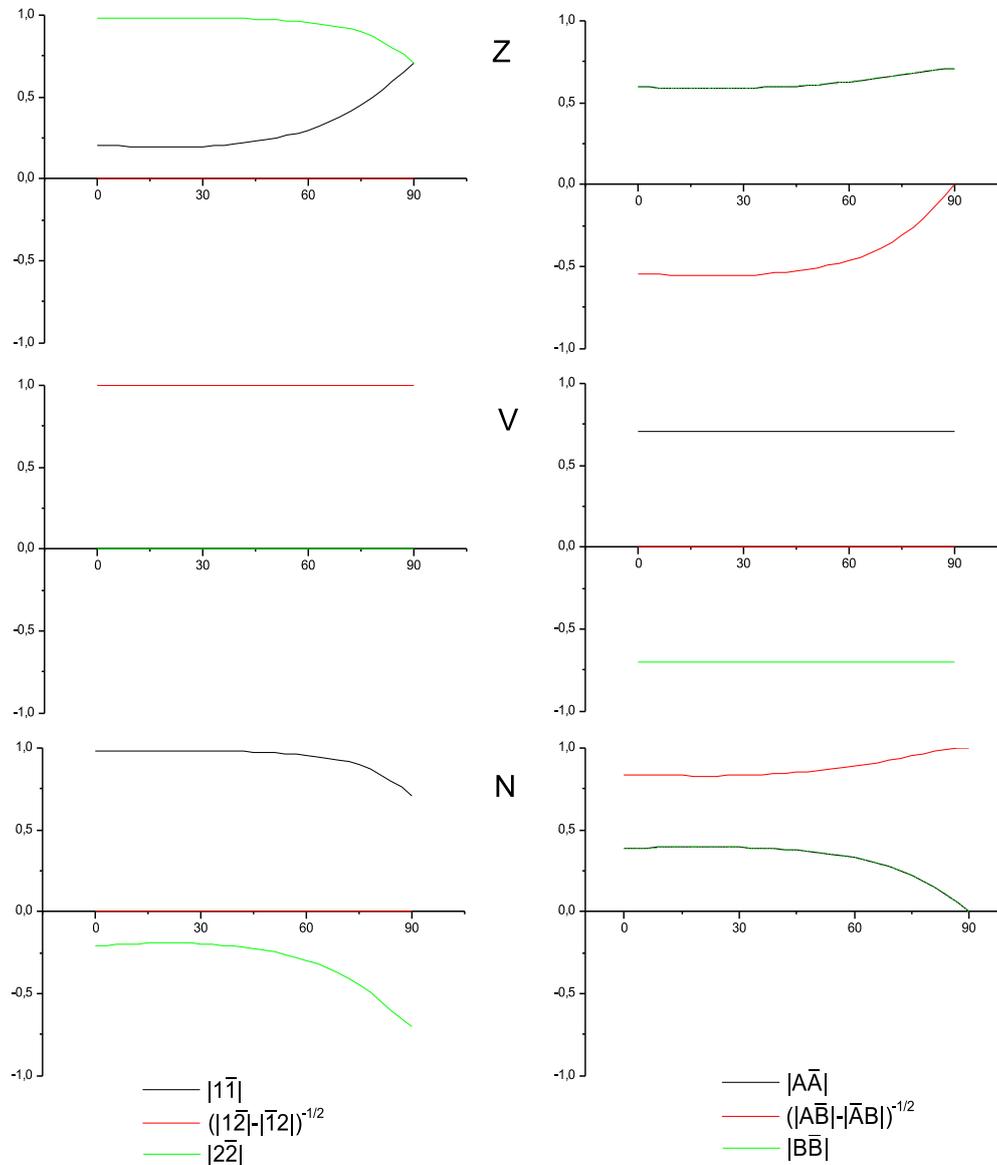


Abbildung 3.4: CI-Koeffizienten für die Doppelbindungsrotation des Ethylens. Links die Ergebnisse für die $\{\pi_1, \pi_2\}$ -Basis von 0 bis 90° . Der V-Zustand behält seinen HOMO-LUMO-angeregten Charakter. N und Z stimmen bei 0° gut mit der HF-Referenz und der doppelt angeregten Konfiguration überein und sind bei 90° eine Mischung zu gleichen Teilen. Auf der rechten Seite die Ergebnisse für die $\{A, B\}$ -Basis. Hier ist der V-Zustand für alle Geometrien *out-of-phase*-zwitterionisch. N und Z entsprechen bei 0° einer Mischung aus kovalenten und ionischen VB-Wellenfunktionen. Bei 90° wird N rein diradikalisch und Z rein *in-phase*-zwitterionisch.

Der linke Zweig des Diagramms (0-90°) wurde mit den Orbitalen π_1 und π_2 berechnet, die zugehörigen CI-Koeffizienten sind in Abbildung 3.4 auf der linken Seite aufgetragen. Der Grundzustand des planaren Ethylens besteht, wie erwartet, im Wesentlichen aus der HF-Grundzustandskonfiguration (2.8), mit einer geringen Beimischung der doppelt angeregten Konfiguration (2.11). Bei 90° ist die berechnete Wellenfunktion mit (2.14) identisch.

Die Ergebnisse für die Orbitale *A* und *B* sind im rechten Zweig (90-180°) geplottet, die rechte Seite von Abbildung 3.4 zeigt die zugehörigen CI-Koeffizienten. Bei 90° erhält man für den Grundzustand das offenschalige Diradikal. Für das planare Ethylen entspricht die Wellenfunktion der VB-Wellenfunktion (2.5).

Die CASSCF-Ergebnisse zeigen bei 90° eine vermiedene Kreuzung zwischen Grundzustand und zweitem angeregten Zustand. Der Grundzustand besitzt eine Barriere³ von 3,36 eV. Zum Vergleich beträgt die experimentelle Barriere 3,1 eV (65 kcalmol⁻¹, Aktivierungsenergie für thermische Isomerisierung von CHDCHD [70, 71]).

Die Kurve des geschlossenschaligen Hartree-Fock-Grundzustandes besitzt dagegen eine scharfe Spitze; an dieser Stelle kreuzen sich die diabatischen Potentialkurven. An diesem Punkt beträgt der Abstand zum (adiabatischen) CASSCF-Grundzustand 1,85 eV und der zum Z-Zustand 1,99 eV, der Punkt liegt also, wie nach dem Modell aus Abbildung 3.1 erwartet, etwa in der Mitte zwischen N und Z. Somit läßt sich der Wert von K_{12} im Modell von Abbildung 3.1 auf etwa 1,8 bis 2,0 eV abschätzen.

Die CASSCF-Anregungsenergie für die HOMO-LUMO-Anregung beträgt beim planaren Ethylen 10,06 eV. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß im Grundzustand bereits Korrelationsenergie berücksichtigt ist, im V-Zustand hingegen nicht. Somit ist es auch sinnvoll, die Energiedifferenz zwischen HF-Grundzustand und V-Zustand zu betrachten, sie beträgt 9,58 eV. Dadurch wird die experimentelle Anregungsenergie von 7,65 eV [72] immer noch um etwa 2 eV überschätzt. Grund ist die fehlende Berücksichtigung von Multikonfigurationseffekten und Rydbergzuständen.

Die Energie des ROHF-Tripletts T liegt bei 90° energetisch unterhalb des Singulett-diradikalischen Grundzustands N. Bei größeren CI-Rechnungen [68] zeigt sich jedoch, daß T im Widerspruch mit der Hund'schen Regel eine höhere Energie als das Singulett-Diradikal hat, was auf Spinpolarisationseffekte zurückgeführt wird [73].

3.2.2 Vergleich mit CIS und TDDFT

In CIS werden die angeregten Zustände durch Mischungen einfach angeregter Konfigurationen dargestellt, so daß der doppelt angeregte Z-Zustand nicht darstellbar ist. Ähnliches gilt auch für *linear response* TDDFT in adiabatischer Näherung (ATDDFT) wie sie im Allgemeinen

³Da für (2,2)-CASSCF der Grundzustand bei 180° einen Teil der Korrelationsenergie beinhaltet und bei 90° nicht, ist auch sinnvoll, die Barriere relativ zum HF-Grundzustand anzugeben. Sie beträgt 2,84 eV.

3 *cis-trans*-Isomerisierung einer π -Bindung

zur Berechnung von Spektren eingesetzt wird⁴.

Bei *spin restricted* HF- und DFT-Rechnungen mit Gaussian 98 wird bei Geometrien nahe 90° nicht der korrekte offenschalige Grundzustand erhalten, sondern die diabatische Konfiguration, die mit dem doppelt angeregten Zustand kreuzt (Abbildung 3.4, gefüllte Symbole).

Für CIS ist der V-Zustand entlang der Rotationskoordinate weitestgehend mit dem (2,2)-CASSCF-Ergebnis identisch. Dies war zu erwarten, da sich die Darstellung der HOMO-LUMO-Anregung in $\{\pi_1, \pi_2\}$ -Basis entlang der Rotationskoordinate nicht ändert.

Anders verhält es sich mit den TDDFT-Rechnungen (Abbildung 3.5 rechts, geschlossene Symbole). Zwar ist die Darstellung der HOMO-LUMO-Anregung mit dem CIS-Fall identisch, doch wird hier zur Beschreibung des angeregten Zustandes der adiabatische Grundzustand benötigt, der ab etwa 55° offenschalig wird. Mit *spin restricted* TDDFT kollabiert die Energie des V-Zustandes bei 90° auf die Kurve des geschlossenschaligen Grundzustands.

spin unrestricted-Rechnungen liefern bei 90° den offenschaligen Grundzustand (Abbildung 3.5, offene Symbole). Allerdings besitzen die angeregten Zustände bei diesen Geometrien keine definierte Multiplizität mehr, sondern sind Mischungen aus Singulett und Triplett.

3.2.3 Vergleich mit ROKS

Abbildung 3.6 zeigt die mit CPMD berechneten Kurven für den Grundzustand (LSD, BLYP), sowie für den Singulett- und den Triplett-Zustand (ROKS, BLYP). Beim LSD-Grundzustand wurde jeder Schritt mit einer zufallsgenerierten Wellenfunktion gestartet, um die Konvergenz in den offenschaligen Zustand zu gewährleisten. Die Kurve (schwarz) zeigt den charakteristischen adiabatischen Verlauf und hat eine Barriere von 2,6 eV.

Für den geschlossenschaligen Grundzustand (hellblau) wurde als *initial guess* jeden Schritt die Wellenfunktion des vorherigen Schrittes verwendet. Auf diese Weise läßt sich die Wellenfunktion diabatisch über den Kreuzungspunkt hinaus in die doppelt angeregte Konfiguration transportieren. Bis zu einem Winkel von 130° findet man gute Konvergenz, anschließend fällt das System in den korrekten Grundzustand. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, daß der erhaltene Loch-Zustand innerhalb der DFT keine physikalische Bedeutung besitzt und qualitativ interpretiert werden muß. Die blaue und die rote Kurve in Abbildung 3.6 zeigen den Triplett- und den Singulett-Zustand. Die Anregungsenergien für den planaren Fall betragen 4,1 eV und 6,2 eV. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung bleibt während der Drehung konstant und liegt bei etwa 2,1 eV, was die Hälfte des CASSCF- und TDDFT-Wertes und ein Drittel des CIS-Wertes ist.

⁴ Aktuelle Studien zeigen jedoch, daß durch *dressed* TDDFT auch doppelt angeregte Zustände behandelt werden können. Dabei kommen frequenzabhängige Operatoren für das Austausch-Korrelationspotential zum Einsatz [75, 74].

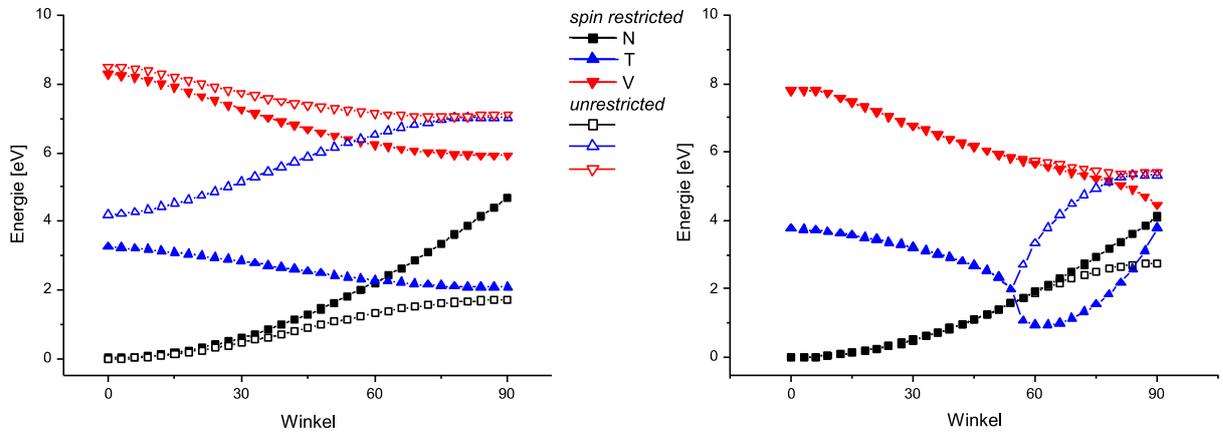


Abbildung 3.5: Doppelbindungsrotation von Ethylen, Energieprofile für CIS (links) und TDDFT-B3LYP (rechts), 6-31G^{**}. Die gefüllten Symbole stehen für die *spin restricted* Kurven, die offenen für *spin unrestricted*.

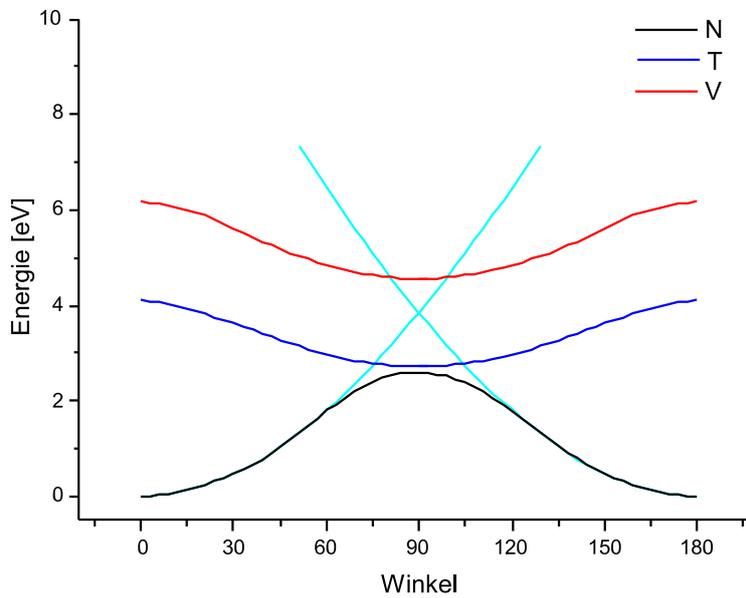


Abbildung 3.6: Doppelbindungsrotation von Ethylen, Energieprofile für den adiabatischen (LSD, schwarz) und den diabatischen Grundzustand (hellblau), sowie für ROKS-Singulett und Triplet-Zustand. Jeweils CPMD, BLYP.

3.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Doppelbindungsrotation des Ethylens modellhaft und anhand von quantenchemischen *ab initio*-Rechnungen diskutiert. Die elektronischen Zustände bei 90° lassen sich durch lokalisierte Orbitale A, B und durch delokalisierte Orbitale π_1, π_2 darstellen. Der Grundzustand N und der Triplett-Zustand T sind diradikalisch, die angeregten Singulett-Zustände V und Z sind zwitterionisch. Geschlossenschalige, dipolare Zustände mit lokalisierten Orbitalen ($|A\bar{A}|$ oder $|B\bar{B}|$) treten bei maximaler Symmetrie nicht auf.

Die Ergebnisse für (2,2)-CAS, CIS und ROKS geben die im Minimalmodell formulierten Zustände wieder. ROKS liefert jedoch eine zu kleine Singulett-Triplett-Aufspaltung.

4 Angeregte Zustände von π -Systemen

Die niedrigsten angeregten Zustände der *trans*-Polyene, Cyanine und protonierten Imine (Abbildung 4.1) besitzen $\pi - \pi^*$ -Charakter. Sie wurden in zahlreichen theoretischen [79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 90, 91, 89, 92] und experimentellen [93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105] Arbeiten untersucht.

Die niedrigste optisch erlaubte Anregung ist der HOMO-LUMO-Übergang. Der zugehörige angeregte Zustand ist bedeutsam für zahlreiche photochemische Reaktionen. Er kann in guter Näherung durch eine einzelne Elektronenkonfiguration beschrieben werden, was die Anwendung von ROKS ermöglicht.

Im Folgenden werden zunächst kurz die verschiedenen Typen von $\pi - \pi^*$ -Zuständen diskutiert. Anschließend werden die zu ihrer Berechnung in dieser Arbeit verwendeten Methoden beschrieben. Dann werden die ROKS-Ergebnisse für die Polyene, Cyanine und protonierten Imine vorgestellt. Um die Bedeutung von Multikonfigurationseffekten gegenüber dem reinen HOMO-LUMO-Übergang zu untersuchen, wurden zusätzlich CIS-, TDDFT- und CASSCF-Rechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden mit theoretischen und experimentellen Literaturdaten verglichen. Inhalte dieses Kapitels sind in [58] veröffentlicht.

4.1 Elektronische Zustände

Im folgenden werden zunächst die linearen *all-trans* Polyene betrachtet. Ihre planaren Geometrien besitzen C_{2h} -Symmetrie. Die Gestalt der π -Orbitale kann näherungsweise durch die Hückel-Molekülorbitaltheorie bestimmt werden [109]. Sie besitzen neben der horizontalen Knotenebene mit steigender Energie eine zunehmende Anzahl von vertikalen Knoten, vergleichbar mit einer schwingenden Saite (Abb. 4.2). Die π -Orbitale mit einer geraden Anzahl von vertikalen Knotenebenen haben a_u , die mit einer ungeraden Anzahl haben b_g -Symmetrie. Dementsprechend haben diejenigen Zustände, bei denen eine gerade Anzahl von a_u - und eine gerade Anzahl von b_g -Orbitalen besetzt sind, A_g -Symmetrie. Die Einphotonenanregung in $\pi - \pi^*$ -angeregte A_g -Zustände vom Grundzustand aus ist verboten. Ist eine ungerade Anzahl von a_u - und b_g -Orbitalen besetzt, so liegt ein optisch erlaubter B_u -Zustand vor. Der niedrigste solche Zustand ist der HOMO-LUMO-Übergang.

Wie bereits beim Ethylen diskutiert, können die angeregten Zustände im Rahmen der VB-Theorie als (zwitter-)ionisch oder kovalent beziehungsweise diradikalisch charakterisiert werden [79]. Somit gibt es für die Polyene vier Klassen von angeregten Singulett-Zuständen:

4 Angeregte Zustände von π -Systemen

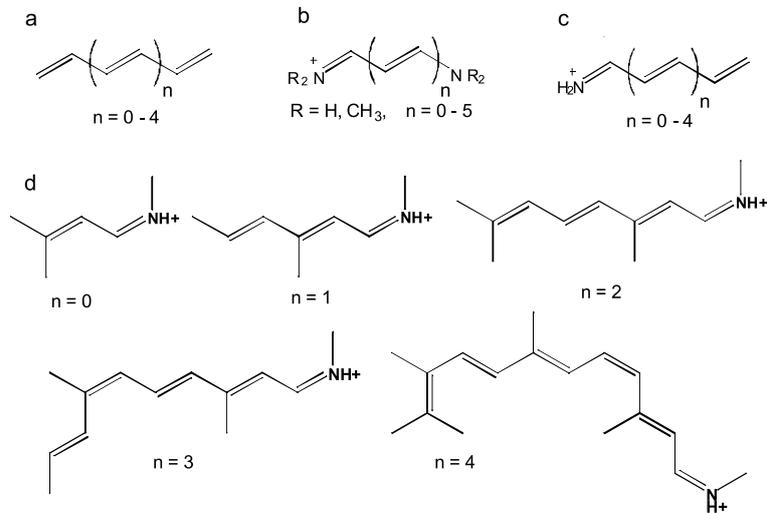


Abbildung 4.1: Strukturformeln der untersuchten Moleküle

- Ionische oder kovalente 1A_g -Zustände
- Ionische oder kovalente 1B_u -Zustände

Der Grundzustand ist der kovalente 1A_g , der niedrigste zwitterionische Zustand ist die HOMO-LUMO-Anregung 1B_u , die durch zwei Determinanten dargestellt werden muß. In der niedrigsten Triplet-Konfiguration sind die gleichen Orbitale besetzt wie in der Singulett-Konfiguration, der Zustand ist aber diradikalisch. Als einfaches Beispiel sei das Butadien-Molekül in Hückel-Näherung angeführt (Abb. 4.3). Die vier π -Orbitale sind gegeben als:

$$\psi_4 = 0,37\phi_1 - 0,60\phi_2 + 0,60\phi_3 - 0,37\phi_4 \quad E = \alpha - 1,62\beta \quad (4.1)$$

$$\psi_3 = 0,60\phi_1 - 0,37\phi_2 - 0,37\phi_3 + 0,60\phi_4 \quad E = \alpha - 0,62\beta \quad (4.2)$$

$$\psi_2 = 0,60\phi_1 + 0,37\phi_2 - 0,37\phi_3 - 0,60\phi_4 \quad E = \alpha + 0,62\beta \quad (4.3)$$

$$\psi_1 = 0,37\phi_1 + 0,60\phi_2 + 0,60\phi_3 + 0,37\phi_4 \quad E = \alpha + 1,62\beta \quad (4.4)$$

Die Wellenfunktionen für Grundzustand und die HOMO-LUMO-Anregung lauten

$$\Psi^{1^1A_g} = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2| \quad (4.5)$$

$$\Psi^{1^1B_u} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_3| - |\psi_1 \bar{\psi}_1 \bar{\psi}_2 \psi_3|] \quad (4.6)$$

Die nächsten Konfigurationen mit A_g -Symmetrie sind die beiden im Hückelbild entarteten Einfach-Anregungen $\Psi_1^{2^1A_g}$ und $\Psi_2^{2^1A_g}$ und die energetisch nur geringfügig höhere Doppelan-

Zustand	Ψ^{1A_g}	Ψ^{1B_u}	$\Psi_1^{1A_g}$	$\Psi_2^{1A_g}$	$\Psi_3^{1A_g}$	Energie [a.u.]
1^1A_g	0,95	0,00	-0,19	0,00	0,00	-154,9789
2^1A_g	0,03	0,00	0,42	-0,51	0,57	-154,7331
1^1B_u	0,00	0,97	0,00	0,00	0,00	-154,6624

Tabelle 4.1: *state-averaged*-(4,4)-CASSCF-CI-Koeffizienten und Energien für Butadien (Gaussian 98, 6-31G**).

regung $\Psi_3^{2^1A_g}$:

$$\Psi_1^{2^1A_g} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_4| - |\psi_1\bar{\psi}_1\bar{\psi}_2\psi_4|] \quad (4.7)$$

$$\Psi_2^{2^1A_g} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_1\bar{\psi}_2\psi_2\bar{\psi}_3| - |\bar{\psi}_1\bar{\psi}_2\psi_2\psi_3|] \quad (4.8)$$

$$\Psi_3^{2^1A_g} = |\psi_1\bar{\psi}_1\psi_3\bar{\psi}_3| \quad (4.9)$$

Somit kann der 2^1A_g -Zustand auch in grober Näherung nicht mehr durch eine einzelne Konfiguration beschrieben werden, sondern erfordert einen Linearkombinationsansatz der Form

$$\Psi^{2^1A_g} = c_1\Psi_1^{2^1A_g} + c_2\Psi_2^{2^1A_g} + c_3\Psi_3^{2^1A_g} \quad (4.10)$$

Für die Photochemie sind in erster Linie die beiden Zustände 1^1B_u und 2^1A_g relevant, wobei ROKS nur den 1^1B_u wiedergeben kann. Der 2^1A_g -Zustand wird in CIS und TDDFT als Linearkombination von $\Psi_1^{2^1A_g}$ und $\Psi_2^{2^1A_g}$ dargestellt; in MRCI und CASSCF kommt noch ein wesentlicher Beitrag der Doppelanregung $\Psi_3^{2^1A_g}$ hinzu.

Tabelle 4.1 zeigt das Ergebnis einer *state-averaged* (4,4)-CASSCF-Rechnung für Butadien. Es ist die Energie und die Zusammensetzung der Wellenfunktion für die drei niedrigsten Zustände angegeben. Ein erheblicher Teil der Elektronenkorrelation des Grundzustandes kann durch Beimischung von $\Psi_3^{2^1A_g}$ beschrieben werden, während der 1^1B_u -Zustand weitestgehend unkorreliert wiedergegeben wird. Eine Folge ist die zu hohe Anregungsenergie.

4.2 Durchführung der Berechnungen

4.2.1 CPMD

Es wurde das CPMD-Programmpaket in den Versionen 3.6 und 3.9 verwendet [78]. Zur Beschreibung der Rumpfelektronen wurden Troullier-Martins-Pseudopotentiale [56] eingesetzt, der *cutoff* der ebenen Wellen betrug 70 Rydberg. Die verwendeten Funktionale waren BLYP [29, 30] und zu Vergleichszwecken auch LDA [110]. Die Ausdehnung der orthorhombischen Zellen wurde so gewählt, daß jedes Atom in horizontaler Richtung mindestens 3.5

4 Angeregte Zustände von π -Systemen

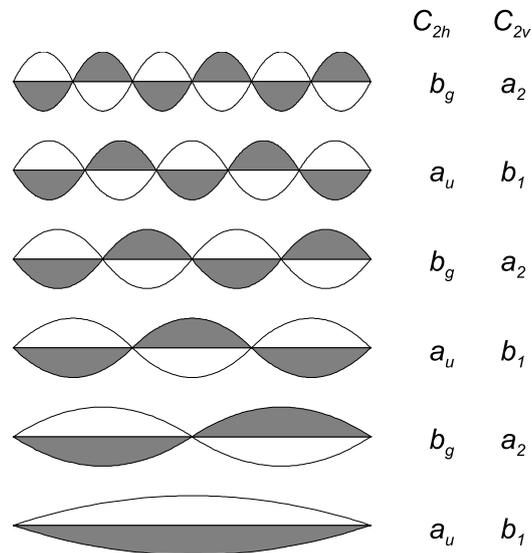


Abbildung 4.2: Die Abfolge der Orbitale für konjugierte π -Systeme entspricht den stehenden Wellen einer schwingenden Saite. Die Symmetrien sind für den C_{2h} -Fall (z.B. *all-trans*-Polyene, gerade Anzahl von Atomen) sowie für den C_{2v} -Fall (z.B. Cyanine) angegeben.

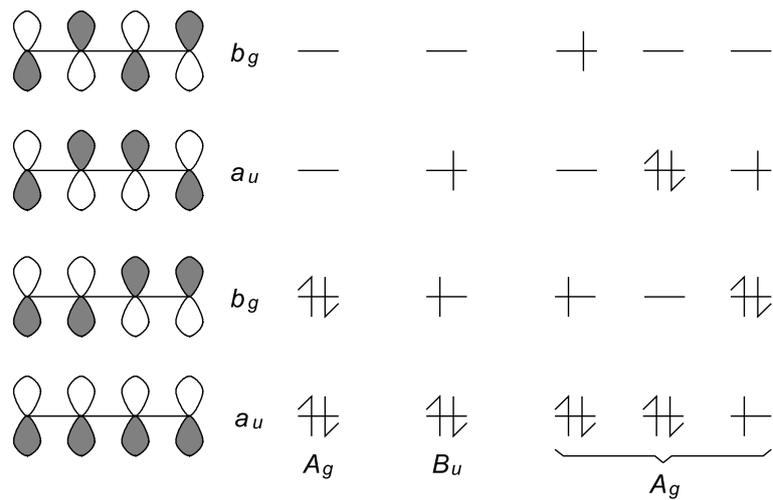


Abbildung 4.3: MOs und Besetzungsschema für Butadien

Bohr von den Wänden entfernt war, in vertikaler Richtung 8 Bohr. Alle ungeladenen Moleküle wurden mit periodischen Randbedingungen berechnet, während die positiv geladenen protonierten Imine und Cyanine als isolierte Moleküle behandelt wurden [111, 112]. Sowohl für die Wellenfunktion als auch für die Geometrieoptimierungen wurde der DIIS-Algorithmus verwendet. Die ROKS-Berechnungen wurden mit dem im Kapitel 2.4.3 erläuterten modifizierten Goedecker-Umrigar-Schema durchgeführt, die erforderlichen Modifikationen im Code sind im Anhang A angegeben. Folgende Energien und Geometrien wurden berechnet:

- Geometrieoptimierung im Grundzustand.
- ROKS-Singulett-Energie für die Grundzustandsgeometrie. Die Energiedifferenz zum Grundzustand wird als vertikale Anregungsenergie interpretiert.
- ROKS-Geometrieoptimierung für den Singulett-Zustand. Die adiabatische Anregungsenergie ergibt sich daraus als die Energiedifferenz zum Grundzustand.
- Vertikale ROKS-Triplett-Energie.
- ROKS-Triplett-Geometrieoptimierung und adiabatische Triplettanregungsenergie.

4.2.2 Gaussian

Für die optimierten Geometrien des Grundzustandes, des angeregten Singulett-Zustandes und des Triplett-Zustandes wurden Anregungsenergien mit CIS und zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) berechnet. Die Triplett-Energien wurden zusätzlich auch mit LSD bestimmt.

Die Berechnungen wurden mit Gaussian 98 und Gaussian 03 [76, 77] und einer 6-31G**⁻-Basis durchgeführt. Für die LSD-Rechnungen wurde das B3LYP-Funktional verwendet, für die TDDFT-Rechnungen zusätzlich auch noch BLYP. Zu Vergleichszwecken wurden außerdem CIS-Geometrieoptimierungen für den Singulett- und LSD-Geometrieoptimierungen für den Triplett-Zustand durchgeführt.

4.3 Polyene

4.3.1 Elektronische Zustände

Die beiden niedrigsten angeregten Singulett-Zustände der Polyene sind der optisch erlaubte, ionische 1^1B_u -Zustand, der reinen HOMO-LUMO-Charakter hat, und der kovalente, multikonfigurationale 2^1A_g -Zustand, der signifikanten Doppelanregungscharakter aufweist (vgl. Abschnitt 4.1). Diese beiden Zustände sind mittels Semiempirischer CI [79, 80, 81, 82], *ab-initio*-CI [83, 84, 85, 86], MCSCF [87, 88], CASSCF [90, 91, 89] und TDDFT [92] intensiv untersucht worden.

4 Angeregte Zustände von π -Systemen

Bei den CI-Verfahren ist für Butadien und Hexatrien der 1^1B_u niedriger in der Energie als der 2^1A_g , bei Dekapentaen und Dodekahexaen ist es umgekehrt. Für Oktatetraen ist bei der vertikalen Anregung der 1^1B_u und beim 0-0-Übergang der 2^1A_g -Zustand niedriger [86].

Aufgrund der fehlenden dynamischen Korrelation wird bei CASSCF-Rechnungen die Energie des zwitterionischen 1^1B_u -Zustandes überschätzt, sie liegt hier selbst bei Butadien deutlich oberhalb der des 2^1A_g -Zustandes (vgl. Tabelle 4.1). Berücksichtigt man die dynamische Korrelation durch störungstheoretische Verfahren wie CASPT2 [90,91] oder MRMP [89], so wird die Energie des 1^1B_u -Zustandes stark abgesenkt und stimmt dann gut mit dem Experiment überein.

Der $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ -Übergang ist als Einphotonenprozeß verboten und kann nicht durch UV-Vis-Spektroskopie beobachtet werden. Für Dekapentaen und Dodekahexaen ist jedoch bekannt, daß die Fluoreszenz vom 2^1A_g -Zustand ausgeht [97]. Für Oktatetraen werden sowohl $2^1A_g \rightarrow 1^1A_g$ - als auch $1^1B_u \rightarrow 1^1A_g$ -Fluoreszenz beobachtet, wobei in der Gasphase die 1^1B_u -Emission bevorzugt ist [96]. Bei Butadien und Hexatrien wird keine Fluoreszenz beobachtet.

4.3.2 Grundzustandsgeometrien und vertikale Anregungen

Die mit CPMD optimierten Grundzustandsgeometrien der Polyene weisen eine klare Alternanz zwischen Doppel- und Einfachbindungen auf. Die mit dem BLYP-Funktional erhaltenen Bindungslängen stimmen sehr gut mit den experimentellen Elektronen [113,114]- und Röntgenbeugungsdaten [115] überein. Die mit dem LDA-Funktional erhaltenen Bindungen sind etwas kürzer. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst und in Abbildung 4.6 oben für Hexatrien und Dodekahexaen graphisch aufgetragen.

Die vertikalen Anregungsenergien ergeben sich als Energiedifferenz zwischen CPMD-Grundzustandsenergie und der ROKS-Energie für die gleiche Geometrie. Man stellt fest, daß die ROKS-Werte für den Singulett-Zustand gegenüber den experimentellen Werten um rund 1.4 eV rotverschoben sind, wobei die Verschiebung nicht von der Kettenlänge abhängt. Tabelle 4.4 zeigt die ROKS-Energien im Vergleich mit dem Experiment und mit anderen theoretischen Methoden, in Abbildung 4.5a sind die Anregungsenergien gegen die Kettenlänge aufgetragen. CASPT2, MRMP und TDDFT [90, 91, 89, 92] reproduzieren die experimentellen Werte gut. Bei TDDFT liegen die mit dem BLYP-Funktional erhaltenen Werte tiefer in der Energie als die B3LYP-Werte. Die mit ROKS berechneten Orbitale sind in Abbildung 4.4 wiedergegeben. Sie stimmen mit HOMO und LUMO des Hückelbildes überein.

Der 2^1A_g -Zustand setzt sich bei CIS zum größten Teil aus den beiden Konfigurationen HOMO \rightarrow LUMO+1 und HOMO-1 \rightarrow LUMO zusammen. Bei CASSCF ist zusätzlich ein signifikanter Anteil der HOMO-LUMO-Doppelanregung beteiligt. Aufgrund der fehlenden $\sigma - \pi$ -Korrelation liefern die *all* π -CASSCF-Rechnungen für Butadien (Tabelle 4.1) einen deutlich zu hohen 1^1B_u -Zustand, und der niedrigste angeregte Singulett-Zustand ist der 2^1A_g . Im Fall

des Hexatriens liegt sogar der multikonfigurationale, diradikalische 2^1B_u -Zustand unterhalb der HOMO-LUMO-Anregung [90].

Eine Hinzunahme der höchsten σ - und der niedrigsten σ^* -Orbitale senkt durch die zunehmend bessere Beschreibung der Elektronenkorrelation alle Zustände ab. Allerdings ist die Absenkung für den 1^1B_u -Zustand nur geringfügig stärker als für die beiden kovalenten Zustände, so daß die experimentelle Anregungsenergie für Butadien selbst bei den zeitaufwendigen (12,12)-CASSCF-Rechnungen nicht erreicht wird. Tabelle 4.2 zeigt die Energieabsenkung der drei Zustände in Abhängigkeit des aktiven Raumes. Von (4,4) bis (12,12) sinken die beiden 1A_g um etwa 0,08 atomare Einheiten ab, der 1B_u -Zustand sinkt um 0,1 atomare Einheiten. Somit verringert sich die Anregungsenergie für den 1^1B_u nur um etwa 0,02 a.u. (0,5 eV).

	(4,4)	(6,6)	(8,8)	(10,10)	(12,12)
1^1A_g	-0,051	-0,071	-0,089	-0,115	-0,130
2^1A_g	0,195	0,168	0,159	0,126	0,111
1^1B_u	0,266	0,235	0,226	0,189	0,168

Tabelle 4.2: *state-averaged-(n,m)*-CASSCF-Anregungsenergien für Butadien (Gaussian 98, 6-31G**). Nullpunkt ist die Hartree-Fock-Grundzustandsenergie.

4.3.3 Geometrie des angeregten Zustandes und 0-0-Übergänge

Die mit ROKS optimierten Geometrien für den 1^1B_u -Zustand sind planar. Dies ist konsistent mit der Schwingungsanalyse des experimentellen Spektrums [106], wonach die Geometrie unmittelbar nach der Anregung planar ist. Allerdings stellt diese Geometrie nur ein lokales Minimum in der Nähe der Franck-Condon-Region dar. Im Falle von Butadien ist die Potentialkurve bezüglich der Rotation der Methylengruppe sehr flach, und die planare Geometrie ist kein Minimum mehr.

Die ROKS-Bindungslängen sind zusammen mit den CIS-Resultaten und mit CASSCF-Ergebnissen aus [89], (eigene Ergebnisse ähnlich) ebenfalls in Tabelle 4.3 angegeben. Abbildung 4.6 (Mitte) zeigt die grafische Auftragung für Hexatrien und Oktatetraen.

Bei ROKS ändert sich die Bindungsalternanz speziell im Fall der kürzeren Polyene vollständig, die Einfachbindungen werden zu Doppelbindungen und die Doppelbindungen zu Einfachbindungen. Bei den länger-kettigen Polyenen beobachtet man eine ausgeprägte Alternanzänderung in der Mitte der Kette, während sich an den Enden die Bindungslängen angleichen. Insgesamt ähneln die ROKS-Ergebnisse qualitativ den Triplett-Geometrien (vgl. Abschnitt 4.3.4).

Die CIS-optimierten Geometrien zeigen ein anderes Verhalten. Hier stellt man an den Rändern eine Erhaltung der Doppelbindungsalternanz fest, während sich in der Mitte der Kette die Bindungslängen angleichen. Bei den CASSCF-Geometrien hingegen neigen die Kettenenden

4 Angeregte Zustände von π -Systemen

zur Alternanzänderung, während in der Mitte eine Angleichung stattfindet.

Die Energien des 0-0-Übergangs (adiabatische Anregungsenergien) ergeben sich als Differenz zwischen den Minima des Grund- und des angeregten Zustandes¹. Sie sind in Tabelle 4.5 angegeben und in Abbildung 4.6b gegen die Länge der Kette aufgetragen. Gegenüber den experimentellen Werten sind die ROKS-Ergebnisse wieder um $1,4 \pm 0,1$ eV rotverschoben, wobei die Verschiebung nicht von der Kettenlänge abhängt.

Die Energierelaxation bezüglich der vertikalen Anregungen ist bei ROKS für Butadien am größten (0,45 eV) und nimmt mit der Kettenlänge auf 0,24 eV ab. Bei CASSCF [89] liegt die Relaxation ebenfalls in diesem Bereich, ist jedoch unabhängig von der Kettenlänge. Für MRMP nimmt sie mit der Kettenlänge zu. Franck-Condon-Analyse der experimentellen Spektren [107] liefert eine Relaxation um 0,23 bis 0,26 eV unabhängig von der Kettenlänge.

4.3.4 Triplett-Zustand

Die Energien für den Triplett-Zustand sind in Tabelle 4.6 angegeben und in den Abbildungen 4.5c und 4.5d gegen die Kettenlänge aufgetragen. Die berechneten Energien stimmen für alle Methoden gut mit den experimentellen Werten überein.

Für die ROKS-optimierten Triplett-Geometrien (Tabelle 4.3 sowie Abbildung 4.6 unten) ist eine Änderung der Bindungsalternanz feststellbar, die etwas ausgeprägter ist als im Singulett-Fall. LSD(B3LYP)-Geometrieoptimierungen bestätigen dieses Ergebnis. Die Energierelaxation liegt in derselben Größenordnung wie beim Singulett.

Die Singulett-Triplett-Aufspaltung für ROKS beträgt im Fall von Butadien 1,36 eV (BLYP) beziehungsweise 1,11 eV (LDA) und nimmt bis zum Dodekahexaen auf auf 0,59 eV beziehungsweise 0,45 eV ab. Sie beträgt damit die Hälfte des experimentellen Wertes, woraus die Rotverschiebung des Singulett-Zustandes resultiert.

¹Also als Differenz der Grundzustandsenergie bei optimierter Grundzustandsgeometrie und Energie des angeregten Zustands bei optimierter 1^1B_u -Geometrie.

		C_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7
Butadien							
1^1A_g	BLYP ^a	1,343	1,455				
	Exp. ^b	1,343	1,467				
1^1B_u	ROKS, BLYP ^a	1,437	1,383				
	CIS ^c	1,412	1,394				
	CASSCF ^d	1,405	1,379				
1^3B_u	ROKS, BLYP ^a	1,455	1,364				
	LSD, B3LYP ^c	1,455	1,358				
Hexatrien							
1^1A_g	BLYP	1,344	1,447	1,355			
	Exp. ^b	1,337	1,457	1,367			
1^1B_u	ROKS, BLYP	1,399	1,390	1,440			
	CIS	1,370	1,402	1,422			
	CASSCF	1,395	1,397	1,423			
1^3B_u	ROKS	1,409	1,376	1,453			
	LSD, B3LYP	1,408	1,373	1,465			
Oktatetraen							
1^1A_g	BLYP	1,347	1,444	1,360	1,436		
	Exp. ^e	1,336	1,451	1,327	1,436		
1^1B_u	ROKS, BLYP	1,382	1,400	1,423	1,381		
	CIS	1,353	1,416	1,400	1,391		
	CASSCF	1,379	1,413	1,401	1,395		
1^3B_u	ROKS, BLYP	1,387	1,392	1,435	1,369		
	LSD, B3LYP	1,386	1,391	1,444	1,360		
Dekapentaen							
1^1A_g	BLYP	1,347	1,441	1,362	1,431	1,365	
	B3LYP ^c	1,344	1,446	1,357	1,438	1,359	
1^1B_u	ROKS, BLYP	1,371	1,407	1,409	1,383	1,421	
	CIS	1,344	1,426	1,382	1,396	1,400	
	CASSCF	1,369	1,430	1,406	1,406	1,425	
1^3B_u	ROKS, BLYP	1,373	1,403	1,418	1,373	1,432	
	LSD, B3LYP	1,374	1,404	1,424	1,367	1,445	
Dodekahexaen							
1^1A_g	BLYP	1,347	1,440	1,362	1,430	1,366	1,427
	B3LYP	1,344	1,446	1,357	1,436	1,361	1,434
1^1B_u	ROKS, BLYP	1,366	1,414	1,400	1,389	1,416	1,382
	CIS	1,339	1,434	1,370	1,404	1,392	1,393
1^3B_u	ROKS, BLYP	1,367	1,412	1,406	1,382	1,425	1,373
	LSD, B3LYP	1,366	1,414	1,410	1,376	1,437	1,363

^aCPMD, 70 Rydberg.^bElektronenbeugung, Gasphase, Ref. [113,114]^cGaussian 98, 6-31G**.^d*all-π*-CASSCF, Ref. [89].^eRöntgenbeugung, Alkan-Matrix, Ref. [115]**Tabelle 4.3:** Bindungslängen der Polyene in Å

4 Angeregte Zustände von π -Systemen

	C_4H_6	C_6H_8	C_8H_{10}	$C_{10}H_{12}$	$C_{12}H_{14}$
ROKS, BLYP ^a	4,47	3,48	2,79	2,39	2,05
ROKS, LDA ^a	4,47	3,43	2,75	2,33	2,00
TD-BLYP ^b	5,37 (6,01)	4,42 (5,01)	3,77 (4,16)	3,30 (3,55)	
TD-BLYP ^{bc}	5,64 (6,02)	4,90 (5,02)	4,25 (4,17)	3,76 (3,55)	
TD-B3LYP ^b	5,59 (6,46)	4,64 (5,65)	3,98 (4,83)	3,52 (4,21)	
TD-B3LYP ^{bc}	5,90 (6,48)	5,06 (5,66)	4,49 (4,83)	3,90 (4,22)	
CNDO/S ^d	5,48 (6,81)	4,75 (6,34)	4,29 (5,85)	3,97 (5,46)	3,75 (5,08)
CNDO/SD ^d	5,48 (5,11)	4,56 (4,26)	3,98 (3,73)	3,59 (3,44)	3,31 (3,22)
CASSCF ^e	7,73 (6,67)	7,06 (5,64)	6,62 (5,16)	6,37 (4,32)	
MRMP ^e	6,21 (6,31)	5,10 (5,09)	4,66 (4,47)	4,05 (3,65)	
CASPT2	6,23 (6,27) ^f	5,01 (5,20) ^f	4,42 (4,38) ^g		
Experiment	5,92 ^h	4,95 ⁱ (5,21) ^j	4,41 ^k	4,02 ^l (3,48) ^l	3,50 ^l

^a CPMD, 70 Rydberg.

^b Referenz [92].

^c Tamm-Dancoff-Näherung.

^d Referenz [80], Alle Energien relativ zum unkorrelierten Grundzustand.

^e Referenz [89].

^f Referenz [90].

^g Referenz [91].

^h *electron impact*, Referenz [93].

ⁱ *electron impact*, Referenz [94].

^j Zweiphotonenspektrum, Referenz [104].

^k *electron loss*, Referenz [95] und UV-Vis, Referenz [96].

^l UV-Vis, Referenz [97].

Tabelle 4.4: Vertikale Singulett-Anregungsenergien der Polyene in eV. Es sind die HOMO-LUMO-Anregungsenergien (1^1B_u) und in Klammern die Anregungsenergien für den 1^2A_g -Zustand angegeben.

	C_4H_6	C_6H_8	C_8H_{10}	$C_{10}H_{12}$	$C_{12}H_{14}$
ROKS, BLYP ^a	4,02	3,12	2,49	2,13	1,81
ROKS, LDA ^a	4,01	3,08	2,46	2,09	1,77
TD-B3LYP ^b	5,66 (6,95)	4,62 (5,67)	3,94 (4,75)	3,47 (4,10)	3,11 (3,61)
TD-BLYP ^b	5,49 (6,28)	4,42 (4,99)	3,73 (4,07)	3,26 (3,45)	2,90 (2,98)
CASSCF ^c	7,48 (5,74)	6,68 (4,35)	6,43 (3,63)	6,12 (3,26)	
MRMP ^c	5,93 (5,49)	4,84 (4,17)	4,32 (3,50)	3,88 (2,99)	
Experiment	5,92 ^d 5,73 ^e	4,94 ^e 4,93 ^f	4,40 ^g 4,08 ⁱ	4,00 ^h 3,71 ⁱ	3,65 ^h 3,39 ⁱ

^a CPMD, 70 Rydberg.

^b Gaussian 98, 6-31G**.

^c Referenz [89].

^d Referenz [98].

^e Referenz [99].

^f Referenz [100] und [101].

^g Referenz [102].

^h Referenz [97].

ⁱ In Lösung, Referenz [103].

Tabelle 4.5: Adiabatische 1^1B_u -Singulett-Anregungsenergien der Polyene in eV. In Klammern sind die Werte für den 2^1A_g -Zustand angegeben.

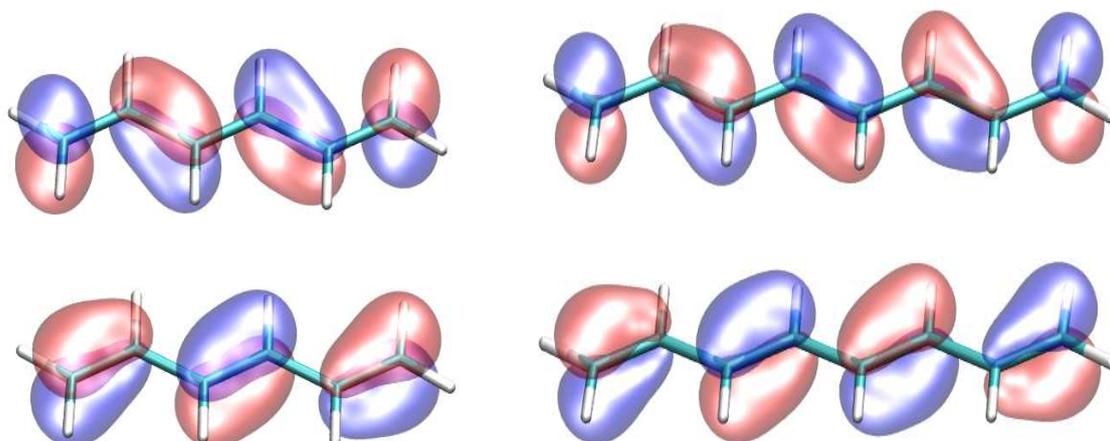


Abbildung 4.4: Plot der ROKS-SOMOs nach Anregung in den 1^1B_u -Zustand. Bei Hexatrien (links) besitzt das ehemalige HOMO a_u und das ehemalige LUMO b_g -Symmetrie, bei Oktatetraenen (rechts) ist es umgekehrt.

	C_4H_6	C_6H_8	C_8H_{10}	$C_{10}H_{12}$	$C_{12}H_{14}$
ROKS, BLYP ^a	3,04 (2,49)	2,42 (1,95)	1,97 (1,57)	1,69 (1,35)	1,47 (1,15)
ROKS, LDA ^a	3,36 (2,80)	2,63 (2,20)	2,11 (1,77)	1,80 (1,51)	1,55 (1,29)
UB3LYP ^b	3,24 (2,54)	2,47 (1,92)	2,05 (1,54)	1,72 (1,29)	1,50 (1,10)
TD-BLYP ^c	3,04	2,32	1,90	1,62	
TD-BLYP ^{cd}	3,22	2,47	2,04	1,75	
TD-B3LYP ^c	2,83	2,10	1,68	1,40	
TD-B3LYP ^{cd}	3,18	2,47	2,06	1,78	
CIS ^c	2,65	2,08	1,74	1,52	
CASSCF ^e	3,28	2,74	2,59	2,21	
MRMP ^e	3,20	2,40	2,20	1,98	
CASPT2	3,20 ^f	2,55 ^f	2,17 ^g		
Experiment	3,22 ^h	2,61 ⁱ	2,10 ^j		

^a CPMD, 70 Rydberg.

^b Gaussian 98, 6-31G**.

^c Referenz [92].

^d Tamm-Dancoff-Näherung.

^e Referenz [89].

^f Referenz [90].

^g Referenz [91].

^h Referenz [105].

ⁱ Referenz [94].

^j Referenz [95].

Tabelle 4.6: Vertikale Triplet-Anregungsenergien der Polyene in eV. In Klammern sind die adiabatischen Energien angegeben.

4 Angeregte Zustände von π -Systemen

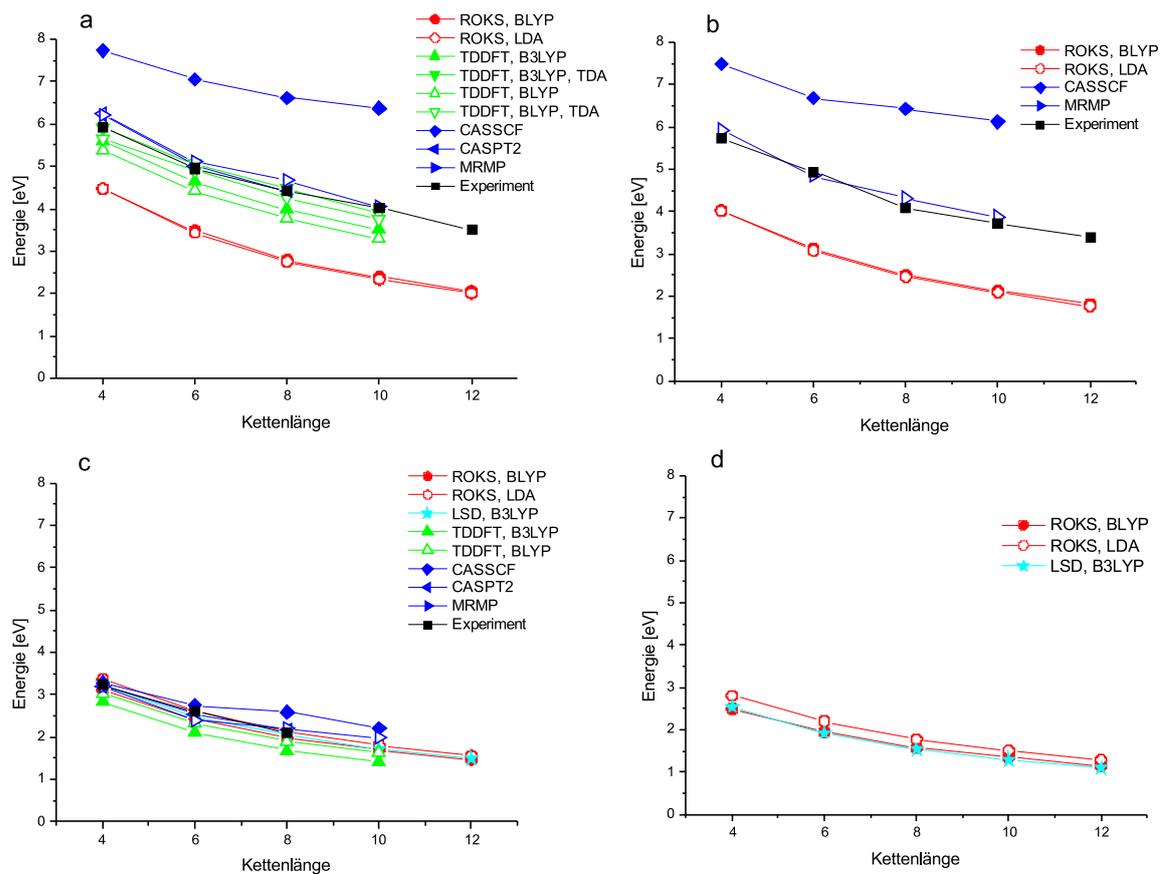


Abbildung 4.5: Auftragung der HOMO-LUMO-Anregungsenergien gegen die Kettenlänge. (a) Vertikale Singulett-Anregung, (b) adiabatische Singulett-Anregung, (c) vertikale Triplett-Anregung und (d) adiabatische Triplett-Anregung.

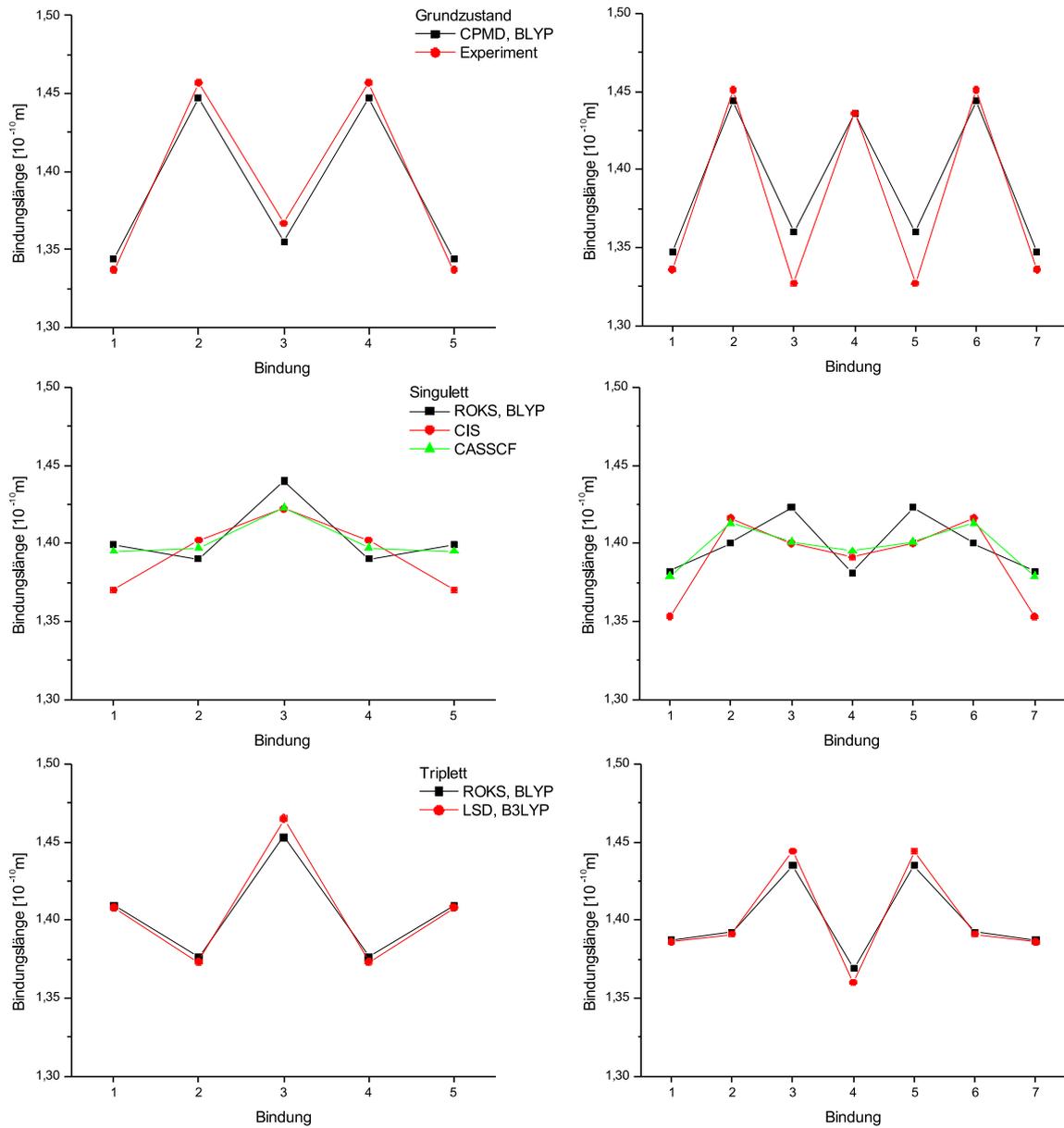


Abbildung 4.6: Auftragung der Bindungslänge gegen die Position der Bindung für Hexatrien (links) und Oktatetraen (rechts). Man erkennt die Änderung der Bindungsalternanz im angeregten Zustand.

4.4 Cyanine

Im Gegensatz zu den Polyenen sind die Cyanine (Abb. 4.1b) positiv geladen und die Kette besteht aus einer ungeraden Anzahl von Atomen. Die Punktgruppe ist C_{2v} . Wenn die yz -Ebene als Molekülebene gewählt wird, besitzen die π -Orbitale abwechselnd b_1 und a_2 -Symmetrie. Die Symmetrie des Grundzustands ist dann A_1 und die der HOMO-LUMO-Anregung ist B_2 . Der nächste angeregte Zustand hat wieder A_1 -Symmetrie und entspricht dem 2^1A_g -Zustand der Polyene.

Die Cyanine sind isoelektronisch zu den Polymethin-Anionen mit ungeradzahlgiger Kettenlänge. Dabei kann das σ -Gerüst als zweifach positiv und das π -System als einfach negativ betrachtet werden. Dies legt nahe, daß im Fall der Cyanine die $\sigma - \pi$ -Korrelation sowohl für den 1^1B_2 als auch für den 2^1A_1 -Zustand von großer Bedeutung ist, und nicht wie bei den Polyenen nur für den HOMO-LUMO-Übergang.

Untersucht wurden die unsubstituierten Moleküle ($R=H$) mit den Kettenlängen 3 bis 13 (im Folgenden auch als Monomethin- bis Undekamethin-Cyanin bezeichnet) sowie die NN' -tetramethylsubstituierten Derivate (Streptocyanine, $R=CH_3$), für die UV-Vis-Daten zur Verfügung stehen [117].

4.4.1 Singulett-Zustände

Die berechneten Bindungslängen der Cyanine sind in den Tabellen 4.7 und 4.8 gezeigt. Im Grundzustand weisen die Bindungen keine Alternanz auf. Alle C-C-Bindungen sind etwa 1,40 Å lang, die endständigen C-N-Bindungen sind etwa 0,05 Å kürzer. Die berechneten Geometrien stehen mit der erwarteten C_{2v} -Symmetrie im Einklang. In Abbildung 4.9 sind die Bindungen für die Cyanine mit den Kettenlängen 7 und 11 grafisch aufgetragen.

Tabelle 4.9 zeigt die vertikalen Anregungsenergien für den HOMO-LUMO-Übergang. Die ROKS-SOMOs sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Verglichen mit dem Experiment sind die vertikalen ROKS (BLYP)-Werte um $0,6 \pm 0,1$ eV rotverschoben, die ROKS (LDA)-Werte um $0,4 \pm 0,1$ eV. Die CASSCF-Ergebnisse von Schreiber, Buss und Fülischer [116] überschätzen die Anregungsenergien der kürzeren Moleküle stark, während die CASPT2-Energien gut mit dem Experiment übereinstimmen. In Abbildung 4.8 sind die Anregungsenergien gegen die Kettenlängen aufgetragen. CIS und TDDFT liefern um etwa 0,8 eV zu hohe Anregungsenergien, was auf das Fehlen doppelt angeregter Konfigurationen zurückgeführt werden kann [116]. Der 2^1A_1 -Zustand liegt bei den CNDO/CI- [80,81], CASSCF- und CASPT2-Rechnungen [116] deutlich höher als die HOMO-LUMO-Anregung.

Im angeregten Zustand werden bei Geometrieoptimierung mit ROKS alle Bindungen länger, für die CIS-Geometrien sind alle Bindungen etwas kürzer als im ROKS-Fall. Die optimierten Geometrien im angeregten Zustand unterscheiden sich speziell für die länger-kettigen Moleküle ($n > 1$) nicht stark von den Grundzustandsgeometrien, weswegen die Energierelaxation gering

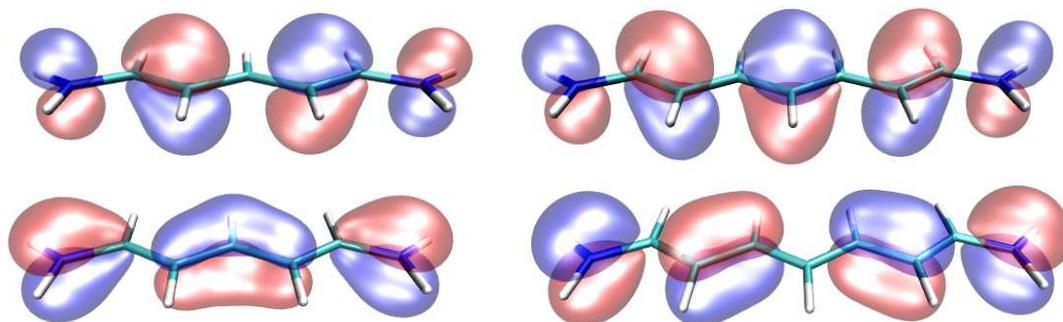


Abbildung 4.7: Plot der ROKS-SOMOs nach HOMO-LUMO-Anregung (Singulett) in den 1^1B_u -Zustand. Beim Cyanin mit der Kettenlänge 7 (links) hat das ehemalige HOMO b_1 -Symmetrie und das ehemalige LUMO a_2 -Symmetrie, beim Cyanin mit der Kettenlänge 9 (rechts) ist es umgekehrt.

ist. Die adiabatischen Anregungsenergien sind in Tabelle 4.10 dargestellt.

Eine Ausnahme ist das kürzeste tetramethylsubstituierte Cyanin (Monomethin), bei dem die Geometrie im angeregten Zustand nicht mehr planar ist. Hier ist die Energiedifferenz zwischen vertikaler und adiabatischer Anregungsenergie deutlich größer. Auch unterscheidet sich hier die Anregungsenergie von der des unsubstituierten Derivats am stärksten.

4.4.2 Triplett-Zustand

Tabelle 4.11 zeigt die vertikalen und adiabatischen Triplett-Anregungsenergien. Die Auftragung der Energien gegen die Kettenlänge ist in Abbildung 4.8c dargestellt.

Verglichen mit den Polyenen ist die Singulett-Triplett-Aufspaltung der Cyanine gering, die ROKS-Werte der unsubstituierten Moleküle nehmen mit steigender π -Elektronenzahl von 0,77 auf 0,23 eV (BLYP) beziehungsweise von 0,62 auf 0,21 eV (LDA) ab.

Die optimierten Geometrien im Triplett-Zustand entsprechen weitestgehend den Grundzustandsgeometrien, weshalb die Energierelaxation gering ist.

4 Angeregte Zustände von π -Systemen

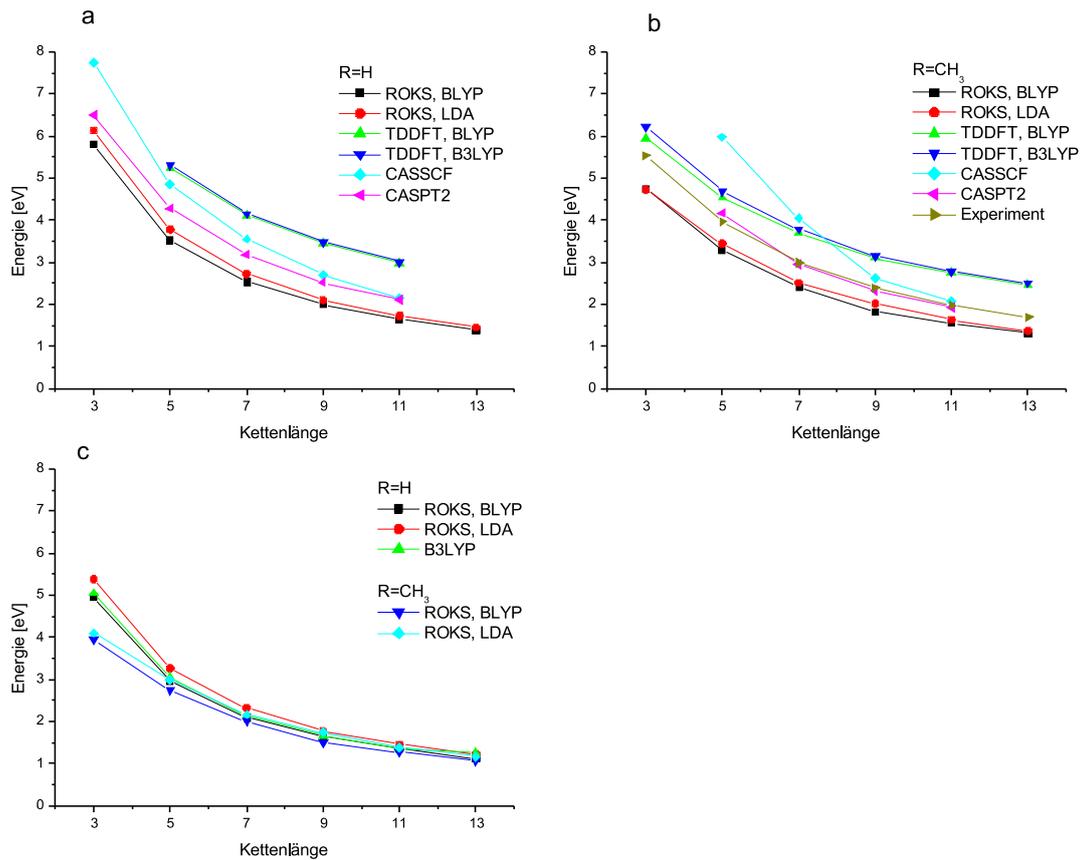


Abbildung 4.8: Auftragung der vertikalen HOMO-LUMO-Anregungsenergien der Cyanine gegen die Kettenlänge. (a) Singulett-Anregung der unsubstituierten Cyanine, (b) Singulett-Anregung der methylsubstituierten Cyanine, (c) Triplet-Anregungen.

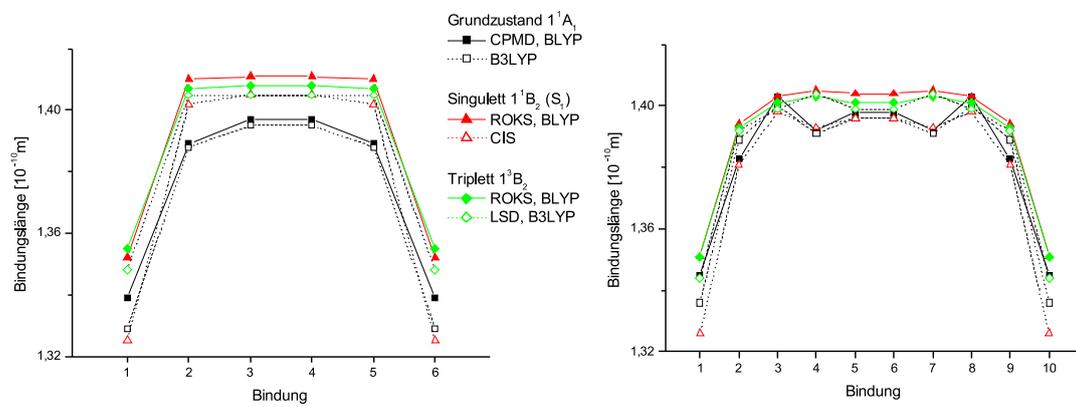


Abbildung 4.9: Auftragung der Bindungslänge gegen die Position der Bindung für die unsubstituierten Cyanine der Kettenlänge 7 (8 π -Elektronen, links) und 11 (12 π -Elektronen, rechts). Die CN-Bindungen sind deutlich kürzer als die CC-Bindungen, Bindungslängenalternanz ist praktisch nicht feststellbar.

4 Angeregte Zustände von π -Systemen

Tabelle 4.7: Bindungslängen der unsubstituierten Cyanine in Å.

		N ₁ =C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ =C ₄	C ₄ -C ₅	C ₅ =C ₆	C ₆ -C ₇
n=0, R=H							
1 ¹ A ₁	BLYP ^a	1,319					
	B3LYP ^b	1,313					
1 ¹ B ₂	ROKS, BLYP ^a	1,433					
	CIS ^c	1,385					
1 ³ B ₂	ROKS, BLYP ^a	1,421					
	LSD, B3LYP ^c	1,411					
n=1, R=H							
1 ¹ A ₁	BLYP	1,332	1,390				
	B3LYP ^b	1,322	1,390				
1 ¹ B ₂	ROKS, BLYP	1,363	1,431				
	CIS	1,331	1,426				
1 ³ B ₂	ROKS, BLYP	1,368	1,419				
	LSD, B3LYP	1,360	1,417				
n=2, R=H							
1 ¹ A ₁	BLYP	1,339	1,389	1,397			
	B3LYP ^b	1,329	1,388	1,395			
1 ¹ B ₂	ROKS, BLYP	1,352	1,410	1,411			
	CIS	1,325	1,402	1,405			
1 ³ B ₂	ROKS, BLYP	1,355	1,407	1,408			
	LSD, B3LYP	1,348	1,405	1,405			
n=3, R=H							
1 ¹ A ₁	BLYP	1,341	1,385	1,400	1,395		
	B3LYP ^b	1,333	1,384	1,399	1,393		
1 ¹ B ₂	ROKS, BLYP	1,351	1,400	1,404	1,409		
	CIS	1,324	1,389	1,398	1,400		
1 ³ B ₂	ROKS, BLYP	1,352	1,400	1,403	1,406		
	LSD, B3LYP	1,344	1,398	1,400	1,405		
n=4, R=H							
1 ¹ A ₁	BLYP	1,345	1,383	1,403	1,392	1,398	
	B3LYP ^b	1,336	1,389	1,400	1,391	1,396	
1 ¹ B ₂	ROKS, BLYP	1,351	1,394	1,403	1,405	1,404	
	CIS	1,326	1,381	1,398	1,393	1,396	
1 ³ B ₂	ROKS, BLYP	1,351	1,393	1,401	1,403	1,401	
	LSD, B3LYP	1,344	1,392	1,399	1,404	1,399	
n=5, R=H							
1 ¹ A ₁	BLYP	1,348	1,381	1,403	1,390	1,401	1,395
	B3LYP ^c	1,339	1,379	1,405	1,387	1,400	1,393
1 ¹ B ₂	ROKS, BLYP	1,352	1,389	1,404	1,401	1,401	1,403
	CIS	1,327	1,375	1,401	1,387	1,395	1,393
1 ³ B ₂	ROKS, BLYP	1,353	1,389	1,402	1,402	1,399	1,402
	LSD, B3LYP	1,344	1,388	1,400	1,401	1,396	1,400

^a CPMD, 70 Rydberg.

^b Referenz [116].

^c Gaussian 98, 6-31G**.

Tabelle 4.8: Bindungslängen der methylsubstituierten Cyanine in Å.

		N ₁ =C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ =C ₄	C ₄ -C ₅	C ₅ =C ₆	C ₆ -C ₇
n=0, R=CH ₃							
1 ¹ A ₁	BLYP ^a	1,331					
1 ¹ B ₂	ROKS, BLYP ^a	1,414					
1 ³ B ₂	ROKS, BLYP ^a	1,417					
n=1, R=CH ₃							
1 ¹ A ₁	BLYP	1,335	1,400				
	B3LYP ^b	1,323	1,395				
1 ¹ B ₂	ROKS, BLYP	1,388	1,413				
1 ³ B ₂	ROKS, BLYP	1,393	1,409				
n=2, R=CH ₃							
1 ¹ A ₁	BLYP	1,335	1,395	1,400			
	B3LYP ^b	1,328	1,394	1,395			
1 ¹ B ₂	ROKS, BLYP	1,362	1,404	1,415			
1 ³ B ₂	ROKS, BLYP	1,365	1,401	1,410			
n=3, R=CH ₃							
1 ¹ A ₁	BLYP	1,352	1,395	1,400	1,396		
	B3LYP ^b	1,332	1,391	1,398	1,393		
1 ¹ B ₂	ROKS, BLYP	1,355	1,400	1,408	1,404		
1 ³ B ₂	ROKS, BLYP	1,357	1,399	1,407	1,405		
n=4, R=CH ₃							
1 ¹ A ₁	BLYP	1,340	1,393	1,401	1,394	1,403	
	B3LYP ^b	1,334	1,389	1,400	1,391	1,396	
1 ¹ B ₂	ROKS, BLYP	1,350	1,397	1,405	1,402	1,403	
1 ³ B ₂	ROKS, BLYP	1,351	1,397	1,404	1,401	1,401	
n=5, R=CH ₃							
1 ¹ A ₁	BLYP	1,345	1,389	1,403	1,391	1,399	1,395
1 ¹ B ₂	ROKS, BLYP	1,351	1,394	1,404	1,399	1,401	1,401
1 ³ B ₂	ROKS, BLYP	1,353	1,394	1,403	1,400	1,399	1,400

^a CPMD, 70 Rydberg.^b Referenz [116].^c Gaussian 98, 6-31G**.

4 Angeregte Zustände von π -Systemen

R = H						
n =	0	1	2	3	4	5
ROKS, BLYP ^a	5,79	3,52	2,53	2,00	1,65	1,39
ROKS, LDA ^a	6,13	3,78	2,72	2,10	1,73	1,45
TD-BLYP ^b		5.25 (7.03)	4.11 (5.17)	3.44 (4.10)	2.98 (3.39)	
TD-B3LYP ^b		5.31 (7.61)	4.15 (5.83)	3.48 (4.72)	3.01 (3.96)	
CNDO/S ^c	6,06 (9,06)	4,50 (6,22)	3,65 (5,57)	3,08 (5,10)	2,69 (4,64)	
CNDO/SD ^c	6,10 (8,44)	4,14 (5,40)	3,15 (4,32)	2,69 (3,70)	2,44 (3,37)	
CIS ^d	8,91 (12,34)	6,07 (9,29)	4,74 (8,41)	3,94 (7,35)	3,41 (6,57)	
CASSCF ^d	7,73 (11,37)	4,85 (7,33)	3,55 (5,60)	2,70 (4,43)	2,16 (3,67)	
CASPT2 ^d	6,50 (9,75)	4,28 (6,18)	3,18 (4,76)	2,52 (3,68)	2,11 (3,01)	
R = CH ₃						
n =	0	1	2	3	4	5
ROKS, BLYP	4,74	3,28	2,40	1,83	1,55	1,31
ROKS, LDA	4,73	3,44	2,51	2,01	1,63	1,37
TD-BLYP ^b	5,94	4,53	3,70	3,10	2,75	2,47
TD-B3LYP ^b	6,21	4,68	3,78	3,14	2,79	2,50
CASSCF ^d		5,97	4,04	2,63	2,07	
CASPT2 ^d		4,17	2,95	2,32	1,93	
Experiment ^e	5,53	3,96	2,98	2,39	1,98	1,69

^a CPMD, 70 Rydberg.

^b Gaussian 98, 6-31G**, CPMD-Geometrie.

^c Ref [80], DCI gegen DCI-Grundzustand.

^d Ref [116].

^e Ref [117].

Tabelle 4.9: Vertikale 1^1B_2 -Anregungsenergien der Cyanine in eV. In Klammern die Werte für den 2^1A_1 -Zustand

R = H						
n =	0	1	2	3	4	5
ROKS, BLYP ^a	5,11	3,34	2,46	1,94	1,61	1,37
ROKS, LDA ^a	5,51	3,61	2,66	2,05	1,72	1,44
R = CH ₃						
n =	0	1	2	3	4	5
ROKS, BLYP ^a	3,41	3,02	2,32	1,81	1,53	1,30
ROKS, LDA ^a	3,71	3,15	2,44	1,98	1,62	1,36

^a CPMD, 70 Rydberg.

^b Gaussian 98, 6-31G**, CPMD- bzw. ROKS-BLYP-Geometrie.

Tabelle 4.10: Adiabatische 1^1B_2 -Anregungsenergien der Cyanine in eV.

R = H						
n =	0	1	2	3	4	5
ROKS, BLYP	4,95 (4,38)	2,95 (2,79)	2,09 (2,02)	1,64 (1,60)	1,34 (1,30)	1,11 (1,09)
ROKS, LDA	5,37 (4,83)	3,26 (3,09)	2,32 (2,26)	1,77 (1,73)	1,45 (1,42)	1,22 (1,20)
B3LYP	5,03 (4,58)	3,04 (2,89)	2,14 (2,07)	1,66 (1,63)	1,35 (1,33)	1,25 (1,20)
R = CH ₃						
n =	0	1	2	3	4	5
ROKS, BLYP	3,95 (3,01)	2,75 (2,73)	2,00 (1,92)	1,50 (1,48)	1,27 (1,27)	1,07 (1,05)
ROKS, LDA	4,10 (3,32)	2,99 (2,73)	2,16 (2,10)	1,73 (1,70)	1,39 (1,38)	1,16 (1,15)

^a CPMD, 70 Rydberg.

^b Gaussian 98, 6-31G**, CPMD- bzw. ROKS-BLYP-Geometrie.

Tabelle 4.11: Vertikale Triplet-Anregungsenergien der Cyanine in eV. In Klammern die adiabatischen Anregungsenergien.

4.5 Protonierte Imine

Es wurden die zu den Polyenen isoelektronischen protonierten Imine der Kettenlängen 4 bis 12 (Trimethin-Iminium bis Undekamethin-Iminium, siehe Abb. 4.1c) untersucht. Um mit den experimentellen UV-Vis-Daten für Hydroretinaliminium-Derivate [121] vergleichen zu können, wurden zusätzlich die in Abbildung 4.1d gezeigten Moleküle berechnet. Dabei wurden die Alkylreste der experimentell untersuchten Moleküle durch Methylgruppen ersetzt.

Da das σ -Gerüst einfach positiv geladen ist, wird auch hier erwartet, daß sich die relative Bedeutung der $\sigma - \pi$ -Korrelation für die niedrigsten drei Singulett-Zustände qualitativ von der Situation bei den Polyenen unterscheidet. Da die untersuchten Moleküle C_s -Symmetrie haben, sind alle drei Zustände von gleicher Symmetrie.

4.5.1 Singulett-Zustände

In Tabelle 4.12 und 4.13 sind die Bindungslängen angegeben. Im Grundzustand besitzen die Ketten nahe am Methylen-Ende eine den Polyenen vergleichbare Bindungslängenalternanz, die zum Iminium-Ende hin schwächer wird. Bei den länger-kettigen Homologen ($n > 2$) ist nahe dem Iminium-Ende praktisch keine Alternanz mehr vorhanden.

Die vertikalen Anregungsenergien sind in Tabelle 4.14 gezeigt und in den Abbildungen 4.10a und 4.10b gegen die Kettenlänge aufgetragen. Die ROKS-Anregungsenergien sind gegenüber den TDDFT-Ergebnissen 1,3 eV (BLYP) rotverschoben. Verglichen mit den experimentellen Daten sind die ROKS-Ergebnisse für die methylsubstituierten Moleküle um 1,1 eV rotverschoben, im Falle des längsten Moleküls um 1,4 eV.

Gemäß den CNDO/CI-Rechnungen von Dinur, Honig und Schulten [80] liegt bei den protonierten Iminen die dem 1^1B_u -Zustand der Polyene entsprechende HOMO-LUMO-Anregung energetisch niedriger als der 2^1A_g -analoge Zustand. Dieser Befund konnte durch *state-averaged all- π -CASSCF*-Rechnungen bestätigt werden. Hier ist der erste angeregte Zustand für alle untersuchten Moleküle die HOMO-LUMO-Anregung. Der Abstand zum zweiten Zustand beträgt bei dem verwendeten aktiven Raum für das protonierte Trimethin-Imin etwa 1 eV, für die längeren Homologen 0,6 eV. Dabei ist jedoch wieder zu beachten, daß eine ausgewogene Wiedergabe der Korrelationsenergie für alle beteiligten Zustände nicht gewährleistet ist.

Geometrieoptimierung mit ROKS im angeregten Zustand führt zu einer Angleichung der Bindungslängen; die Doppelbindungen werden länger und die Einfachbindungen kürzer. Für die CIS-Geometrien beobachtet man ebenfalls eine Angleichung der Längen, mit einer Tendenz zu insgesamt kürzeren Bindungen als bei ROKS. Nahe dem Methylenende bleibt die Alternanz erhalten. Für das protonierte Pentamethin-Imin und Heptamethin-Imin sind die Bindungslängen in Abbildung 4.11 grafisch aufgetragen. Tabelle 4.15 zeigt die adiabatischen Anregungsenergien. Wie auch bei den Cyaninen nimmt die Energierelaxation mit der Kettenlänge ab.

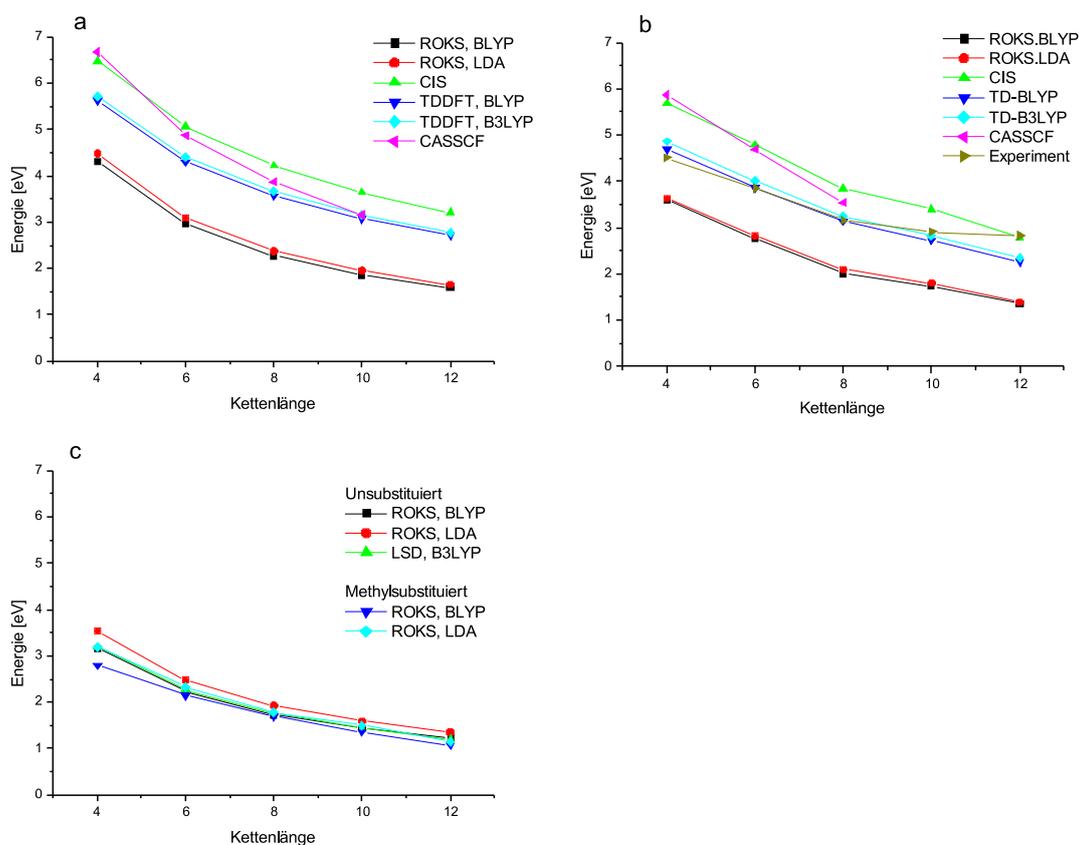


Abbildung 4.10: Auftragung der vertikalen HOMO-LUMO-Anregungsenergien der protonierten Imine gegen die Kettenlänge. (a) Singulett-Anregung der unsubstituierten Moleküle, (b) Singulett-Anregung der teilhydrierten Retinaliminiumderivate, (c) Triplett-Anregungen.

4.5.2 Triplett-Zustand

Die Triplett-Anregungsenergien sind in Tabelle 4.16 angegeben und in Abbildung 4.10c gegen die Kettenlänge aufgetragen. Die ROKS-Singulett-Triplett-Aufspaltung für die unsubstituierten Moleküle nimmt mit der Kettenlänge von 1,13 auf 0,35 eV ab (BLYP, 0,96 bis 0,29 eV für LDA). Die optimierten Triplett-Geometrien weisen nahe dem Methylenende eine Umkehrung der Alternanz auf.

4 Angeregte Zustände von π -Systemen

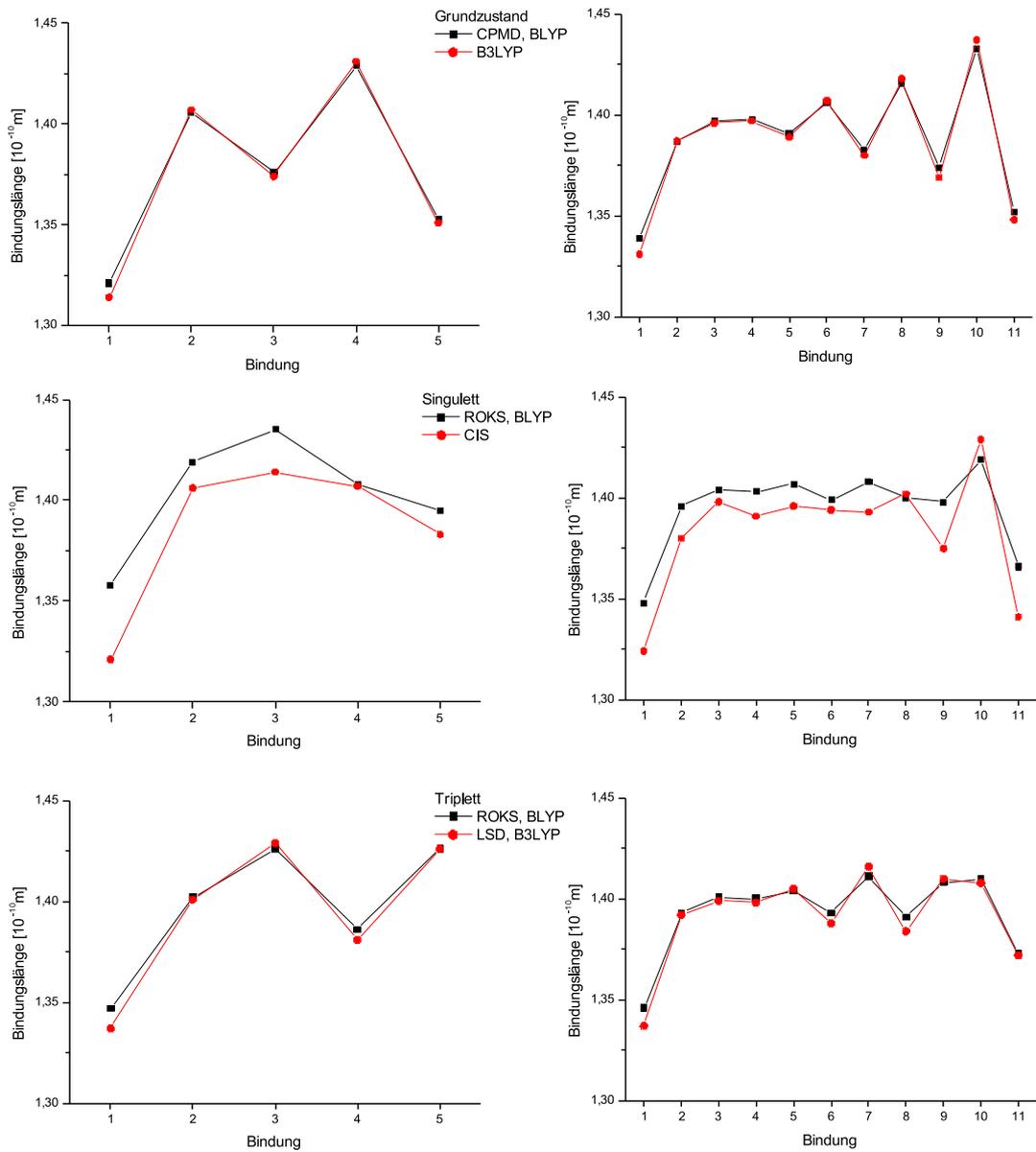


Abbildung 4.11: Auftragung der Bindungslänge gegen die Position der Bindung für das die unsubstituierten protonierten Imine der Kettenlängen 6 und 12.

4.5 Protonierte Imine

		N_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7	C_7C_8	C_8C_9	C_9C_{10}	$C_{10}C_{11}$	$C_{11}C_{12}$
n=0, Trimethin												
$1^1A'$	BLYP ^a	1,309	1,427	1,352								
	B3LYP ^b	1,302	1,428	1,351								
$2^1A'$	ROKS, BLYP ^a	1,391	1,430	1,440								
	CIS ^b	1,327	1,423	1,443								
$1^3A'$	ROKS, BLYP ^a	1,359	1,398	1,477								
	LSD, B3LYP ^b	1,347	1,396	1,478								
n=1, Pentamethin												
$1^1A'$	BLYP	1,321	1,406	1,376	1,429	1,353						
	B3LYP	1,314	1,407	1,374	1,431	1,351						
$2^1A'$	ROKS, BLYP	1,358	1,419	1,435	1,408	1,395						
	CIS	1,321	1,406	1,414	1,407	1,383						
$1^3A'$	ROKS, BLYP	1,347	1,402	1,426	1,386	1,426						
	LSD, B3LYP	1,337	1,401	1,429	1,381	1,426						
n=2, Heptamethin												
$1^1A'$	BLYP	1,330	1,396	1,387	1,410	1,376	1,431	1,353				
	B3LYP	1,322	1,397	1,385	1,411	1,373	1,433	1,350				
$2^1A'$	ROKS, BLYP	1,350	1,409	1,416	1,404	1,417	1,410	1,379				
	CIS	1,320	1,395	1,400	1,400	1,402	1,412	1,360				
$1^3A'$	ROKS, BLYP	1,344	1,400	1,408	1,393	1,424	1,392	1,399				
	LSD, B3LYP	1,335	1,399	1,408	1,389	1,429	1,389	1,397				
n=3, Nonamethin												
$1^1A'$	BLYP	1,336	1,391	1,393	1,402	1,386	1,413	1,375	1,432	1,352		
	B3LYP	1,327	1,391	1,391	1,403	1,383	1,415	1,371	1,435	1,349		
$2^1A'$	ROKS, BLYP	1,349	1,401	1,408	1,405	1,413	1,400	1,404	1,415	1,369		
	CIS	1,322	1,387	1,397	1,396	1,399	1,398	1,387	1,421	1,348		
$1^3A'$	ROKS, BLYP	1,345	1,397	1,402	1,397	1,412	1,389	1,415	1,402	1,381		
	LSD, B3LYP	1,336	1,396	1,401	1,395	1,414	1,383	1,420	1,400	1,381		
n=4, Undekamethin												
$1^1A'$	BLYP	1,339	1,387	1,397	1,398	1,391	1,406	1,383	1,416	1,374	1,433	1,352
	B3LYP	1,331	1,387	1,396	1,397	1,389	1,407	1,380	1,418	1,369	1,437	1,348
$2^1A'$	ROKS, BLYP	1,348	1,396	1,404	1,403	1,407	1,399	1,408	1,400	1,398	1,419	1,366
	CIS	1,324	1,380	1,398	1,391	1,396	1,394	1,393	1,402	1,375	1,429	1,341
$1^3A'$	ROKS, BLYP	1,346	1,393	1,401	1,400	1,404	1,393	1,411	1,391	1,408	1,410	1,373
	LSD, B3LYP	1,337	1,392	1,399	1,398	1,405	1,388	1,416	1,384	1,410	1,408	1,372

^a CPMD, 70 Rydberg.

^b Gaussian 98, 6-31G**.

Tabelle 4.12: Bindungslängen der unsubstituierten protonierten Imine in Å.

4 Angeregte Zustände von π -Systemen

		N_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7	C_7C_8	C_8C_9	C_9C_{10}	$C_{10}C_{11}$	$C_{11}C_{12}$
n=0												
$1^1A'$	BLYP	1,321	1,411	1,378								
$2^1A'$	ROKS, BLYP	1,382	1,431	1,442								
$1^3A'$	ROKS, BLYP	1,377	1,401	1,462								
n=1												
$1^1A'$	BLYP	1,331	1,405	1,395	1,444	1,359						
$2^1A'$	ROKS, BLYP	1,370	1,411	1,432	1,423	1,403						
$1^3A'$	ROKS, BLYP	1,362	1,402	1,440	1,404	1,423						
n=2												
$1^1A'$	BLYP	1,337	1,395	1,406	1,423	1,381	1,421	1,375				
$2^1A'$	ROKS, BLYP	1,358	1,399	1,421	1,419	1,408	1,407	1,404				
$1^3A'$	ROKS, BLYP	1,352	1,398	1,420	1,409	1,420	1,397	1,413				
n=3												
$1^1A'$	BLYP	1,340	1,391	1,409	1,417	1,386	1,412	1,392	1,444	1,356		
$2^1A'$	ROKS, BLYP	1,355	1,394	1,418	1,417	1,405	1,402	1,421	1,423	1,374		
$1^3A'$	ROKS, BLYP	1,351	1,395	1,417	1,411	1,412	1,393	1,430	1,419	1,377		
n=4												
$1^1A'$	BLYP	1,346	1,388	1,419	1,414	1,404	1,406	1,404	1,432	1,378	1,445	1,379
$2^1A'$	ROKS, BLYP	1,353	1,389	1,421	1,414	1,410	1,403	1,416	1,417	1,395	1,432	1,397
$1^3A'$	ROKS, BLYP	1,351	1,391	1,420	1,414	1,411	1,401	1,417	1,417	1,397	1,432	1,396

Tabelle 4.13: Bindungslängen der protonierten Retinalimindervate in Å (CPMD, 70 Rydberg).

$H_2N = CH - (CH = CH -)_n CH = CH_2$					
n =	0	1	2	3	4
ROKS, BLYP ^a	4,30	2,97	2,27	1,86	1,58
ROKS, LDA ^a	4,48	3,09	2,37	1,95	1,65
CIS ^b	6,47 (8,03)	5,06 (7,68)	4,22 (6,72)	3,64 (5,98)	3,21 (5,40)
TD-BLYP ^b	5,62 (5,90)	4,30 (5,21)	3,57 (4,31)	3,07 (3,58)	2,71 (3,06)
TD-B3LYP ^b	5,72 (6,37)	4,40 (5,80)	3,66 (4,88)	3,15 (4,12)	2,78 (3,57)
CASSCF ^{b,c}	6,68 (7,67)	4,87 (5,54)	3,87 (4,51)	3,16 (3,77)	
MRCI	5,67 ^d	5,00 ^e			
CNDO/S ^f	5,26 (7,22)	4,24 (6,24)	3,61 (5,61)	3,21 (5,11)	2,93 (4,96)
CNDO/SD ^f	4,99 (6,61)	3,97 (5,33)	3,18 (4,69)	2,68 (4,37)	2,33 (4,22)
Methylsubstituiert					
n =	0	1	2	3	4
ROKS, BLYP	3,60	2,76	2,01	1,73	1,36
ROKS, LDA	3,63	2,82	2,09	1,80	1,39
CIS ^b	5,68 (7,62)	4,78 (7,02)	3,83 (6,19)	3,40 (5,65)	2,79 (4,68)
TD-BLYP ^b	4,70 (5,30)	3,86 (4,75)	3,14 (3,98)	2,72 (3,38)	2,27 (2,63)
TD-B3LYP ^b	4,86 (5,88)	4,01 (5,26)	3,23 (4,50)	2,83 (3,87)	2,35 (3,09)
CASSCF	5,86 (7,01)	4,69 (5,39)	3,54 (4,26)		
MRCI ^g					2,7
Experiment ^h	4,51	3,85	3,16	2,91	2,82

^a CPMD, 70 Rydberg.

^b Gaussian 98, 6-31G**, Einzelpunktrechnung auf CPMD-Geometrien.

^c all- π -CASSCF, state averaged

^d Referenz [118].

^e Referenz [119].

^f Referenz [80], DCI gegen DCI-Grundzustand.

^g Referenz [120].

^h Referenz [121].

Tabelle 4.14: Vertikale HOMO-LUMO-Singulett-Anregungsenergien der protonierten Imine. Die Werte für den 2^1A_g -analogen Zustand in Klammern.

$H_2N = CH - (CH = CH -)_n CH = CH_2$					
n =	0	1	2	3	4
ROKS, BLYP ^a	3,92	2,78	2,16	1,79	1,52
ROKS, LDA ^a	4,09	2,91	2,26	1,86	1,60
Methylsubstituiert					
n =	0	1	2	3	4
ROKS, BLYP	3,35	2,64	1,96	1,68	1,31
ROKS, LDA	3,40	2,70	2,03	1,74	1,35

^a CPMD, 70 Rydberg.

^b Gaussian 98, 6-31G**, Einzelpunktrechnung auf CPMD-Geometrien.

Tabelle 4.15: Adiabatische HOMO-LUMO-Singulett-Anregungsenergien der protonierten Imine.

4 Angeregte Zustände von π -Systemen

$H_2N = CH - (CH = CH-)_n CH = CH_2$					
n =	0	1	2	3	4
ROKS, BLYP ^a	3,16 (2,75)	2,24 (2,02)	1,73 (1,59)	1,43 (1,33)	1,22 (1,14)
ROKS, LDA ^a	3,54 (3,13)	2,48 (2,28)	1,92 (1,79)	1,59 (1,52)	1,35 (1,29)
LSD, B3LYP ^b	3,20 (2,77)	2,27 (2,03)	1,76 (1,59)	1,43 (1,30)	1,20 (1,10)
Methylsubstituiert					
n =	0	1	2	3	4
ROKS, BLYP	2,80 (2,56)	2,15 (1,99)	1,70 (1,50)	1,36 (1,29)	1,07 (1,01)
ROKS, LDA	3,20 (2,79)	2,33 (2,20)	1,78 (1,67)	1,50 (1,43)	1,15 (1,10)

^a CPMD, 70 Rydberg.

^b Gaussian 98, 6-31G**.

Tabelle 4.16: Vertikale HOMO-LUMO-Triplett-Anregungsenergien der protonierten Imine. Adiabatische Anregungsenergien in Klammern.

4.6 Zusammenfassung

ROKS ermöglicht die selbstkonsistente Berechnung von HOMO-LUMO-Anregungen in konjugierten π -Systemen. Die Triplett-Anregungsenergien stimmen gut mit dem Experiment überein, die Singulett-Anregungsenergien sind erheblich rotverschoben. Innerhalb einer homologen Reihe ist diese Rotverschiebung in guter Näherung konstant. Im angeregten Singulett-Zustand liefert ROKS Geometrien, die tendenziell den Triplett-Geometrien ähneln, stärker als das bei CIS und CASSCF der Fall ist. Besitzt der Grundzustand eine signifikante Bindungsalternanz, so kehrt sich diese bei ROKS um.

CIS- und CASSCF-Rechnungen zeigen, daß Multikonfiguraionseffekte für die untersuchten Zustände keine große Rolle spielen.

4 Angeregte Zustände von π -Systemen

5 Bindungsrotation von π -Systemen

Im vorigen Kapitel wurden die elektronischen Zustände, Anregungsenergien und Gleichgewichtsgeometrien von π -Systemen betrachtet. In diesem Kapitel wird nun die *cis-trans*-Isomerisierung der Polyene, Cyanine und protonierten Imine untersucht.

Man findet bei um 90° rotierten Doppelbindungen Zustände mit lokalisierten und delokalisierten Grenzorbitale. In Anlehnung an Abschnitt 3.1 werden die lokalisierten Orbitale wenn nötig mit A, B abgekürzt, die delokalisierten Orbitale mit π_1, π_2 . Normierungsfaktoren werden ignoriert. Außerdem sollen alle offenschaligen Wellenfunktionen des Typs $|\psi\bar{\psi}'\rangle$ Singulett-spinadaptiert sein. So bezeichnet $|A\bar{B}\rangle$ beispielsweise die lokalisierte, diradikalische Singulett-Konfiguration.

Auch tritt wieder der bereits in Kapitel 1 erwähnte Unterschied von *adiabatischen* und *diabatischen* Potentialkurven auf. Es sei deshalb angemerkt, daß im Folgenden der Begriff *adiabatisch* nicht im Zusammenhang mit dem 0-0-Übergang zwischen Grund- und angeregtem Zustand steht, sondern zur Charakterisierung von Potentialflächen verwendet wird.

5.1 Methoden

Für die Polyene, Cyanine und protonierten Imine wurden Energieprofile für die Bindungsrotation erstellt. Dazu wurde für jede Bindung $C_A C_B$ der zugehörige Diederwinkel $\angle RC_A C_B R'$ auf Werte von 0, 30, 60, 80, 90, 100, 120, 150 und 180° fixiert.

Falls nun eine Geometrieoptimierung bei festgehaltenem Diederwinkel durchgeführt wird, so neigen speziell bei den Polyenen die Zentren C_A und C_B im geschlossenschaligen (diabatischen) Grundzustand zur Pyramidalisierung. Somit reicht die Rotationskoordinate allein nicht zur Beschreibung der Bindungsrotation aus. In dieser Arbeit wurde die Betrachtung auf die Rotation beschränkt und die Umgebung der beiden C-Atome planar gehalten. Die auf diese Art eingeschränkten Geometrien wurden dann bezüglich der übrigen Freiheitsgrade für den Grundzustand und den HOMO-LUMO-angeregten Singulett- und Triplett-Zustand optimiert. Die Geometrieoptimierungen im Grundzustand wurden mit CPMD durchgeführt, wobei das BLYP-Funktional, Martins-Troullier-Pseudopotentiale und als Basis ebenen Wellen bis zu einem Energie-*cutoff* von 70 Rydberg verwendet wurden. Um die Vergleichbarkeit der Energien gewährleisten zu können, wurden die Zellvolumina hinreichend groß gewählt, daß bei jedem Molekül alle Geometrieoptimierungen in der gleichen Zelle durchgeführt werden können¹.

¹ von $20 \times 18 \times 18$ Bohr für die Kettenlängen 4 bis 6 bis $36 \times 18 \times 18$ Bohr für die Kettenlängen 12 und 13.

5 Bindungsrotation von π -Systemen

Der Grundzustand wurde sowohl mit *spin restricted* BLYP als auch mit LSD berechnet. Bei um 90° rotierten Doppelbindungen liefert BLYP den geschlossenschaligen, diabatischen Zustand $|\pi_1\bar{\pi}_1\rangle$, LSD hingegen den adiabatischen, diradikalischen Grundzustand $|A\bar{B}\rangle$. Bei den LSD-Rechnungen mußte die Wellenfunktionsoptimierung mit einem zufälligen *initial guess* gestartet werden, um eine Konvergenz in den korrekten Zustand zu gewährleisten.

Für den angeregten Zustand wurden zunächst mit ROKS die Energien für den vertikalen Übergang berechnet und anschließend Geometrieoptimierungen durchgeführt. Dazu wurden die SCF-Gleichungen nach den modifizierten Goedecker-Umrigar-Schemata verwendet. Dabei zeigte sich, daß bei Torsionswinkeln über 30° die unsymmetrischen Gleichungen eher auf delokalisierte Lösungen konvergieren, die antisymmetrischen Gleichungen hingegen eher auf lokalisierte.

Für die so erhaltenen Geometrien wurden zum Vergleich CIS, TD-BLYP und TD-B3LYP-Rechnungen durchgeführt². Bei diesen Methoden werden die angeregten Zustände durch einfach angeregte Konfigurationen dargestellt.

Weiterhin wurden *all*- π -CASSCF-Rechnungen durchgeführt. Dabei ist zu beachten, daß bei 90° die Lappen der π -Orbitale auf der einen Seite der gedrehten Bindung mit den σ -Orbitalen auf der anderen Seite in Wechselwirkung treten können, was für die planaren Geometrien nicht zutrifft. Somit ist nicht gewährleistet, daß CASSCF für jeden Diederwinkel die Elektronenkorrelation gleich gut beschreibt.

5.2 Polyene

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Bindungsrotation der Polyene diskutiert. Ich werde dabei zuerst ausführlich auf das Hexatrien eingehen, und im Anschluß die Ergebnisse für die übrigen Polyene zusammenfassen. Alle berechneten Barrieren sind im Anhang B.1.1 tabelliert, die Bindungslängen bei 90° in B.2.2. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden, die Doppel- und die Einfachbindungsrotation.

Doppelbindungen: Bei Rotation um eine Doppelbindung wird das konjugierte System in zwei Polymethinfragmente mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen unterteilt. Die beiden einzelnen Fragmente können als Kationen, Anionen oder Radikale vorliegen (Abbildung 5.1 links). Die Geometrien der isolierten ungeradzahligen Polymethine wurden zu Vergleichszwecken berechnet. Sie haben C_{2v} -Symmetrie und zeigen an den Kettenenden Bindungsalternanz. Die Bindungslängen sind in Tabelle B.11 im Anhang angegeben. Demnach kann das Gesamtsystem (Abbildung 5.1, rechts) je nach Zustand als diradikalisch, als zwitterionisch oder sogar als Dipol mit lokalisierten Ladungen charakterisiert werden.

In Anknüpfung an die Diskussion des Ethylens erwartet man für den Grundzustand bei 90°

²Gaussian 98, 6-31G**

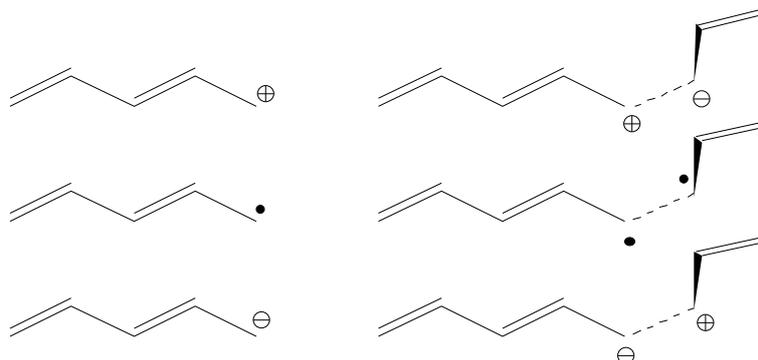


Abbildung 5.1: (links) Polymethinfragmente mit ungerader Kettenlänge. (rechts) Mögliche Zustände bei 90° . Es wurde nur immer eine mesomere Grenzformel gezeichnet. Die ionischen Zustände sind mit lokalisierten Ladungen oder als *in phase* oder *out of phase* Zwitterionen denkbar.

ein Singulett-Diradikal und keine geschlossenschalige Konfiguration wie im planaren Fall. Der Triplett-Zustand sollte entlang der Rotationskoordinate seine diradikalische Konfiguration behalten und bei 90° energetisch sehr nahe am Grundzustand liegen. Der erste angeregte Singulett-Zustand sollte ebenfalls seinen *out of phase*-zwitterionischen Charakter $|\pi_1\bar{\pi}_2\rangle$ beziehungsweise $|A\bar{A}\rangle - |B\bar{B}\rangle$ behalten. Bei Methoden, die Doppelanregungen berücksichtigen, insbesondere bei CASSCF, ist im Bereich von 90° mit *sudden polarisation* zu rechnen. Der angeregte Zustand ist dann geschlossenschalig und hat Charge-Transfer-Charakter ($|A\bar{A}\rangle$ oder $|B\bar{B}\rangle$).

Einfachbindungen: Bei der Rotation um eine Einfachbindung wird das Molekül in zwei geradzahlige Polymethinfragmente unterteilt, die direkt mit den entsprechenden Alkenen verglichen werden können. Die elektronischen Zustände können näherungsweise aus den Grenzorbitalen der beiden Fragmente zusammengesetzt werden. Bei unterschiedlich langen Fragmenten befinden sich HOMO und LUMO im länger-kettigen Fragment, so daß die Anregung im Wesentlichen auf diesem lokalisiert. Alternativ wären auch diradikalische Charge-Transfer-Zustände denkbar, bei denen ein Elektron von einem Fragment auf das andere übertragen wird..

5.2.1 Hexatrien

Elektronische Zustände bei CASSCF

(6,6)-CASSCF- und CASPT2-Rechnungen für planares Hexatrien finden sich in der Arbeit von Serrano-Andrés *et al.* [90] die angeregten Potentialfläche des Hexatriens werden in zahlreichen neueren Studien untersucht [122, 123, 124, 125, 126].

5 Bindungsrotation von π -Systemen

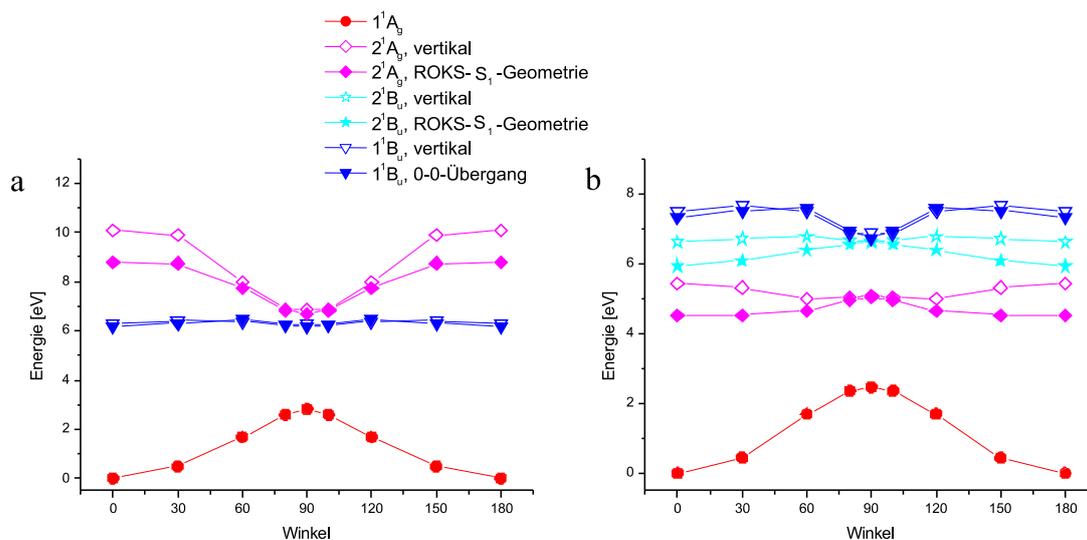


Abbildung 5.2: CASSCF-Energieprofile für die Methylengruppenrotation des Hexatriens. Die Benennung der Zustände erfolgt nach den Symmetriebezeichnungen der *all trans*-Form. (a) (2,2)-CASSCF, gemittelt über drei Zustände, (b) (6,6)-CASSCF, gemittelt über vier Zustände. Man beachte die von den anderen Energieprofilen abweichende Energieskala bei (a).

Die Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigen die (2,2)- und (6,6)-CASSCF-Ergebnisse, mit den optimierten Grundzustands- und ROKS-Geometrien. Die (2,2)-CASSCF-Rechnungen, bei denen der aktive Raum auf HOMO und LUMO beschränkt ist, wurden zu Vergleichszwecken durchgeführt.

Es muß wieder beachtet werden, daß die Korrelationsenergie der verschiedenen Zustände in sehr ungleichem Maße berücksichtigt wird, was zu einer Überschätzung der HOMO-LUMO-Anregungsenergie führt. Im Fall von (2,2)-CASSCF (Abb. 5.2a und 5.3a) wird die HOMO-LUMO-Anregung unkorreliert, Grundzustand und Doppelanregung zu einem kleinen Teil korreliert beschrieben. Die HOMO-LUMO-Anregungsenergie des planaren *all trans*-Hexatriens beträgt hier 6,3 eV (vertikal).

Anders sind die Verhältnisse für (6,6)-CASSCF. Hier liegt die HOMO-LUMO-Anregung (7,5 eV) erst an vierter Stelle. Darunter befinden sich der Grundzustand, der 2^1A_g -Zustand (5,4 eV) und noch ein stark multikonfigurationsaler, radikalischer B_u -Zustand bei 6,6 eV (in [90] ähnliche Werte). Die experimentelle Anregungsenergie liegt bei 6,06 eV [94]. Der Zustand sinkt in CASSCF energetisch unter die HOMO-LUMO-Anregung sobald das höchste Hückel-Orbital zum aktiven Raum mit hinzugenommen wird.

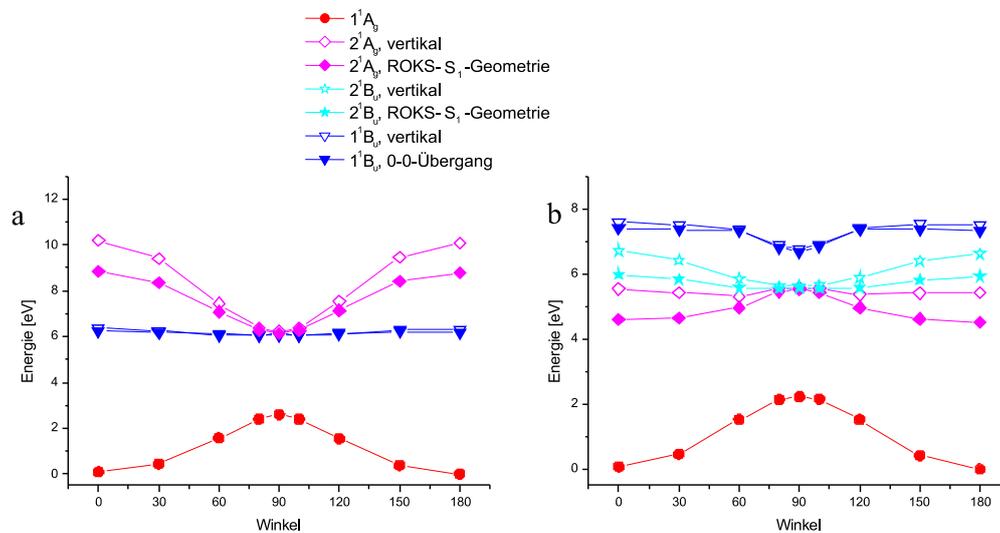


Abbildung 5.3: CASSCF-Energieprofile für die Rotation der mittleren Doppelbindung des Hexatriens. Die Benennung der Zustände erfolgt nach den Symmetriebezeichnungen der *all trans*-Form. (a) (2,2)-CASSCF, gemittelt über drei Zustände, (b) (6,6)-CASSCF, gemittelt über vier Zustände. Man beachte die von den anderen Energieprofilen abweichende Energieskala bei (a).

5 Bindungsrotation von π -Systemen

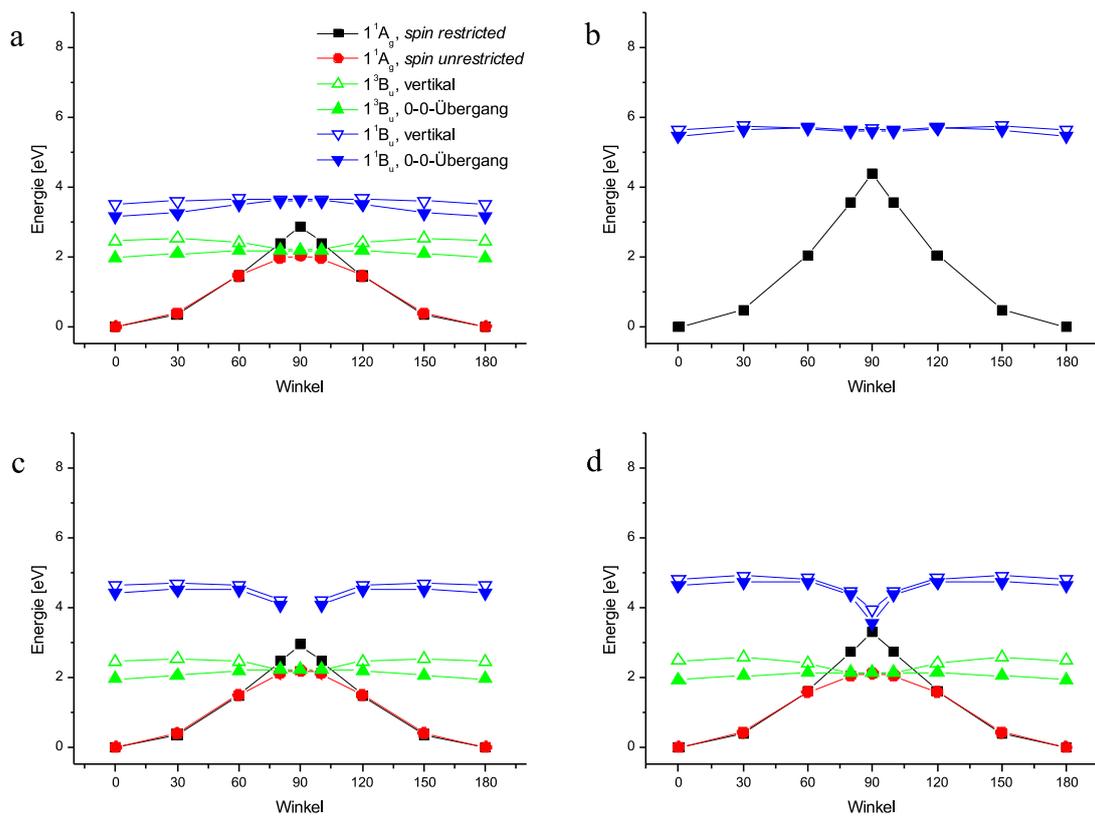


Abbildung 5.4: Energieprofile für die Methylengruppenrotation des Hexatriens. Die Zustände wurden nach den Symmetriebezeichnungen der *all trans*-Form benannt. (a) CPMD/ROKS, (b) RHF/CIS, (c) BLYP und (d) B3LYP. Bei (c) und (d) wurde der angeregte Singulett-Zustand mit TDDFT, der Triplett-Zustand mit LSD berechnet.

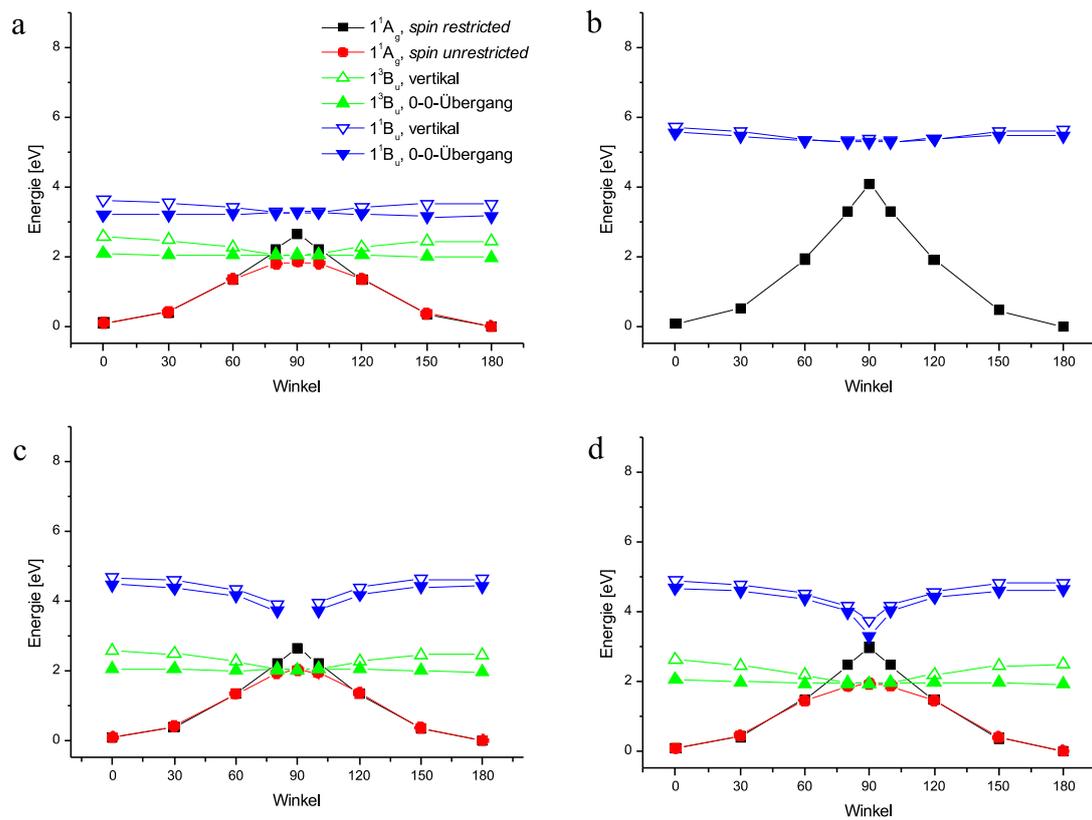


Abbildung 5.5: Energieprofile für die Rotation der mittleren Doppelbindung des Hexatriens. Die Zustände wurden nach den Symmetriebezeichnungen der *all trans*-Form benannt. (a) CPMD/ROKS, (b) RHF/CIS, (c) BLYP und (d) B3LYP. Bei (c) und (d) wurde der Angeregter Singulett-Zustand mit TDDFT, der Triplett-Zustand mit LSD berechnet.

Doppelbindungsrotation

Die mit CPMD/ROKS, HF/CIS und BLYP/B3LYP/TDDFT berechneten Energieprofile für Grundzustand und HOMO-LUMO-Anregungen sind in den Abbildung 5.4 für die Methylengruppe und in Abbildung 5.5 für die mittlere Doppelbindung des Hexatriens geplottet. Abbildung 5.2 und 5.3 zeigen die (2,2)- und (6,6)-CASSCF-Ergebnisse.

Grundzustand: Die mit *spin restricted* BLYP, B3LYP und Hartree-Fock berechneten Grundzustandspotentialkurven der Doppelbindungsrotation zeigen einen für den diabatische Fall charakteristischen Verlauf. Bei 90° weisen sie scharfe Spitzen auf, die den Kreuzungspunkt mit der doppelt angeregten Konfiguration markieren. In Tabelle B.1 im Anhang sind die zugehörigen Rotationsbarrieren angegeben. Sie steigen mit zunehmendem Anteil an Hartree-Fock-Austausch an und liegen für BLYP, B3LYP und HF bei 280, 320 und 420 kJmol^{-1} (Methylengruppe) beziehungsweise 250, 290 und 390 kJmol^{-1} (Mittlere Doppelbindung). LSD und CASSCF liefern dagegen die adiabatischen Potentialkurven. Der Singulett-Grundzustand geht hier von der geschlossenschaligen Konfiguration $|\pi_1\bar{\pi}_1\rangle$ in die diradikalische Konfiguration $|A\bar{B}\rangle$ über. Die entsprechenden Energiebarrieren (Anhang B.2) sind deutlich niedriger. Auch sind die Werte für BLYP und B3LYP sehr ähnlich und liegen im Bereich von 200 kJmol^{-1} (Methylengruppe) und 180 kJmol^{-1} (Mittlere Doppelbindung). Die Werte für (2,2)-CASSCF und (6,6)-CASSCF sind deutlich höher, sie liegen bei 270 und 240 beziehungsweise 250 und 220 kJmol^{-1} . Zum Vergleich beträgt die experimentelle Rotationsbarriere von Ethylen etwa 270 kJmol^{-1} (65 kcalmol^{-1} [70, 71]).

Abbildung 5.6 (Mitte) zeigt das RHF-HOMO und LUMO bei um 90° rotierter Methylengruppe. Rechts sind zum Vergleich die beiden CASSCF-SOMOs des offenschaligen Diradikals abgebildet. Man beachte die Parallelen zu den entsprechenden Ethylen-Orbitalen (Abbildung 3.2, Konfiguration $|A\bar{B}\rangle$).

Singulett: Der HOMO-LUMO-angeregte Singulett-Zustand besitzt einen qualitativ ähnlichen, flachen Kurvenverlauf für ROKS und CIS. Die Barrieren für die Methylengruppenrotation betragen 46 kJmol^{-1} (ROKS) beziehungsweise 12 kJmol^{-1} (CIS). Die zugehörigen ROKS-SOMOs sind in Abbildung 5.6 links dargestellt und entsprechen in ihrer Gestalt den RHF-Orbitalen (Mitte). Abbildung 5.7 (Links) zeigt die ROKS-SOMOs bei rotierter mittlerer Doppelbindung. Die Barriere beträgt hier für ROKS 10 kJmol^{-1} , bei CIS liegt sogar ein -10 kJmol^{-1} tiefes Minimum vor.

Für kleine Auslenkungen haben die TDDFT-Kurven einen ähnlichen Verlauf, bei 90° unterscheiden sie sich aber erheblich. Hier ist ein deutlicher Einbruch zu erkennen, die Kurve für den S_1 -Zustand fällt fast mit dem Grundzustand zusammen. Ursache für diese Anomalie ist die beim Ethylen bereits diskutierte geschlossenschalige Beschreibung des Grundzustandes. Die Abbildungen 5.2a und 5.3a zeigen die (2,2)-CASSCF-Potentialkurven. Sie ähneln quali-

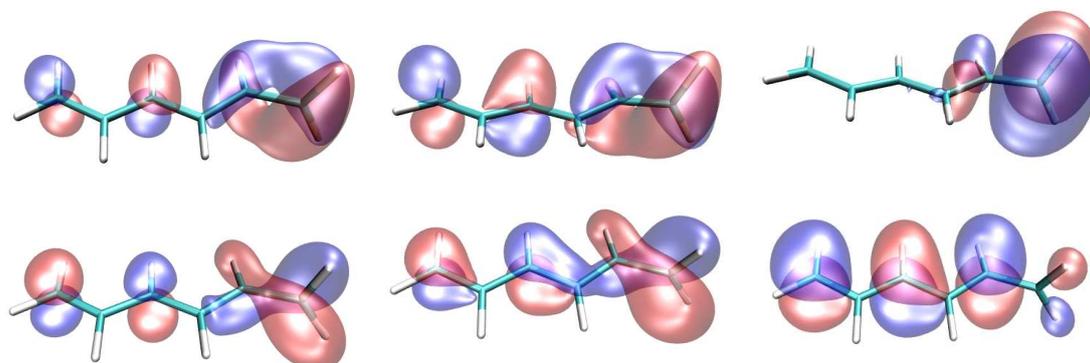


Abbildung 5.6: Methylengruppenrotation beim Hexatrien, Orbitale bei 90°: ROKS-SOMOs (Links), HOMO und LUMO des RHF-Grundzustand (Mitte) und (6,6)-CASSCF (Rechts). Die CASSCF-Orbitale sind im Grundzustand jeweils einfach besetzt, was dem erwarteten Diradikal entspricht. Im mit dem 1^1B_u korrelierenden angeregten Zustand ist im Wesentlichen das an der Methylengruppe lokalisierte Orbital doppelt besetzt.

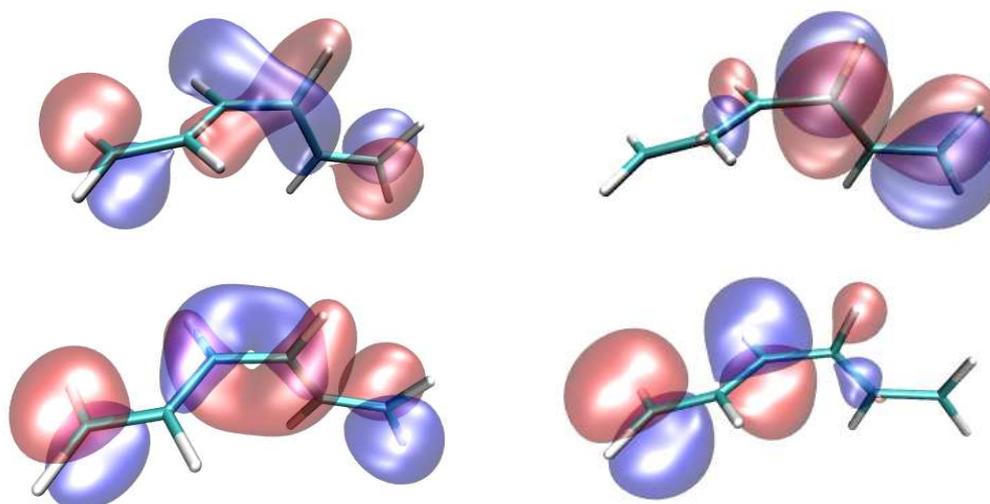


Abbildung 5.7: Rotation der mittleren Doppelbindung beim Hexatrien: Mit ROKS (links) erhält man delokalisierte ROKS-SOMOs für den angeregten Zustand. Rechts sind die lokalisierten (6,6)-CASSCF-SOMOs für den diradikalischen Grundzustand abgebildet. Der angeregte Zustand ist geschlossenschalig und ionisch (*sudden polarisation*).

5 Bindungsrotation von π -Systemen

tativ der entsprechenden Kurve beim Ethylen (Abbildung 3.3). Die Kurven besitzen schwach ausgeprägte Minima ($-0,7 \text{ kJmol}^{-1}$ beziehungsweise -11 kJmol^{-1} unterhalb der Energie der planaren ROKS-Geometrie). Die (6,6)-CASSCF-Potentialkurven 5.4 und 5.3 unterscheiden sich signifikant von den ROKS- und CIS-Kurven. Vergleicht man mit den Überlegungen beim Ethylen, so erwartet man eine Korrelation der HOMO-LUMO-Anregung mit einem *out of phase*-zwitterionischen Zustand bei 90° , der aufgrund der niedrigeren Symmetrie jetzt allerdings einen *sudden polarisation*-Effekt zeigen kann.

Tatsächlich lokalisiert sich die negative Ladung bei der Methylengruppenrotation zum großen Teil am Methylen-Kohlenstoff. Populationsanalyse nach Mulliken liefert eine Ladung von $-0,65$ für die Methylengruppe, was zu einem Dipolmoment von $7,6$ Debye führt. Bei allen anderen Methoden bleibt die Ladung delocalisiert, was wegen den fehlenden Doppelanregungen zu erwarten ist. Auch bei der Rotation um die mittlere Doppelbindung findet man eine Lokalisierung der Ladung, das Dipolmoment beträgt hier $11,0$ Debye. Nahe 90° fallen auch die Kurven des zweiten und des dritten Zustandes (2^1A_g und 2^1B_u) zusammen.

Triplet-Anregung: Die Triplet-Zustände sind wieder eindeutiger zu interpretieren. Sie verlaufen sehr flach und fallen bei 90° auf die Energie des offenschaligen Singulett-Zustandes ab. Die mit ROKS (BLYP), LSD (BLYP) und LSD (B3LYP) berechneten Barrieren betragen für die Methylengruppe 20 , 25 und 20 kJmol^{-1} , die Werte für die mittlere Doppelbindung sind 7 , 7 und 20 kJmol^{-1} .

Geometrien: Rotation um die erste Doppelbindung separiert das Molekül in eine Methylengruppe und eine Pentamethingruppe. Die Änderung der Bindungslänge mit dem Torsionswinkel ist in Abbildung 5.8 für den geschlossenschaligen und offenschaligen Grundzustand (BLYP), sowie für den HOMO-LUMO-angeregten Triplet- und Singulett-Zustand (ROKS) gezeigt. Die Werte für 90° sind außerdem im Anhang B.2.2 aufgelistet.

Für die Grundzustände im *spin restricted*- und *unrestricted* Fall (Abb. 5.8a und b) beobachtet man ein ähnliches Verhalten. Die Länge der gedrehten Bindung (rot) erhöht sich deutlich von $1,35$ auf $1,45 \text{ \AA}$. Die benachbarten Bindungen werden abwechselnd kürzer und länger, wobei der Betrag der Änderung zum Kettenende hin abnimmt. Das Bindungsmuster gleicht sich an das des isolierten Pentamethins (*kurz-lang-lang-kurz*, Tabelle B.11 im Anhang) an.

Die ROKS-optimierten Triplet- und Singulett-Geometrien (Abb. 5.8c und d) verhalten sich ähnlich. Das Bindungsmuster gleicht sich ebenfalls an das des isolierten Pentamethins an. Da aber im planaren Molekül die Bindungsalternanz verglichen mit dem Grundzustand umgedreht ist, haben die Längenänderungen das umgekehrte Vorzeichen. Auch die Längenzunahme der gedrehten Bindung ist weniger ausgeprägt. Die Geometrien bei 90° sind sehr ähnlich für alle vier Zustände.

Abbildung 5.9 zeigt die Änderung der Bindungslängen bei Rotation der mittleren Doppelbindung. Das Molekül wird hier in zwei Trimethinfragmente unterteilt, die Geometrieänderung

verläuft bei der Rotation in beiden Hälften symmetrisch. Auch hier ist das Vorzeichen für die Längenänderung bei Grundzustand und HOMO-LUMO-Anregung umgekehrt, die Geometrie bei 90° ist aber wieder faktisch die gleiche. Die Längen der beiden Bindungen in den Trimethinfragmenten gleichen sich an, wobei die äußere Bindung etwas kürzer ist.

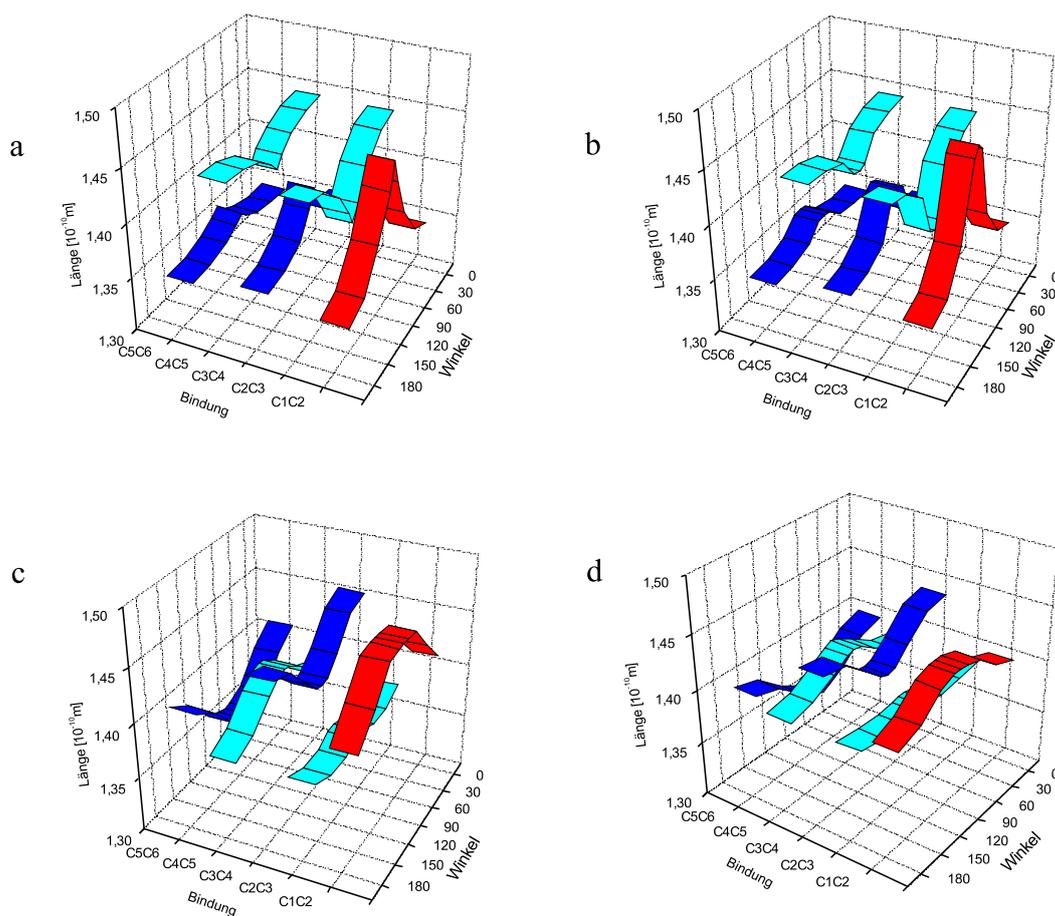


Abbildung 5.8: Bindungslängenänderung bei der Rotation der Methylengruppenbindung des Hexatriens (rot). Alle Geometrien wurden mit CPMD, BLYP optimiert. Die Einfachbindungen sind hellblau, die übrigen Doppelbindungen dunkelblau dargestellt. (a) *spin restricted* Grundzustand, (b) *spin unrestricted* Grundzustand (c) ROKS-Triplett und (d) ROKS-Singulett-Zustand. Die Werte bei 90° sind in Tabelle B.14 im Anhang angegeben.

5 Bindungsrotation von π -Systemen

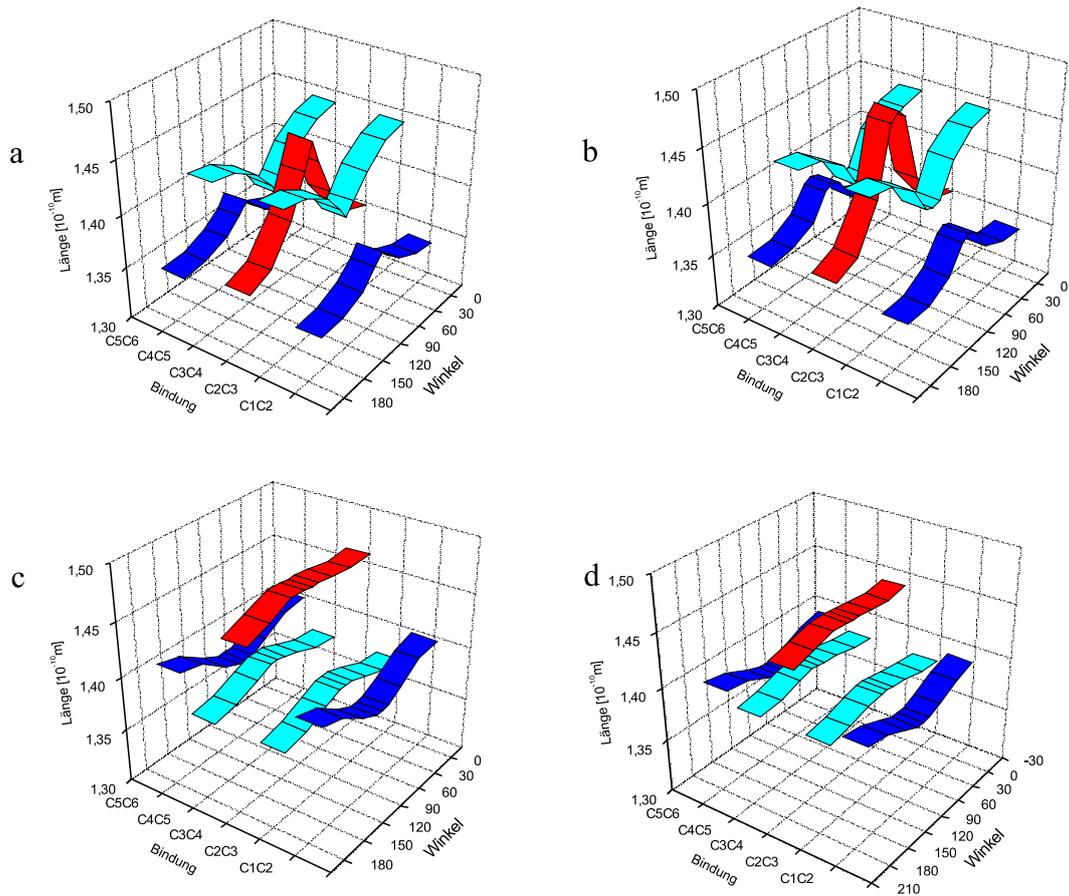


Abbildung 5.9: Bindungslängenänderung bei der Rotation der mittleren Doppelbindung des Hexatriens (rot). Geometrieoptimierung mit CPMD, BLYP. Die Einfachbindungen sind hellblau, die übrigen Doppelbindungen dunkelblau dargestellt. (a) *spin restricted* Grundzustand, (b) *spin unrestricted* Grundzustand (c) ROKS-Triplett und (d) ROKS-Singulett-Zustand. Die Werte bei 90° sind in Tabelle B.14 im Anhang angegeben.

Einfachbindungsrotation

Geometrien: Im Fall der Einfachbindung bietet es sich an, zuerst auf die Geometrien einzugehen. Bei der Rotation wird das Molekül in eine Vinyl- und eine Butadienylgruppe unterteilt. Abbildung 5.10 zeigt den Verlauf der Bindungslängen in Abhängigkeit vom Torsionswinkel. Im Grundzustand ist die Änderung nur geringfügig und betrifft hauptsächlich eine Verlängerung der rotierten Bindung selbst.

Im angeregten Singulett-Zustand hingegen verlängert sich die gedrehte Bindung deutlich von 1,39 auf 1,46 Å, was einem Wechsel vom partiellen Doppel- zum Einfachbindungscharakter entspricht. In der Vinylhälfte hingegen verkürzt sich die Bindung von 1,40 Å auf den ungefähren Wert für Ethylen im Grundzustand von 1,34 Å. Die Bindungslängen in der Butadienylhälfte gleichen sich an das Muster der optimierten angeregten Butadiengeometrie (vgl. Abschnitt 4.3, Tabelle 4.3) an, die endständige Methylenbindung verlängert sich, so daß bei 90° eine Alternanz von *lang-kurz-lang* vorliegt. Für den Triplett-Zustand ergibt sich ein ähnliches Bild wie für den Singulett-Fall, die Alternanz im Butadienfragment ist hier noch ausgeprägter.

Energieprofile: Die Abbildungen 5.11 und 5.12 zeigen die Energieprofile für die Einfachbindungsrotation des Hexatriens, die Barrieren stehen in Anhang B.1.1.

Im Grundzustand ist für die Einfachbindung nur eine geringe Barriere von etwa 30 kJmol⁻¹ vorhanden, der Energieanstieg kommt in erster Linie durch die Verkürzung des konjugierten Systems zustande. Da bei 90° der Grundzustand geschlossenschalig ist, sind die Ergebnisse der *spin restricted* Rechnungen qualitativ mit den *unrestricted*- und CASSCF- Ergebnissen identisch. Auch die Beträge der Energiebarrieren sind vergleichbar.

Im angeregten Zustand ist dagegen die Barriere aufgrund des partiellen Doppelbindungscharakters deutlich höher, wobei der qualitative Kurvenverlauf für alle verwendeten Methoden (ROKS, CIS, TDDFT und CASSCF) übereinstimmt. Alle Barrieren liegen im Bereich von 100 kJmol⁻¹.

Die ROKS- und (6,6)-CASSCF-SOMOs für 90° sind in Abbildung 5.13 gezeigt. In beiden Fällen entsprechen sie den SOMOs des Butadiens. Es ist daher naheliegend, die Anregungsenergien mit denen des Butadiens (Kapitel 4, Tabelle 4.4 und 4.5) zu vergleichen: Im Fall des vertikalen Übergangs beträgt die ROKS-Anregungsenergie 4,33 eV (ROKS, BLYP), der entsprechenden Wert für Butadien ist 4,47 eV. Die Werte für den 0-0-Übergang sind 3,90 eV beziehungsweise 4,02 eV.

Ebenso lassen sich die Triplett-Anregungsenergien vergleichen (Tabelle 4.6). Für den vertikalen Fall betragen sie 3,05 eV für Hexatrien bei 90° und 3,04 eV für Butadien, im Fall des 0-0-Übergangs sind die Werte 2,42 eV und 2,49 eV.

5 Bindungsrotation von π -Systemen

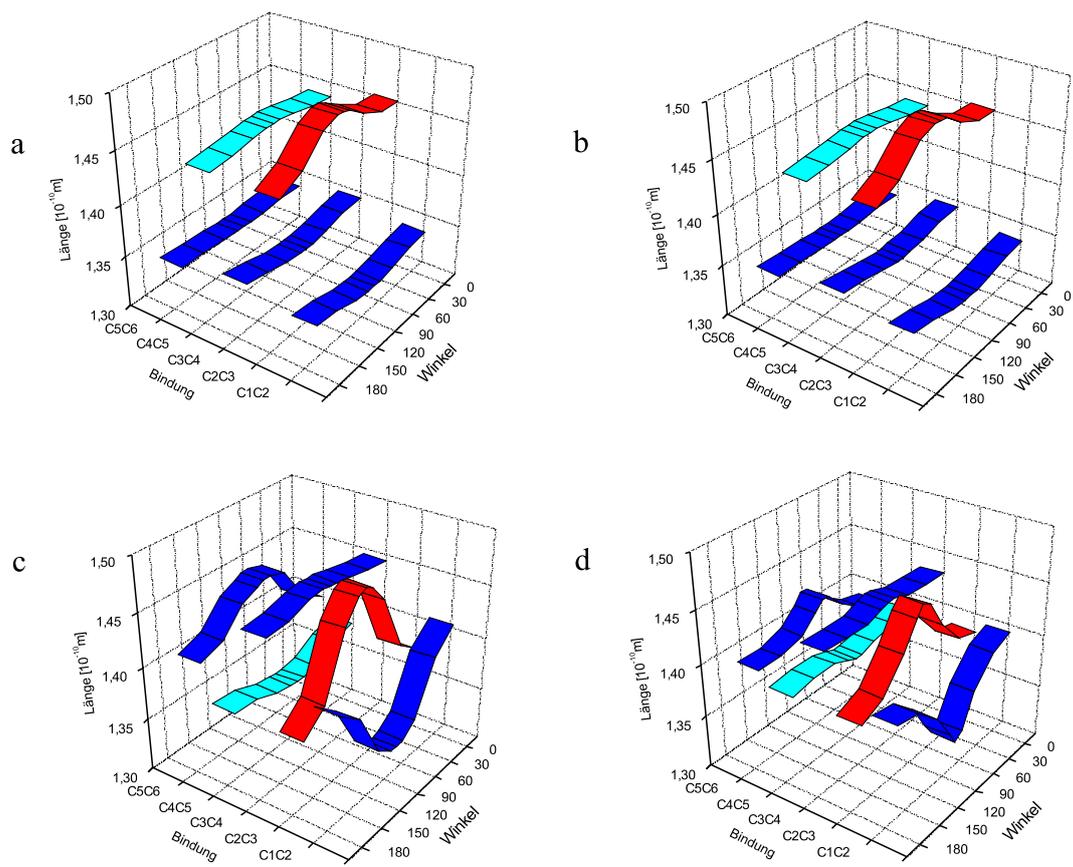


Abbildung 5.10: Bindungslängenänderung bei der Rotation der Einfachbindung des Hexatriens (rot). (a) Grundzustand, BLYP. (b) Grundzustand, LSD, BLYP. (c) Triplett, ROKS, BLYP. (d) Angeregtes Singulett, ROKS, BLYP. Die Werte bei 90° sind in Tabelle B.14 im Anhang angegeben.

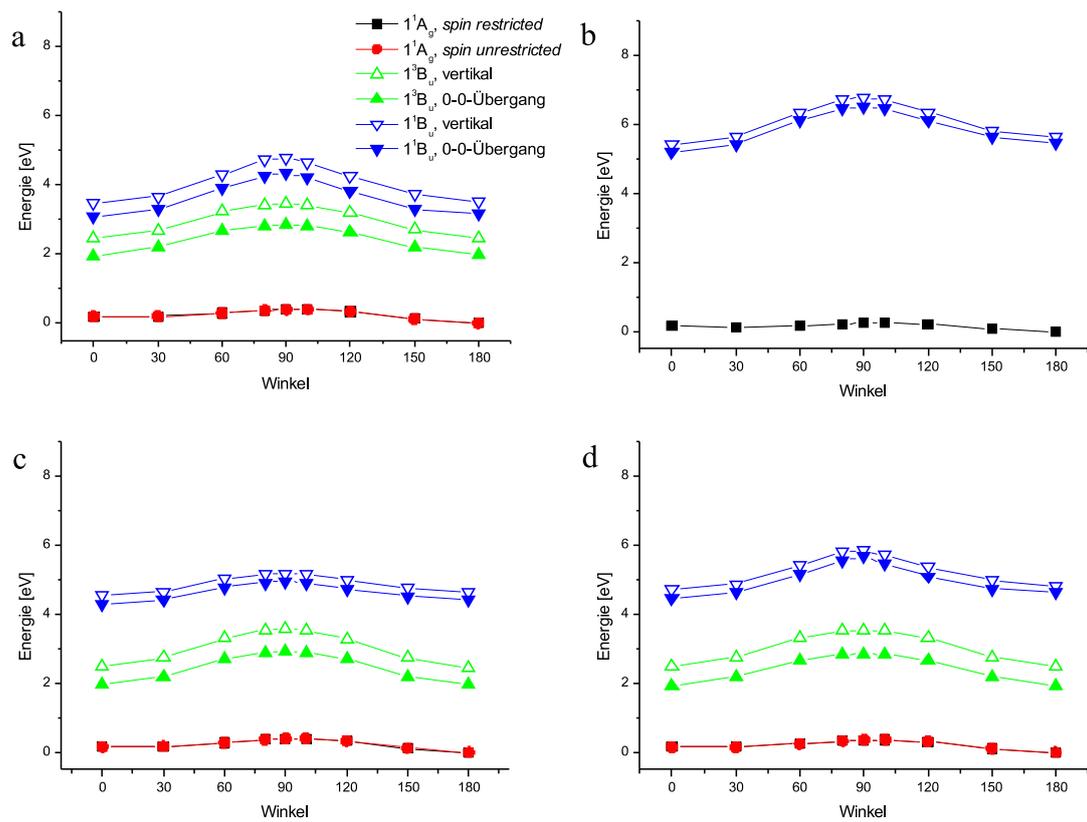


Abbildung 5.11: Energieprofile für die Rotation der Einfachbindung des Hexatriens. Da der Grundzustand hier geschlossenschalig bleibt, fallen die *spin restricted* und *unrestricted*-Kurven zusammen. (a) CPMD/ROKS (b) RHF/CIS (c) BLYP, Angeregter Singulett-Zustand mit TDDFT, Triplett mit LSD. (d) wie c, aber B3LYP-Funktional

5 Bindungsrotation von π -Systemen

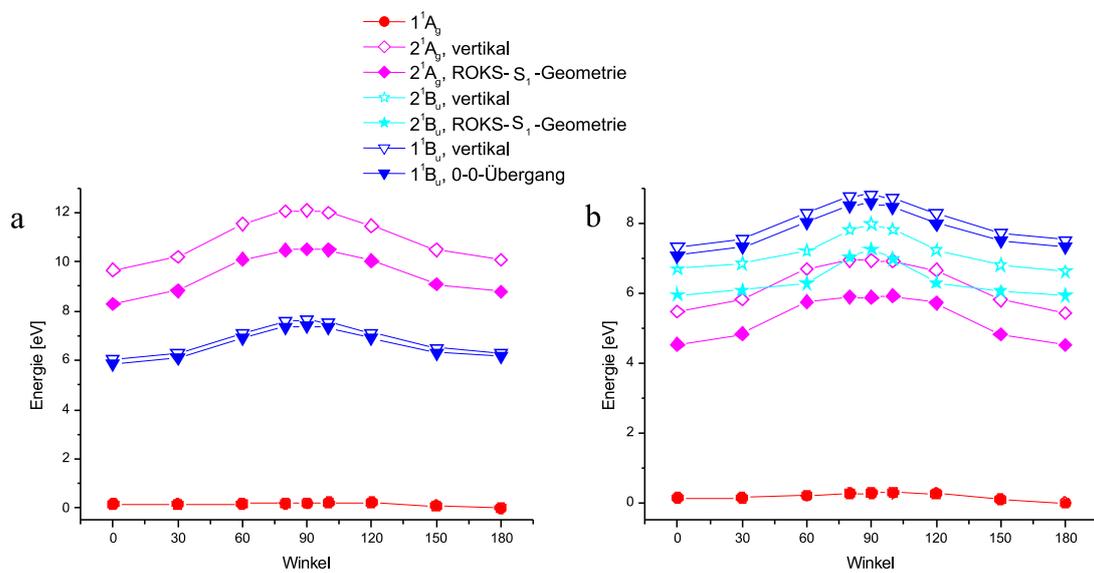


Abbildung 5.12: CASSCF-Energieprofile für die Einfachbindungsrotation des Hexatriens. Die Benennung der Zustände erfolgt nach den Symmetriebezeichnungen der *all trans*-Form. (a) (2,2)-CASSCF, gemittelt über drei Zustände, (b) (6,6)-CASSCF, gemittelt über vier Zustände. Man beachte die von den anderen Energieprofilen abweichende Energieskala bei (a).

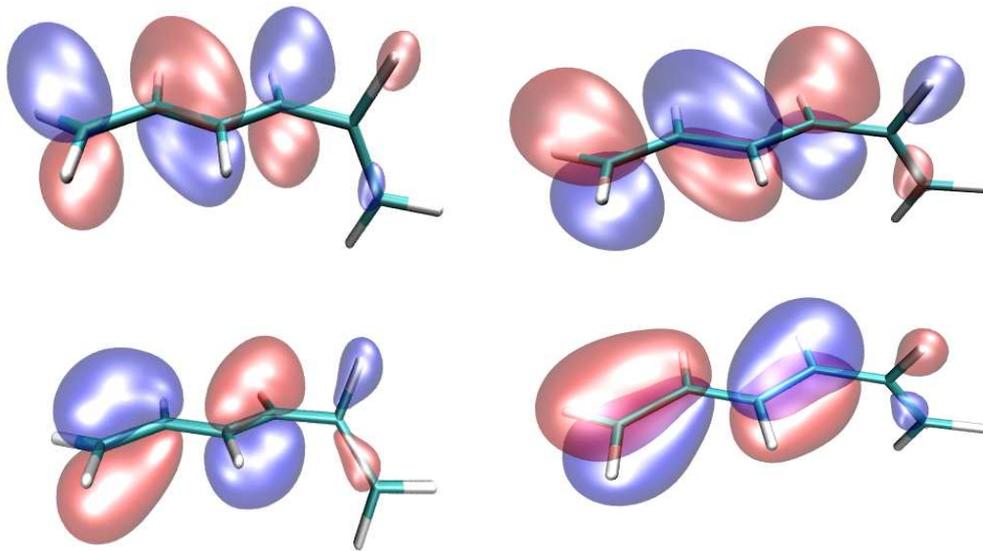


Abbildung 5.13: Einfachbindungsrotation beim Hexatrien: ROKS (links) und CASSCF (rechts) HOMO und LUMO für 90° .

5.2.2 Grundzustand der Polyene

Für den Grundzustand der Polyene wurden Energieprofile für den geschlossenschaligen und den offenschaligen Fall berechnet, die Ergebnisse sind in den Tabellen B.1 und B.2 im Anhang angegeben. Die berechneten Bindungslängen sind im Abschnitt B.2.2 des Anhangs tabelliert.

Doppelbindungen

Die mit einer *closed shell*-Wellenfunktion berechneten Energieprofile besitzen bei der Doppelbindungsrotation den charakteristischen diabatischen Verlauf mit einer scharfen Spitze bei 90° , die dem Kreuzungspunkt mit dem doppelt angeregten Zustand entspricht. (vgl. Abbildung 5.4 und 5.5). Die zugehörigen Barrieren (Tabelle B.1) steigen in der Reihe von BLYP über B3LYP zu HF mit zunehmendem Anteil an Hartree-Fock-Austausch an.

Mit einem *spin unrestricted*-Ansatz (UHF oder LSD) oder bei CASSCF entspricht die Wellenfunktion bei 90° einem offenschaligen Singulett-Diradikal, und die Potentialkurve nimmt den adiabatischen Verlauf. Hier liegen die BLYP- und B3LYP-Barrieren (Tabelle B.2) im Bereich von 150 bis 200 kJmol^{-1} . Die Barrierenhöhen nehmen mit zunehmender Kettenlänge und innerhalb einer Kette nach innen hin ab. Mit (2,2)-CASSCF sind die Doppelbindungbarrieren um etwa 70 bis 80 kJmol^{-1} höher, sie folgen aber den gleichen Trends.

Die Doppelbindungsrotation teilt das Molekül in zwei ungeradzahlige Polymethinhälften. Betrachtet man die Geometrien bei 90° , so gleicht sich die Bindungsalternanz an die der isolierten Polymethinfragmente an, deren Bindungslängen in Tabelle B.11 angegeben sind. Im Einzelnen bedeutet das eine Annäherung an ein symmetrisches Bindungsmuster, wobei die endständigen Bindungen am kürzesten sind und die Bindungsalternanz von den Enden her nach innen hin abnimmt. Die rotierte Bindung verlängert sich ebenfalls merklich.

Einfachbindungen

Bei Einfachbindungsrotation im Grundzustand bleiben die Barrieren niedrig und liegen für BLYP und B3LYP bei etwa 35 kJmol^{-1} . Mit zunehmender Kettenlänge und zum Inneren der Kette hin nehmen die Barrieren auf bis etwa 50 kJmol^{-1} zu, was den abnehmenden Einfachbindungscharakter widerspiegelt. Die Ergebnisse sind für den *spin restricted*- und für den LSD-Fall identisch. Die CASSCF-Barrieren zeigen diesen Trend nicht. Sie sind deutlich niedriger und liegen bei etwa 15-20 kJmol^{-1} . Bei Hartree-Fock findet man ebenfalls keinen Trend, hier liegen alle Einfachbindungsbarrieren bei etwa 20 kJmol^{-1} .

Betrachtet man die optimierten Geometrien, so verlängert sich im Wesentlichen die rotierte Einfachbindung. Die beiden Polymethinhälften besitzen eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen und entsprechen isolierten Polyenylfragmenten. Sie ändern ihr Bindungslängenmuster nicht, es ist allenfalls eine etwas stärkere Alternanz aufgrund der Kettenverkürzung festzustellen.

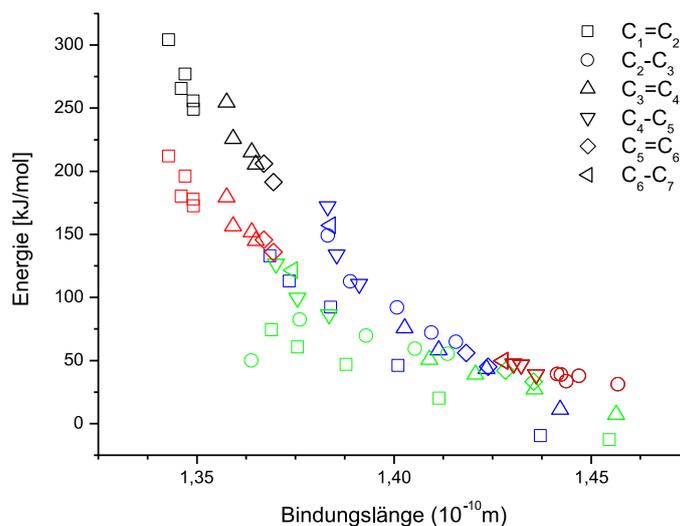


Abbildung 5.14: Auftragung der Rotationsbarriere gegen die Bindungslänge für den geschlossenschaligen Grundzustand (schwarze Symbole: CPMD, BLYP, 70 Rydberg), und für den adiabatischen Grundzustand (rote Symbole, LSD). Blaue Symbole kennzeichnen den angeregten Singulett-Zustand (ROKS), grüne Symbole den Triplett-Zustand (ROKS).

Barrieren in Abhängigkeit der Bindungslänge:

Insgesamt legen es die Ergebnisse für die Doppelbindungen sowie die BLYP und B3LYP-Ergebnisse für die Einfachbindungen nahe, eine Korrelation zwischen Grundzustandsbindungs-länge und Barrierenhöhe zu vermuten. Abbildung 5.14 zeigt eine graphische Auftragung der CPMD/BLYP-Ergebnisse. Man findet einen näherungsweise linearen Zusammenhang. Bei den Doppelbindungen findet man für den geschlossenschaligen Fall (schwarze Symbole) eine Steigung von etwa $-2,9 \pm 0,5 \text{ MJmol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Die adiabatischen Werte sind etwa 100 kJmol rotverschoben, die Steigung beträgt $-2,5 \pm 0,5 \text{ MJmol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Für die Einfachbindungen ist der Verlauf flacher ($-1,1 \pm 0,5 \text{ MJmol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$).

5.2.3 Angeregter Singulett-Zustand

Orbitale

Zur Beurteilung der HOMO-LUMO-Anregung bietet es sich zunächst an, die Grenzorbitale im Grundzustand bei 90° zu untersuchen. Prinzipiell gibt es dazu drei Möglichkeiten:

- Beide Grenzorbitale befinden sich im gleichen Fragment
- Das HOMO befindet sich im einen Fragment, das LUMO im anderen.

5 Bindungsrotation von π -Systemen

- Die Orbitale sind über beide Fragmente delokalisiert.

Welche Situation bei welcher Bindung vorliegt, ist für den geschlossenschaligen BLYP-Grundzustand in Tabelle B.1 im Anhang angegeben. Man findet im Wesentlichen die vom Hexatrien her bekannten Resultate.

Für alle Einfachbindungsrotationen sind sowohl HOMO als auch LUMO im längerkettigen Fragment lokalisiert, was nahelegt, daß die niedrigste Singulett- und die Triplett-Anregung in diesem Fragment lokalisiert bleibt. Für die mittleren Einfachbindungen von Butadien, Oktatetraen und Dodekahexaen, die die Moleküle in zwei gleich lange Fragmente unterteilen, findet man hingegen delokalisierte Orbitale.

Bei den Doppelbindungen sind im geschlossenschaligen, diabatischen Fall die Orbitale ebenfalls über beide Fragmente delokalisiert, was für die Singulett-Anregung einen zwitterionischen Zustand des Typs

$$|\pi_1\bar{\pi}_2\rangle = |A\bar{A}\rangle - |B\bar{B}\rangle$$

wie beim Ethylen nahelegt.

Es ist jedoch zu beachten, daß bei 90° der wirkliche Grundzustand offenschalig ist, mit je einem SOMO A, B in jedem Fragment. Dieser diradikalische Zustand $|A\bar{B}\rangle$ wäre im Prinzip ebenfalls mit ROKS zugänglich, ohne entsprechende Wahl des *initial guess* findet man jedoch stets den zwitterionischen. Von der Warte des diradikalischen Zustands aus gesehen wäre die niedrigste angeregte Singulett-Konfiguration dann geschlossenschalig mit Charge-Transfer-Charakter (*sudden polarisation*, $|A\bar{B}\rangle \rightarrow |A\bar{A}\rangle$). CASSCF liefert im Allgemeinen diesen polaren Zustand.

Energiebarrieren

Die Barrieren für den HOMO-LUMO-angeregten Zustand sind in Tabelle B.3 angegeben. Negative Werte kennzeichnen Energieminima. Hier ist für ROKS ein klarer Zusammenhang mit der Bindungslänge im angeregten Zustand feststellbar. Für die kürzerkettigen Moleküle sind die Doppelbindungen des Grundzustandes im angeregten Zustand relativ *lang* und haben eher Einfachbindungscharakter (vgl. Tabelle 4.3). Die zugehörigen Barrieren³ sind niedrig und liegen im Bereich zwischen -10 und $+50$ kJmol^{-1} .

Für die *kurzen* Bindungen, die im angeregten Zustand Doppelbindungscharakter haben, liegen die Barrieren zwischen 100 und 150 kJmol^{-1} , was der Hälfte der Doppelbindungsbarriere im Grundzustand entspricht. Die blauen Symbole in Abbildung 5.14 zeigen die Höhe der ROKS-Barrieren in Abhängigkeit von der Bindungslänge der planaren Geometrie. Abgesehen von den mittleren Bindungen von Butadien, Oktatetraen und Dodekahexaen ergibt sich wieder ein linearer Zusammenhang. Die Steigung beträgt $-2,4 \pm 0,5$ $\text{MJmol}^{-1}\text{\AA}^{-1}$, was etwa dem Doppelbindungs-Grundzustandswert entspricht. Die Punkte für die Methylengruppen

³Negative Barrieren kennzeichnen Energieminima

sind verglichen mit den inneren Bindungen zu etwa 50kJmol^{-1} niedrigeren Energien hin verschoben.

Die CIS-Barrieren zeigen für die meisten Bindungen zumindest qualitativ ein ähnliches Bild. Eine große Abweichung findet man bei der Methylengruppe des Butadiens und etwas schwächer bei der Methylengruppe des Hexatriens. Diese zwei Bindungen haben im Grundzustand den ausgeprägtesten Doppelbindungscharakter. Für den angeregten Zustand liefert hier CIS drastisch niedrigere Werte. Weitere Abweichungen zeigen sich bei den längeren Molekülen zur Mitte der Kette hin. Die (2,2)-CASSCF-Ergebnisse stimmen qualitativ mit den CIS-Ergebnissen überein, die meisten Barrieren sind jedoch etwa 15kJmol^{-1} höher.

Die TD-B3LYP-Ergebnisse stimmen für die Einfachbindungen gut mit den ROKS-Ergebnissen überein (z.B. Zweite Spalte in Tabelle B.3). Für die Doppelbindungen zeigen sich wieder die charakteristischen Abweichungen aufgrund des diaradikalischen Grundzustands.

Geometrien

Die Bindungslängen bei 90° sind im Anhang B.2.2 tabelliert. Doppelbindungsrotation im angeregten Zustand liefert bei ROKS-Geometrieoptimierung qualitativ die gleiche Bindungsalternanz wie für den Grundzustand. Das Molekül wird in zwei ungeradzahlige Fragmente unterteilt, und in jedem gleicht sich die Bindungsalternanz an die des isolierten Polymethins an (Tabelle B.11).

Die Einfachbindungsrotation liefert in den meisten Fällen das für Hexatrien bekannte Resultat. Im kürzeren Fragment gleichen sich die Bindungslängen an das entsprechende Polyen im Grundzustand an, im längeren Fragment an das entsprechende angeregte Polyen.

Eine Ausnahme stellten die mittleren Einfachbindungen von Butadien, Oktatetraen und Dodekahexaen dar, bei denen die Grenzorbitale über beide Hälften delokalisiert sind. Speziell bei Oktatetraen und Dodekahexaen sind die Bindungslängen in beiden Hälften identisch, und die Abfolge von kurzen und langen Bindungen entspricht der des Grundzustandes, allerdings alternieren die Bindungslängen nicht so stark.

Da die ROKS-Geometrie für das längere Fragment auffallend mit der Geometrie des Polyens mit gleicher Kettenlänge korreliert, bietet es sich an, auch noch Anregungsenergien zu vergleichen. Tabelle 5.1 fasst die ROKS-Energiedifferenzen zwischen Grund- und angeregtem Zustand bei um 90° rotierten Einfachbindungen zusammen. Wie auch schon beim Hexatrien werden die Anregungsenergien im Wesentlichen durch die Kettenlänge des längeren Fragments bestimmt. Im Fall gleich langer Fragmente liegen die Energien niedriger, und die Anregung ist delokalisiert.

5.2.4 Triplett-Zustand

Die 90° -Geometrien des Triplett-Zustand ähneln qualitativ weitgehend den Singulett-Geometrien. Im Triplett-Zustand ist jedoch die Längenalternanz ausgeprägter.

5 Bindungsrotation von π -Systemen

Längstes Fragment	4	6	8	10
Butadien	4,47 (4,02)			
Hexatrien	4,33 (3,89)	3,48 (3,12)		
Oktatetraen	4,04 (3,76)	3,35 (2,99)	(2,79 (2,49))	
Dekapentaen		3,34 (3,00)	2,73 (2,44)	2,39 (2,13)
Dodekahexaen		3,11 (2,90)	2,72 (2,44)	2,30 (2,05)

Tabelle 5.1: Vertikale ROKS-Singulett-Anregungsenergien der Polyene bei um 90° rotierten Einfachbindungen. In Klammern die Werte für den 0-0-Übergang. *Längstes Fragment* bezeichnet die Anzahl der C-Atome in der längeren Hälfte. Die Werte der planaren *all trans*-Polyene gleicher Länge sind fett gedruckt.

Längstes Fragment	4	6	8	10
Butadien	3,04 (2,49)			
Hexatrien	3,05 (2,42)	2,42 (1,95)		
Oktatetraen	3,02 (2,42)	2,35 (1,88)	1,97 (1,57)	
Dekapentaen		2,35 (1,88)	1,93 (1,55)	1,69 (1,35)
Dodekahexaen		2,55 (1,88)	1,81 (1,54)	1,52 (1,31)

Tabelle 5.2: Vertikale ROKS-Triplett-Anregungsenergien der Polyene bei um 90° rotierten Einfachbindungen. In Klammern die Werte für den 0-0-Übergang.

Doppelbindungsrotation führt auf ein symmetrisches, von den Enden her alternierendes Bindungsmuster wie bei den ungeradzahligem Polymethinen. Wie auch beim Singulett kehrt sich bei Rotation um eine Einfachbindung im längeren Fragment die Bindungsalternanz um. Man beobachtet im Gegensatz zum Singulett auch bei den mittleren Einfachbindungen von Butadien, Oktatetraen und Dodekahexaen, daß sich in einer der beiden Hälften die Bindungslängen ändern.

Tabelle B.4 zeigt die ROKS(BLYP)- und LSD(B3LYP)-Barrieren für den Triplett-Zustand. Die Ergebnisse sind praktisch identisch. Die Barrierenhöhe korreliert wieder mit der Bindungslänge der planaren Geometrie, die *kurzen* Bindungen haben Barrieren von etwa 80 kJmol^{-1} , die *langen* Bindungen von weniger als 30 kJmol^{-1} . Nicht in dieses Schema passen die mittleren Einfachbindungen von Oktatetraen und Dodekahexaen, die Barrieren von etwa 120 kJmol^{-1} aufweisen. Die grünen Symbole in Abbildung 5.14 geben wieder die ROKS-Barrieren in Abhängigkeit von der Bindungslänge an.

Die ROKS-Energiedifferenzen zwischen Grund- und angeregtem Zustand bei um 90° rotierten Einfachbindungen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Man findet wieder eine Abhängigkeit von der Kettenlänge des längeren Fragments.

5.2.5 Zusammenfassung

Bei Rotation um Einfachbindungen bleibt der elektronische Grundzustand geschlossenschalig, und die Rotationsbarrieren sind niedrig. Das konjugierte π -System wird dabei unterbrochen

und in zwei Teile geteilt. Die ROKS-Anregungsenergie für Singulett und Triplett liegt nahe am Wert für das entsprechende Polyen mit der gleichen Kettenlänge wie das längere Fragment. Dementsprechend gleicht sich auch das Bindungsmuster im längeren Fragment an das des entsprechenden Polyens an.

Doppelbindungsrotation führt hingegen zu einem diradikalischen Grundzustand, der durch *spin restricted*-Methoden nicht mit einer einzigen Elektronenkonfiguration beschrieben werden kann. Es handelt sich um eine homolytische Bindungsspaltung, und die Barrieren sind relativ hoch. Die Energie dieses Singulett-Zustandes fällt näherungsweise mit der Triplett-Energie zusammen.

Die HOMO-LUMO-Singulettanregung bleibt bei CIS und ROKS entlang der Reaktionskoordinate zwitterionisch, die zugehörige Potentialkurve verläuft flach und in etwa parallel zur Triplett-Kurve. Der angeregte Zustand bleibt offenschalig, und die delokalisierten SOMOs entsprechen den Grenzorbitalen des geschlossenschaligen, diabatischen Grundzustands. Der Zustand kann auch durch die lokalisierten Orbitale A , B dargestellt werden als $|A\bar{A}\rangle - |B\bar{B}\rangle$. Die ROKS-Energien liegen dabei zu dicht am Triplett.

Bei CASSCF wird dieser Zustand nahe 90° geschlossenschalig und dipolar, das System entscheidet sich in gewisser Weise für eine von beiden mesomeren Grenzformeln. Betrachtet man die lokalisierten SOMOs des adiabatischen Grundzustands, so wird das Elektron im Orbital des längeren Fragments bei der Anregung auf das Orbital des kürzeren Fragments übertragen. Es handelt sich also um einen Charge-Transfer-Prozeß des Typs $|A\bar{B}\rangle \rightarrow |A\bar{A}\rangle$.

5 Bindungsrotation von π -Systemen

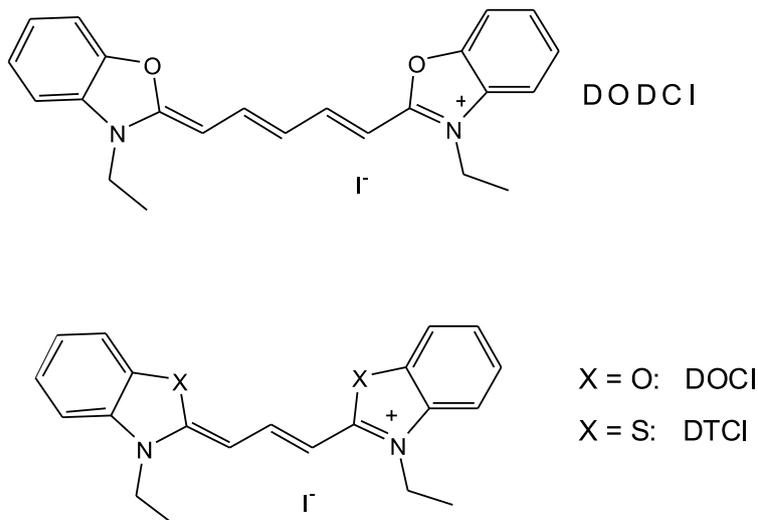


Abbildung 5.15: Einige experimentell untersuchte Cyanine [127, 136]

5.3 Cyanine

Die Photoisomerisierung der Cyanine ist speziell für die Fluoreszenzlöschung dieser wichtigen Farbstoffklasse relevant. Experimentelle [127, 135, 136, 128, 129, 130, 132, 134, 137, 131, 133] und theoretische Studien [139, 136, 140, 143, 137, 144, 141, 135, 142, 138, 145] konzentrieren sich speziell auf Systeme mit aromatischen Endgruppen, die vor allem als Laserfarbstoffe und als Label in der Fluoreszenzmikroskopie von Interesse sind.

Die folgende Untersuchung beschränkt sich jedoch auf die isolierten Polymethin-Grundgerüste der Kettenlänge 5 (Trimethin) bis 11 (Nonamethin), die in den meisten theoretischen Studien als Modellsysteme fungieren.

5.3.1 Zur Photochemie der Cyanine

Elektronische Zustände

Der Grundzustand der Cyanine wird im planaren Fall durch die mesomeren Grenzformeln in Abbildung 5.16a beschrieben. Die Doppelbindungen in der einen Formel entsprechen den Einfachbindungen in der anderen.

Bindungsrotation im Grundzustand separiert das Molekül in ein Fragment mit geradzahligem und in eines mit ungeradzahligem Kettenlänge. Dabei verschwindet der Doppelbindungscharakter der rotierten Bindung, und damit auch die Mesomerie. Das geradzahlige Fragment trägt dann die positive Ladung und entspricht einem protonierten Imin wie in Kapitel 4.5 besprochen. Das ungeradzahlige Fragment entspricht hingegen einem Polyen-Amin. Abbildung 5.16b zeigt die Valenzstrichformel dieses geschlossenschaligen dipolaren Zustands. Die

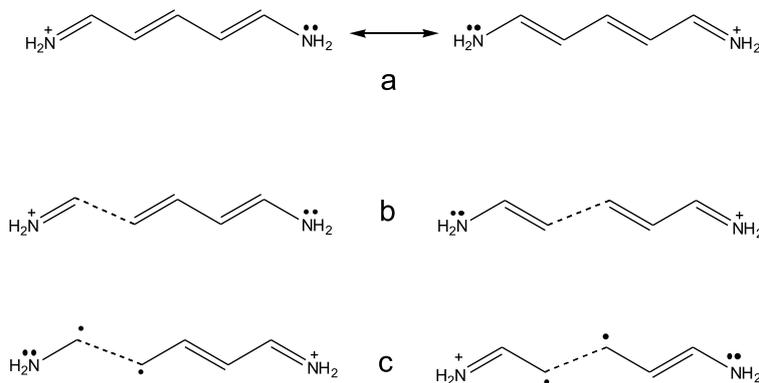


Abbildung 5.16: Strukturformeln des Pentamethin-Cyanins. (a) Mesomere Grenzformeln für die planare Grundzustandsgeometrie. (b) Rotation der (2,3)- und der (3,4)-Bindung im Grundzustand. (c) Rotation der (2,3)- und der (3,4)-Bindung im diradikalischen Fall.

Rotationsbarriere kommt aufgrund des verkürzten konjugierten Systems und der Ladungslokalisierung zustande, und nicht wie bei den Polyenen durch homolytische Spaltung einer π -Bindung.

Behandelt man die rotierte Bindung hingegen als homolytisch gesplante Doppelbindung, so entspricht das geradzahlige Fragment einem neutralen Polymethinaminradikal und das ungeradzahlige Fragment einem Enamin-Radikalkation (vgl. Tabelle B.12 im Anhang). Das Diradikal (Abbildung 5.16c) besitzt die umgekehrte Polarität des geschlossenschaligen Zustands, hat also Charge-Transfer-Charakter. In jeder Hälfte befindet sich ein SOMO. Diese Situation charakterisiert bei 90° sowohl den ersten angeregten Singulett- als auch den Triplett-Zustand, und man erwartet, daß die beiden Zustände dann energetisch zusammenfallen.

Alternativ ist auch ein angeregter Zustand denkbar, in dem die SOMOs nicht lokalisieren, sondern auf beiden Hälften des Moleküls verteilt sind. Im Gegensatz zu den beiden bisher beschriebenen Zuständen wäre dieser Zustand weitgehend unpolar. Der angeregte Singulett-Zustand bei geringen Auslenkungen wird auf diese Weise charakterisiert.

Modelle zur Bindungsrotation

In Abbildung 5.17 sind zwei verschiedene Energieprofile zur Bindungsrotation skizziert. Abbildung 5.17a zeigt das von Rullière [127] für die Isomerisierungskinetik von DODCI (3,3'-Diethyl-oxa-dicarbocyanin-Iodid, Abbildung 5.15) vorgeschlagene Modell. Der geschlossenschalige Grundzustand wird in der Nähe von 90° polar und weist eine Barriere von etwa 60 kJmol^{-1} auf. Der angeregte Zustand ist bei geringen Auslenkungen delokalisiert, und die Energie steigt mit Zunahme der Torsion um etwa 20 kJmol^{-1} an. Ab einem bestimmten Winkel tritt die beschriebene Lokalisierung der SOMOs ein, die Energie sinkt wieder ab und erreicht ein Minimum bei 90° . Von diesem Punkt aus kann eine Deaktivierung zum Grundzustand

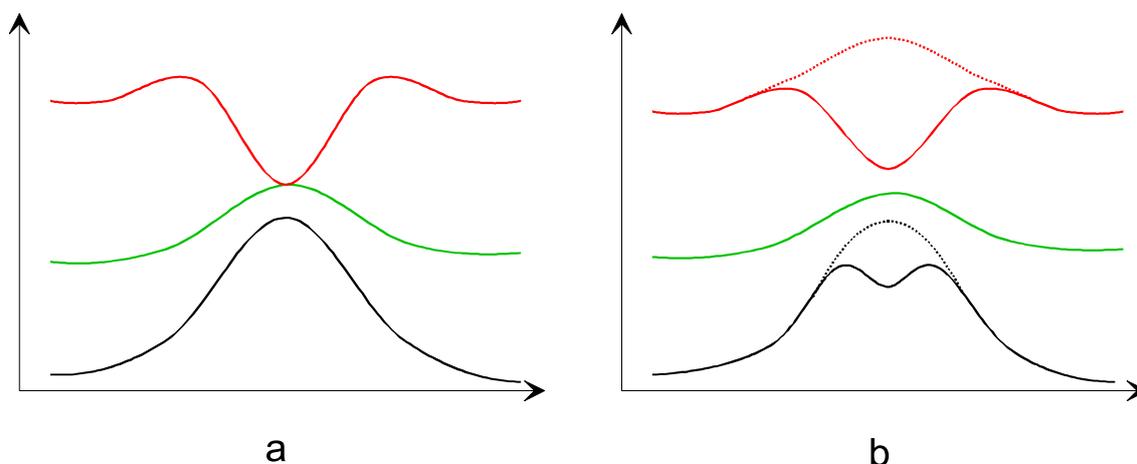


Abbildung 5.17: Schematische Energieprofile für die Bindungsrotation der Cyanine (Zur Skizze vgl. [136]). (a) Schema von Rullière [127]: Grund- und Triplett-Zustand besitzen bei 90° ein Maximum. Die Energie des angeregten Singulett-Zustands steigt zunächst an, fällt mit steigender Ladungslokalisierung wieder ab und erreicht ein Minimum. (b) Modell von Diez [138], basierend auf PPP-Ergebnissen: Der angeregte und der Grundzustand besitzen bei 90° jeweils ein Minimum, das durch eine polare Umgebung stabilisiert wird. In unpolarer Umgebung können stattdessen auch Maxima vorliegen (gestrichelte Linie).

stattfinden. In [142] wurde gezeigt, daß im Bereich von 90° auch eine konische Durchschneidung der S_1 -Fläche mit dem Grundzustand stattfindet, was einen möglichen Mechanismus hierfür liefert.

Ein alternatives Modell wurde von Dietz [138] formuliert, das entsprechende Energieprofil ist in Abbildung 5.17b gezeigt. Hier weist der angeregte Zustand PPP-Rechnungen zufolge ein deutliches Maximum auf (gestrichelte rote Linie). In polaren Lösungsmitteln werden jedoch polare Zustände stabilisiert, was bei 90° den diradikalischen, ionischen Zustand energetisch begünstigt und zu einem Minimum der Potentialkurve führt (durchgezogene rote Linie). Unter diesen Bedingungen wird jedoch auch der polare Grundzustand stabilisiert, und die zugehörige Kurve hat bei 90° ebenfalls ein Minimum.

Die beiden Modelle (durchgezogene Linien) sagen unterschiedliche Kinetiken für die Isomerisierung voraus. In 5.17a sollte der Zerfall vom S_1 -Minimum bei 90° in den *cis* oder *trans*-Grundzustand in einem Schritt verlaufen. Nach 5.17b erwartet man hingegen in polaren Lösungsmitteln jedoch eine Reaktion in zwei Schritten, da der Grundzustand hier bei 90° ebenfalls ein lokales Minimum und somit eine endliche Lebensdauer hat. Außerdem müsste die Kinetik stark vom Lösungsmittel abhängig sein.

Die experimentellen Kinetiken für 3,3'-diethyl-oxa- und -thia-carbocyaniniodid (DOCI und DTCl) sind für stark polare (Methanol) und für weitgehend unpolare Lösungsmittel (Chlorbenzol, Toluol, Chloroform) quasi identisch und sprechen daher stark für einen Mechanismus

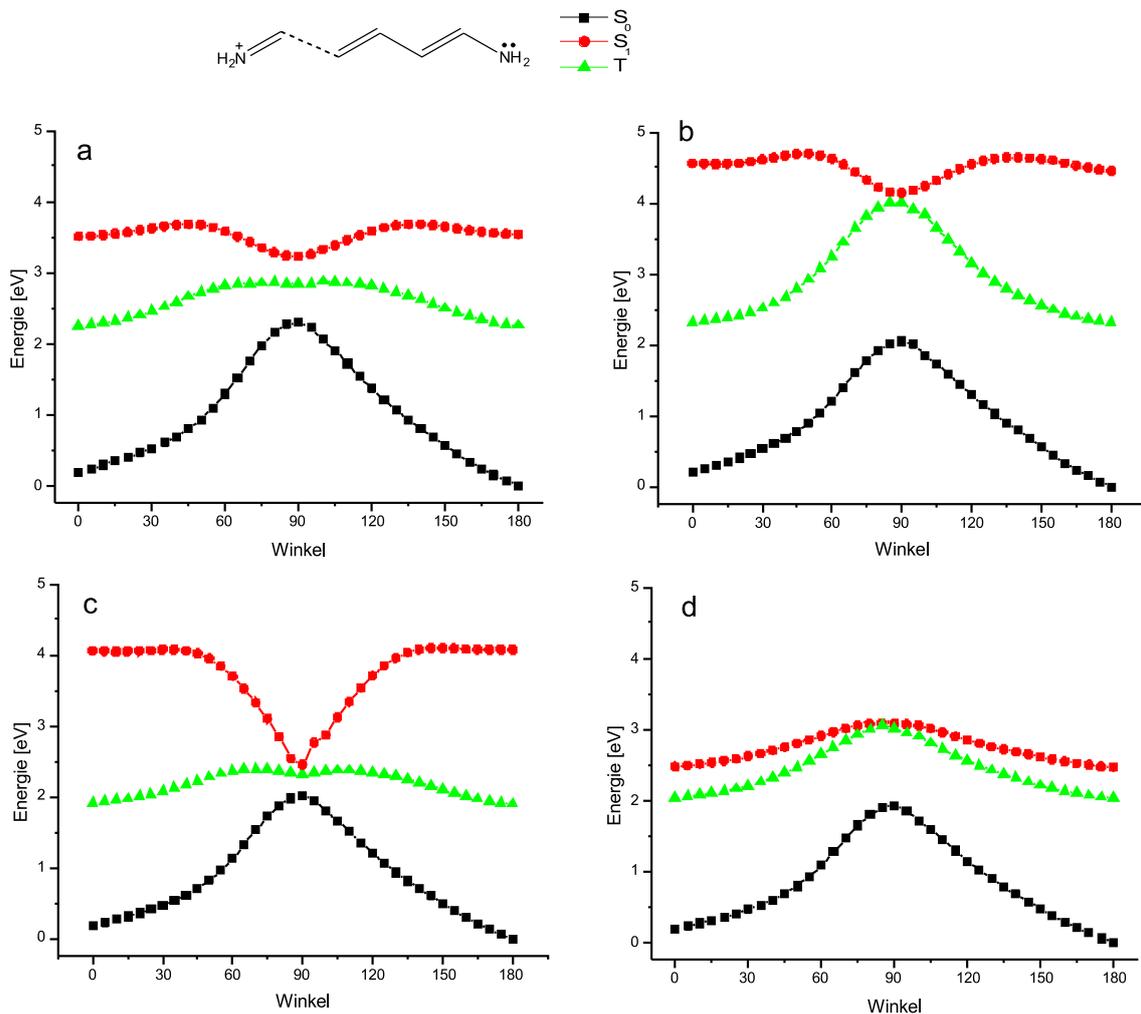


Abbildung 5.18: Energieprofile für die Rotation der (2,3)-Bindung beim Pentamethin. (a) (8,7)-CASSCF, (b) CIS, (c) TDDFT, B3LYP und (d) CPMD/ROKS, BLYP.

im Sinne von Abbildung 5.17a [136]. Es wurde jedoch eine starke Abhängigkeit von der Viskosität des Lösungsmittels festgestellt [128, 132, 131].

5.3.2 Energieprofile für Pentamethin

Die Abbildungen 5.18 und 5.19 zeigen die Energieprofile für die (2,3)- und (3,4)-Bindungsrotation des Pentamethincyanins. Alle Punkte wurden für die optimierte Geometrien des angeregten Zustandes berechnet.

Die Grundzustandsenergieprofile für die optimierten S_1 -Geometrien (schwarze Symbole in Abbildung 5.18 und 5.19) sind bei allen verwendeten Methoden qualitativ identisch. Für die (2,3)-Bindung liegt die CASSCF-Barriere bei 2,30 eV, die anderen Methoden liefern Werte zwischen 1,9 und 2,0 eV. Die Barrieren für die (3,4)-Bindung sind niedriger und liegen

5 Bindungsrotation von π -Systemen

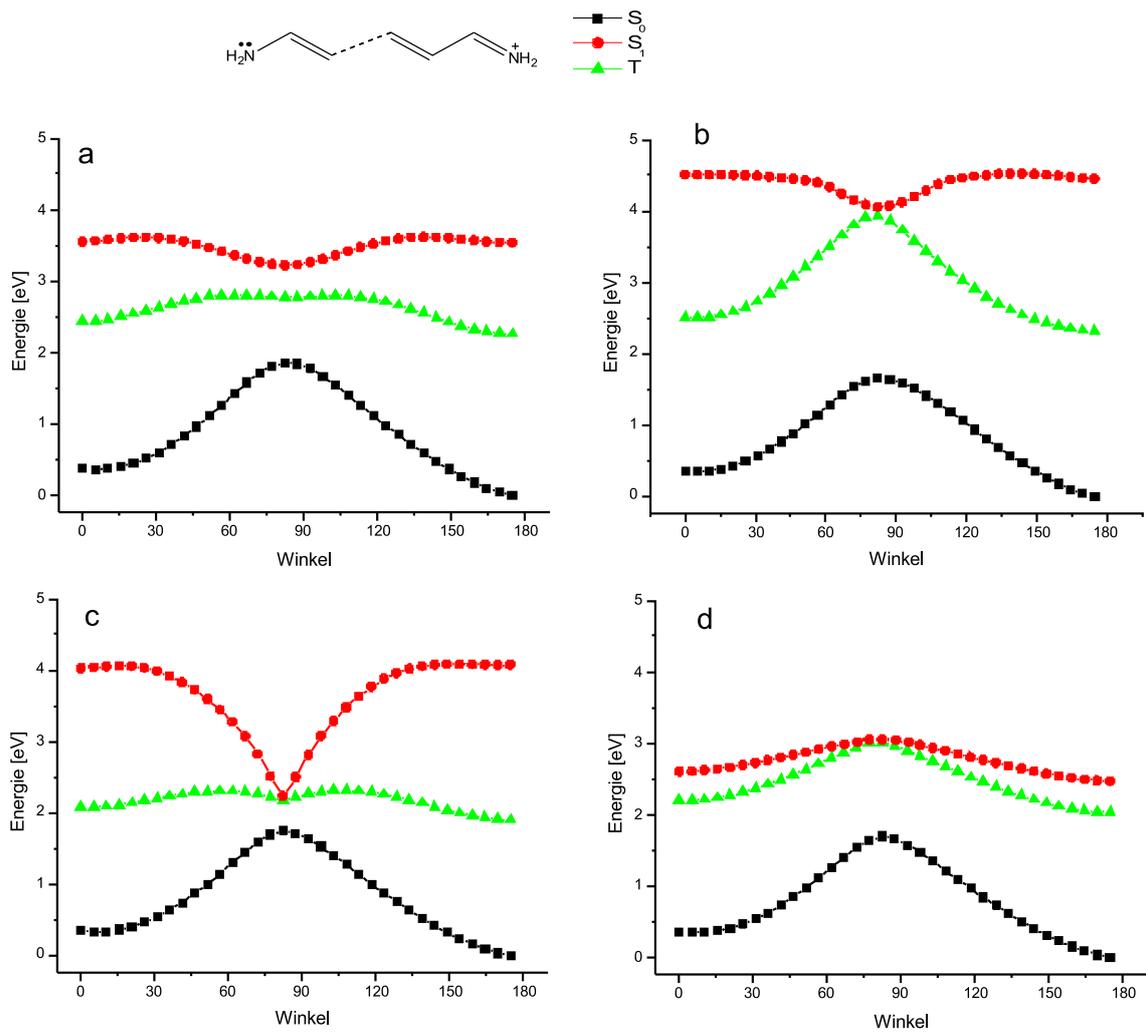


Abbildung 5.19: Energieprofile für die Rotation der (3,4)-Bindung beim Pentamethin. (a) (8,7)-CASSCF, (b) CIS, (c) TDDFT, B3LYP und (d) CPMD/ROKS, BLYP.

zwischen 1,6 und 1,8 eV, ein denkbarer Grund ist die bessere Delokalisierung der positiven Ladung.

CIS und CASSCF

Die CIS- und (8,7)-CASSCF-Kurven für den angeregten Singulett-Zustand zeigen das erwartete Bild mit einem flachen Minimum bei 90° .

Im Fall der (2,3)-Rotation bei relaxierter S_1 -Geometrie liegt das Minimum 0,31 eV (CAS, CIS: 0,32 eV) tiefer als die *all trans*-Referenz liegt. Die Energiedifferenz zwischen der *all trans*-Geometrie und dem *trans*-seitigem Maximum ist gering und liegt bei 0,19 eV, die Differenz zwischen *cis*-Geometrie und *cis*-seitiger Barriere beträgt 0,14 eV.

Für die (3,4)-Bindung sind die Kurven qualitativ ähnlich, allerdings sind die Barrieren an den Flanken des Minimums praktisch nicht mehr vorhanden. Bei (8,7)-CASSCF liegt die Energie des Minimums 0,32 eV, für CIS 0,38 eV unterhalb der Energie der *all trans*-Geometrie.

Die CASSCF-Wellenfunktion besteht für den ersten angeregten Singulett-Zustand im Wesentlichen aus der HOMO-LUMO-Anregung. Der Zustand ist bei 90° diradikalisch, wobei in jedem Fragment ein Orbital lokalisiert ist.

Die Triplett-Zustände unterscheiden sich für CIS und CASSCF deutlich. Im CIS-Fall liegt ein klares Maximum vor, das energetisch 1,67 eV beziehungsweise 1,61 eV oberhalb der *all trans*-Energie liegt und energetisch mit dem angeregten Singulett-Zustand zusammenfällt.

Mit CASSCF hingegen verläuft der Triplett-Zustand nahe 90° flach und bleibt energetisch etwa 0,4 eV unterhalb des Singulett. Die Barrieren für den Triplett-Zustand betragen 0,58 eV beziehungsweise 0,52 eV.

TDDFT

Da der Grundzustand bei 90° geschlossenschalig ist, erwartet man, daß TDDFT anwendbar ist. Die TDDFT-Kurven (Abbildung 5.18c und 5.19c) unterscheiden sich jedoch beträchtlich von CIS und CASSCF. Sie weisen bei 90° ein sehr tiefes Minimum von 1,62 eV (2,3) beziehungsweise 1,91 eV (3,4) auf. Barrieren sind praktisch nicht vorhanden.

Die Triplett-Kurven ähneln dem CASSCF-Fall und weisen bei 90° ein schwach ausgeprägtes lokales Minimum auf, das energetisch mit dem Minimum der angeregten Singulett-Kurve zusammenfällt.

ROKS

Die ROKS-Kurven (Abbildung 5.18d und 5.19d) unterscheiden sich von den vorhergehenden. Während die Kurven a bis c in den Abbildungen 5.18 und 5.19 qualitativ das Rullière-Bild wiedergeben, entsprechen die ROKS-Kurven eher der gestrichelten Linie in Abbildung 5.17b. Hier liegt bei 90° ein Maximum von 0,55 eV für die (2,3)-Bindung beziehungsweise 0,58 eV für die (3,4)-Bindung vor.

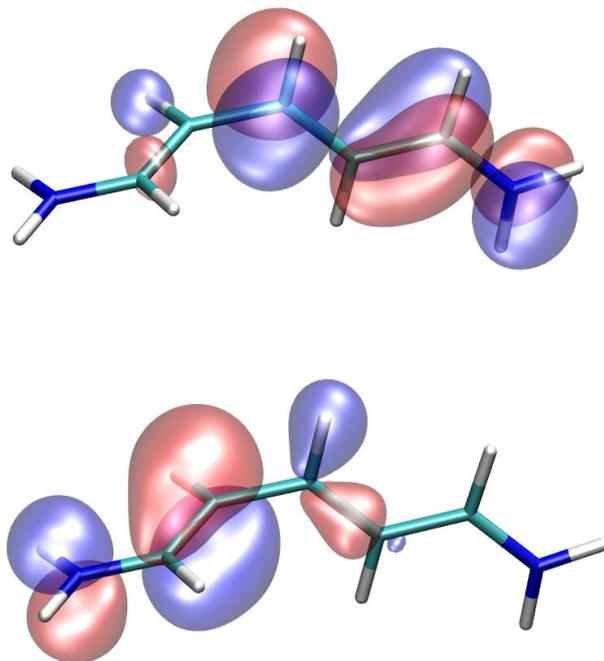


Abbildung 5.20: ROKS-SOMOs für die Bindungsrotation im angeregten Singulett-Zustand.

Der Zustand bei 90° wird jedoch qualitativ korrekt beschrieben. Die ROKS-SOMOs (Abbildung 5.20) entsprechen den CIS- und CASSCF-Orbitalen, und die Energie des Singulett-Zustandes fällt auf die des Triplett ab. Diese Befunde legen den Schluß nahe, daß bei ROKS die Beschreibung der HOMO-LUMO-Anregung für das planare System nicht korrekt ist. Wie bereits in Kapitel 4 gesehen, liegt bei ROKS der Singulett-Zustand zu nahe am Triplett. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung, die für den Hartree-Fock-Fall $2K_{12}$ beträgt⁴, hat mit ROKS im planaren Fall nur etwa ein Drittel des CIS- oder TDDFT-Wertes.

Daraus lässt sich folgern, daß ROKS in Verbindung mit dem BLYP-Funktional den Austauschterm K_{12} nicht richtig wiedergibt. Für Punkte auf der Potentialfläche, an denen K_{12} betragsmäßig groß ist, würde ROKS dann eine zu niedrige Energie liefern. An Punkten mit sehr kleinem K_{12} , wie beispielsweise den 90° -Geometrien der Cyanine, würde man jedoch die korrekte Energie erhalten.

Somit liegt der Fehler der ROKS-Kurve in der zu kleinen Singulett-Triplett-Aufspaltung, woraus für Punkte auf der Potentialfläche, an denen K_{12} betragsmäßig groß ist, zu niedrige ROKS-Energien resultieren.

⁴1 und 2 stehen für das HOMO und das LUMO, vgl. Gleichungen (3.17) und (3.19)

Zusammenfassung

Für den Grundzustand stimmen die Ergebnisse aller verwendeten Methoden (HF/CIS, CAS-SCF, B3LYP/TDDFT und BLYP/ROKS) überein. Die Barrieren liegen in jedem Fall zwischen 1,8 und 2,0 eV. Auch berühren sich in allen Plots die Kurven für den angeregten Singulett- und den Triplett-Zustand⁵. Gewisse Unterschiede bestehen im Verlauf der Triplett-Kurve, hier zeigt CIS die höchste Barriere von etwa 1,7 eV, ROKS ist niedriger mit 1,0 eV und TDDFT liegt bei nur 0,5 eV und besitzt sogar ein lokales Minimum bei 90°.

5.3.3 Grundzustand

Energiebarrieren

Theoretische [145, 139] Untersuchungen zur thermischen *cis-trans*-Isomerisierung von verschiedenen Cyaninen sagen Barrieren im Bereich von etwa 100 kJmol⁻¹ voraus, was etwa der Hälfte der Polyen-Barrieren entspricht. Die Barrieren für die *trans-cis*-Isomerisierung sind um 5 bis 20 kJmol⁻¹ höher⁶. Ein Anion nahe der positiven Ladung senkt die Aktivierungsenergien erheblich ab [145]. Experimentelle Aktivierungsenergien liegen bei etwa 60 kJmol⁻¹ [127, 133]. Die in dieser Arbeit berechneten Energiebarrieren für den Grundzustand sind in Tabelle B.5 im Anhang angegeben. Da der Grundzustand geschlossenschalig ist, sind die Ergebnisse für die *spin restricted*- und *unrestricted*-Rechnungen identisch.

Sie liegen für die DFT-Methoden im Bereich von etwa 110 bis 140 kJmol⁻¹, also deutlich unterhalb der Werte für die Polyene. Beim Hepta- und Nonamethincyanin sind deutliche Alternanzen der Barrierenhöhe feststellbar. Falls das kürzere Fragment geradzahlig ist und damit die positive Ladung trägt, sind die Barrieren höher und liegen mit BLYP und B3LYP zwischen 130 und 140 kJmol⁻¹. Es handelt sich dabei speziell um die Rotation der (2,3)- und die (4,5)-Bindung, wo Fragmente der Kettenlänge 2 beziehungsweise 4 entstehen. Ansonsten liegen die Barrieren bei etwa 110 bis 120 kJmol⁻¹. Mit Hartree-Fock sind die Barrieren niedriger und alternieren stärker.

Insgesamt ist die Barrierenhöhe somit abhängig von der Länge des Fragments mit der positiven Ladung. Weiterhin steigen die Barrieren auch an, je länger das ungeradzahlige Enaminfragment ist. Abbildung 5.21a zeigt eine graphische Auftragung der beiden Effekte.

Es bietet sich auch wieder an, die Rotationsbarrieren gegen die Grundzustandsbindungsängen aufzutragen. Als Ergebnis erhält man in guter Näherung zwei parallel verschobene Geraden (Abbildung 5.21b, schwarze Symbole). Die zu kürzeren Bindungsängen verschobene Gerade kennzeichnet die Barrieren für die die (2,3)-Bindung. Bei den Cyaninen sind die Unterschiede bei den Bindungsängen weniger ausgeprägt als bei den Polyenen. Dementsprechend ist die Steigung der Geraden stärker negativ und liegt bei etwa $-5 \pm 0,5 \text{ MJmol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$.

⁵ausgenommen CASSCF, hier wurde die Triplett-Energie jedoch als ΔSCF bestimmt.

⁶Die in [145] angegebenen MNDO-Werte sind etwa halb so groß wie die *ab initio*-Ergebnisse und liegen im Bereich zwischen 50 und 80 kJmol⁻¹

5 Bindungsrotation von π -Systemen

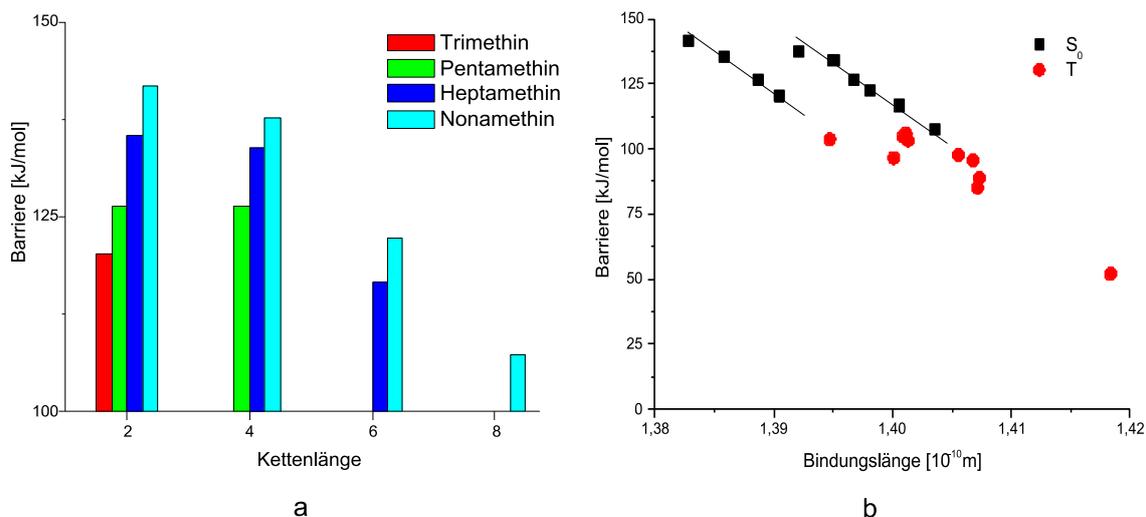


Abbildung 5.21: (a) Auftragung der Barriere gegen die Kettenlänge des positiv geladenen Fragments. (b) Abhängigkeit der Rotationsbarriere von der Bindungslänge des planaren Moleküls für den Grundzustand (schwarz) und den Triplett-Zustand (rot).

Geometrien

Im Hinblick auf das bisher gesagte erwartet man für das geradzahlige Fragment ein Bindungsmuster gemäß den protonierten Iminen. Das ungeradzahlige Fragment sollte hingegen eher den Polyenaminen (Tabelle B.12) entsprechen und am Stickstoff pyramidal sein.

Die Bindungslängen der Cyanine bei 90° sind im Anhang in den Tabellen B.18, B.19, B.21 und B.21 angegeben. Es zeigt sich, daß die Erwartung hinsichtlich des Bindungsmusters erfüllt ist. Die ungeradzahligen Fragmente besitzen in der Kohlenstoffkette klare Polyen-Alternanz. Für das Stickstoffatom beobachtet man jedoch nur bei den Ethylenamin-Fragmenten eine deutliche Pyramidalisierung, die ab dem Pentamethin auftritt und zum Nonamethin hin zunimmt (Spalte 3 : $n - 3$ in Tabelle B.22).

Die N-C-Bindungslänge ist für zweiatomige Fragmente am kürzesten, und ansonsten für geradzahlige Fragmente um $0,05 \text{ \AA}$ kürzer als bei ungeraden, was konsistent mit dem erwarteten Doppel- beziehungsweise Einfachbindungscharakter ist. Betrachtet man die rotierte Bindung selbst, so stellt man mit dem Verschwinden des Doppelbindungscharakters eine Zunahme der Bindungslänge um etwa $0,06 \text{ \AA}$ fest.

5.3.4 Angeregter Singulett-Zustand

Orbitale

Zunächst bietet es sich wieder an, die Grenzorbitale bei 90° zu untersuchen. Beim Pentamethin war das HOMO bei beiden Bindungen im ungeradzahligen Fragment lokalisiert, das

LUMO hingegen im geradzahligen. Dieses Ergebnis findet man mit BLYP für alle untersuchten Systeme⁷. Somit entspricht der Grundzustand dem polarisierten angeregten Zustand $|A\bar{A}\rangle$ der Polyene. Umgekehrt entspricht dann die HOMO-LUMO-Anregung der Cyanine dem diradikalischen Grundzustand $|A\bar{B}\rangle$ der Polyene.

Energien

Wie an den Potentialkurven für das Pentamethin gesehen, liefert ROKS anstelle des erwarteten Minimums bei 90° ein Maximum. Ursache hierfür ist die zu niedrige Energie für die planare Geometrie, während die 90° -Geometrie korrekt beschrieben wird.

Die Höhe der ROKS-Barriere nimmt mit zunehmender Kettenlänge zu, für das Trimethin beträgt sie 6 kJmol^{-1} . Für das Nonamethin liegen die Werte zwischen 70 und 100 kJmol^{-1} , wobei verglichen mit dem Grundzustand die umgekehrte Alternanz auftritt. Wie auch im Grundzustand sind hier die Energien niedriger, wenn das längere Fragment die positive Ladung trägt. Der Unterschied ist nur, daß hier die positive Ladung im ungeradzahligen Fragment lokalisiert ist.

Die CIS-Ergebnisse weisen die gleiche Alternanz auf, allerdings liegen hier für das Trimethin und das Pentamethin bei 90° Minima vor. Mit abnehmender Singulett-Triplett-Aufspaltung werden die Minima flacher, und die Energie der 90° -Geometrie relativ zum planaren Fall nimmt zu.

Nicht in dieses Bild passen die anomal hohen CIS-Barrieren für die (2,3)- und die (3,4)-Bindung des Heptamethins und Nonamethins, die energetisch in der Größenordnung der ROKS-Werte liegen. Es zeigt sich, daß hier nicht der lokalisierte *charge transfer*-Zustand berechnet wird, sondern ein Zustand mit delokalisierten SOMOs. Ein vergleichbares Ergebnis wurde in den semiempirischen CI-Studien von Rodriguez *et al.* [139] für die (2,3)- und die (3,4)-Bindung des Nonamethins DTDCI gefunden.

Geometrien

Der angeregte Zustand bei 90° läßt sich elektronisch als polares Diradikal aus einem Enamin-Radikalkationfragment und einem Polymethinaminradikal durch die Konfiguration $|A\bar{B}\rangle$ charakterisieren. Es bietet sich nun an, auch die Geometrien der Cyanine (Tabelle B.18, B.19, B.20 und B.21) mit denen der isolierten Fragmente (Tabelle B.12) zu vergleichen.

Tatsächlich findet man vor allem im ungeradzahligen Fragment Ähnlichkeiten zu den Enamin-Radikalkationen. In beiden Fällen ist die Stickstoff-Bindung sehr kurz, und die Bindungen im Mittelteil der Kette zeigen praktisch keine Alternanz. Das Stickstoffatom ist in beiden Fällen praktisch nicht pyramidalisiert. Die rotierte Bindung selbst besitzt ungefähr die gleiche Länge wie im 90° -Grundzustand, und ist etwa $0,06 \text{ \AA}$ länger als im planaren Fall.

⁷ Ebenso mit B3LYP. Mit HF sind die (2,3)- und die (3,4)-Bindung des Heptamethins und Nonamethins jedoch delokalisiert.

5.3.5 Triplett-Zustand

Bei ROKS liegt die Triplett-Barriere für das Trimethin bei etwa 50 kJmol^{-1} , die übrigen Werte sind mit 80 bis 100 kJmol^{-1} deutlich höher. Es ist keine nennenswerte Alternanz feststellbar. Die LSD-Ergebnisse sind praktisch mit ROKS identisch.

Wie aber bereits am Beispiel des Pentamethins ausgeführt, unterscheiden sich die CIS- und TDDFT-Kurven erheblich vom ROKS-Fall. CIS liefert hohe Barrieren zwischen 100 und 150 kJmol^{-1} , während TDDFT sehr niedrige Barrieren liefert.

Die Triplett-Bindungslängen der Cyanine sind ebenfalls in den Tabellen B.18, B.19, B.20 und B.21 im Anhang angegeben. Die Geometrien zeigen praktisch keine charakteristischen Alternanzen und sind in etwa dem Singulett-Fall vergleichbar.

5.3.6 Zusammenfassung

Bei den Cyaninen ist die elektronische Situation in gewisser Weise genau umgekehrt im Vergleich zur Doppelbindungsrotation der Polyene. Bindungsrotation auf 90° führt auf einen polaren, geschlossenschaligen Grundzustand $|A\bar{A}\rangle$, der mit dem *sudden polarisation*-Zustand der Polyene vergleichbar ist. Der angeregte Singulett-Zustand wird diradikalisch mit je einem SOMO in jeder Molekülhälfte ($|A\bar{B}\rangle$). Energetisch fällt er mit dem Triplett-Zustand zusammen.

Bei Verwendung der unsymmetrisch modifizierten Goedecker-Umrigar-Gleichungen behält der Zustand während der gesamten Rotation seinen delokalisierten HOMO-LUMO-Charakter, und die Orbitale lokalisieren im Bereich von 90° nicht. Mit antisymmetrischen Gleichungen gibt ROKS auch den Zustand bei 90° korrekt wieder. In beiden Fällen findet man jedoch bei 90° ein Maximum, da der Singulett-Zustand für die planaren Geometrien zu nahe am Triplett liegt.

5.4 Protonierte Imine

5.4.1 Allgemeines

Die Bindungsrotation der protonierten Imine gehört zu den am intensivsten untersuchten photochemischen Reaktionen [124, 126, 146]. Von speziellem Interesse ist die Isomerisierung der (11,12)-Bindung des Retinaliminium-Chromophors in Rhodopsin von *cis* nach *trans* [147, 148, 152, 150, 151], die den ersten Schritt des Sehprozesses darstellt, und die Isomerisierung der (13,14)-Bindung im Bakteriorhodopsin von *trans* nach *cis* [149, 153]. Diese Bindungen entsprechen der (5,6) und der (3,4)-Bindung im isolierten Undekamethin-Iminiumion.

Die protonierten Imine (Abb. 5.22a) vereinigen Eigenschaften sowohl der Polyene als auch der Cyanine. Somit stellt sich die Frage, nach welchem Mechanismus hier die Bindungsrotation abläuft. Am klarsten scheinen die Verhältnisse bei der Einfachbindungsrotation (Abb.

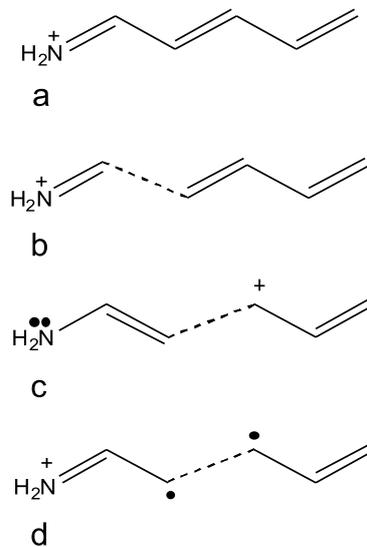


Abbildung 5.22: Bindungsrotation bei den protonierten Iminen. (a) planare Geometrie, (b) Einfachbindungsrotation (c) polare Doppelbindungsrotation und (d) diradikalische Doppelbindungsrotation

5.22b) zu sein. Hier wird das Molekül in zwei geradzahlige Fragmente unterteilt, die einem protonierten Imin und einem Polyen entsprechen. Man erwartet für den Grundzustand bei Bindungsrotation nahe dem Iminiumende höhere Barrieren als bei den Polyenen, da hier der partielle Doppelbindungscharakter höher ist, und die positive Ladung auf engerem Raum lokalisiert.

Doppelbindungsrotation kann nun wie bei den Cyaninen auf zwei geschlossenschalige Fragmente führen, ein Polyen-Amin und ein Polymethin-Kation (Abb. 5.22c). Alternativ können wie bei den Polyenen zwei Radikalfragmente entstehen, wobei das protonierte Iminopolymethinradikal die positive Ladung trägt (Abb. 5.22d). Man kann vermuten, daß im Grundzustand nahe dem Methylen-Ende der diradikalische und nahe dem Stickstoff-Ende der Cyanin-artige Mechanismus günstiger ist, da auf diese Weise die positive Ladung immer in der längeren Hälfte lokalisiert ist.

5.4.2 Grundzustand

Alle Energiebarrieren für die Grundzustands-Bindungsrotation sind in Tabelle B.9 angegeben, die CPMD (BLYP)-Bindungslängen und Pyramidalisierungswinkel in den Tabellen im Abschnitt B.2.4 des Anhangs.

Die Bindungsrotation einiger protonierter Imine im Grundzustand wurde vor kurzem von Tajkhorshid, Paizs und Suhai [150, 151] mit DFT- und CASSCF-Methoden untersucht.

Einfachbindungen

Im Grundzustand wird das Molekül in zwei geschlossenschalige, geradzahlige Fragmente unterteilt. Man findet für die Einfachbindungen Barrieren zwischen 50 und 120 kJmol⁻¹ (CPMD, BLYP). Die Ergebnisse für B3LYP sind geringfügig niedriger, die RHF-Ergebnisse etwa 30 kJmol⁻¹ niedriger. Die Höhe der Barrieren nimmt zum Iminium-Ende hin zu, was mit der abnehmenden Bindungslänge und dem zunehmendem Doppelbindungscharakter für das planare Molekül einhergeht.

Abbildung 5.24 zeigt die Barrierenhöhe in Abhängigkeit von der Bindungslänge, die offenen schwarzen Symbole kennzeichnen die Grundzustands-Einfachbindungsbarrieren. Es ist wieder ein im Wesentlichen linearer Zusammenhang festzustellen. Die Steigung der Geraden beträgt etwa $-4 \pm 0,5$ MJmol⁻¹Å⁻¹. Sie verläuft damit deutlich steiler als bei den Polyen-Einfachbindungen. Der Wert liegt etwa zwischen den Werten für die Polyen-Doppelbindungen und die Cyanin-Bindungen.

Die Einfachbindungslänge liegt bei der planaren Geometrie zwischen 1,39 Å in der Nähe des Iminium-Endes und 1,43 Å in der Nähe des Methylen-Endes. Bei der Rotation nimmt sie auf etwa 1,47 Å zu. In den beiden Fragmenten gleicht sich das Bindungsmuster wieder an die Situation des isolierten Polyens oder protonierten Imins an.

Die erhaltenen Geometrien und Barrieren stimmen gut mit den Ergebnissen der Studien [150, 151] überein. Dort wurde auch festgestellt, daß die Acidität der protonierten Imine bei Einfachbindungsrotation ansteigt, was mit dem Bild der stärkeren Lokalisierung der positiven Ladung im Einklang steht.

Doppelbindungen

Vergleicht man in Tabelle B.8 die LSD-Ergebnisse mit den *spin restricted*-Rechnungen, so stellt man für die Doppelbindungen in der Iminium-Hälfte sehr ähnliche Werte fest⁸. Zum Methylen-Ende hin nimmt die Begünstigung des offenschaligen, diradikalischen Zustands zu. Mit dem BLYP-Funktional ist für alle Doppelbindungen nach der Kettenmitte die offenschalige Lösung günstiger, für das Undekamethin wären das beispielsweise die Bindungen (7,8), (9,10) und (11,12), wobei die Barriere in dieser Richtung zunimmt. Mit dem B3LYP-Funktional erhält man für die innerste dieser Bindungen noch die geschlossenschalige Lösung [150].

Abbildung 5.23 zeigt die BLYP-Grundzustandsorbitale für die Rotation um die (3,4)- und die (7,8)-Doppelbindung des Nonamethins. Im (7,8)-Fall sind die BLYP-Orbitale für den geschlossenschaligen, diabatischen Grundzustand wie bei den Polyenen delokalisiert. Der adiabatische, diradikalische Grundzustand liegt hier 20 kJmol⁻¹ tiefer in der Energie. Im Gegensatz dazu sind die Orbitale bei der (3,4)-Bindung lokalisiert, wie im Fall der Cyanine. Bei der *spin*

⁸LSD liefert ebenfalls die geschlossenschalige Lösung

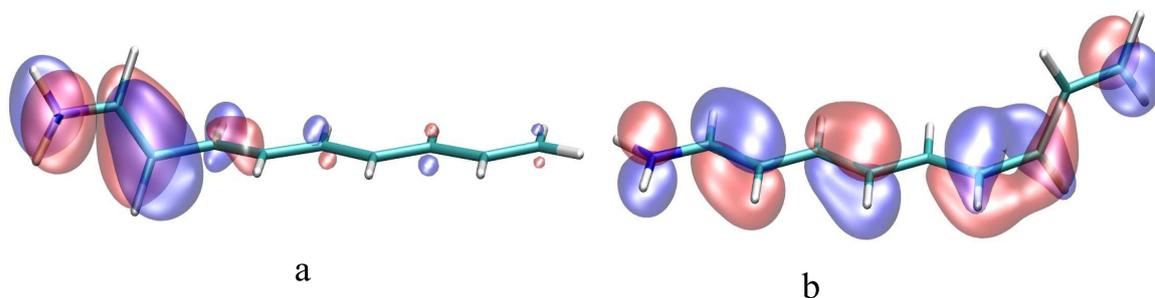


Abbildung 5.23: Höchste besetzte Orbitale für den geschlossenschaligen Grundzustand. (a) (3,4)-Bindung des Nonamethins, adiabatischer Grundzustand: Ethylenamin- und Heptamethin-Fragment. (a) (7,8)-Bindung, diabatischer Grundzustand. Die adiabatische Lösung ist diradikalisch.

restricted-Rechnung ist das doppelt besetzte HOMO im Wesentlichen auf der formal ungeladenen Enamingruppe lokalisiert. Die positive Ladung befindet sich in der Heptamethinhälfte, was eine Umkehr der Polarität bedeutet.

Allgemein besitzen bei den lokalisierten Lösungen die Enamingruppen formal die umgekehrte Bindungsalternanz verglichen mit den planaren Systemen (Abb. 5.22c). Dementsprechend gleichen sich bei den Grundzustandsgeometrien die im planaren Fall kaum alternierenden Bindungen bei 90° an das Polyen-Amin-Bindungsmuster an. In [150] wurde für das Undekamethin zusätzlich festgestellt, daß bei polarer Doppelbindungsrotation die Acidität abnimmt, was durch die Polaritätsumkehr erklärt werden kann.

Insgesamt findet man eine Zunahme der Barrierenhöhe vom Iminium-Ende zum Methylen-Ende, entsprechend der zunehmenden Bindungsalternanz und der abnehmenden Bindungslänge der Doppelbindungen (Abbildung 5.24, gefüllte schwarze Symbole⁹). Nahe dem Methylen-Ende sind die Werte für den adiabatischen Grundzustand mit den Polyenergebnissen vergleichbar, die Werte für den geschlossenschaligen Grundzustand sind jedoch deutlich niedriger als bei den Polyenen. Nahe dem Iminium-Ende liegen die Barrieren für die länger-kettigen Systeme zwischen 120 und 150 kJmol^{-1} und nehmen mit zunehmender Kettenlänge ab.

Die B3LYP-Barrieren ähneln im Wesentlichen den BLYP-Werten, größere Abweichungen findet man lediglich bei den diabatischen Zuständen.

5.4.3 Singulett-Anregung

Die Energiebarrieren für die Bindungsrotation im angeregten Singulett-Zustand sind in Tabelle B.9 angegeben, die ROKS-Bindungslängen und Pyramidalisierungswinkel in den Tabellen im Abschnitt B.2.4 des Anhangs.

⁹ Die Werte für die Methylengruppen und für die benachbarten Doppelbindungen streuen am stärksten.

5 Bindungsrotation von π -Systemen

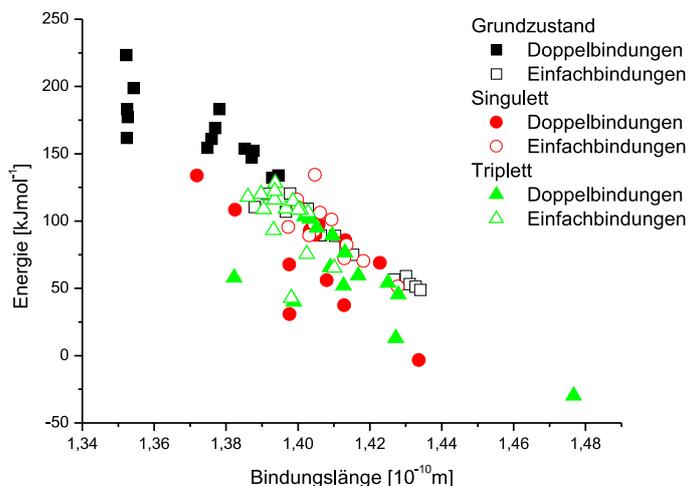


Abbildung 5.24: Auftragung der Energiedifferenz zwischen planarer und 90°-Geometrie gegen die Bindungslänge.

Orbitale

Zunächst werden wieder die Grenzorbitale bei 90° betrachtet, die Ergebnisse für den geschlossenschaligen Grundzustand sind in Tabelle B.8 zusammengefasst. Wie in Abbildung 5.23 gezeigt, finden sich bei der Doppelbindungsrotation sowohl lokalisierte Orbitale als auch delokalisierte. Nahe dem Methylen-Ende sind HOMO und LUMO für den geschlossenschaligen Grundzustand delokalisiert wie bei den Polyenen. Zum Iminium-Ende hin findet man eine Lokalisierung des HOMOs im Stickstoff-Fragment (Polyen-Amin), während das LUMO im Kohlenstoff-Fragment lokalisiert ist.

Bei der Einfachbindungsrotation ist es umgekehrt, hier befindet sich das HOMO im Kohlenstoff- und das LUMO im Stickstoff-Fragment. Einzige Ausnahme ist im Fall der Grundzustandsgeometrien die (10,11)-Einfachbindung des Undekamethins, hier befinden sich beide Grenzorbitale im Stickstoff-Fragment. Für die ROKS-Geometrien findet man dies auch bei der (8,9)-Einfachbindung des Nonamethins.

Die Hartree-Fock-Orbitale weichen in manchen Fällen von den BLYP-Orbitalen ab: Bei der Doppelbindungsrotation neigen sie stärker zur Lokalisierung. Bei der Einfachbindungsrotation nahe dem Iminium-Ende befinden sich bei den länger-kettigen Systemen beide HF-Grenzorbitale in der Polyen-Hälfte.

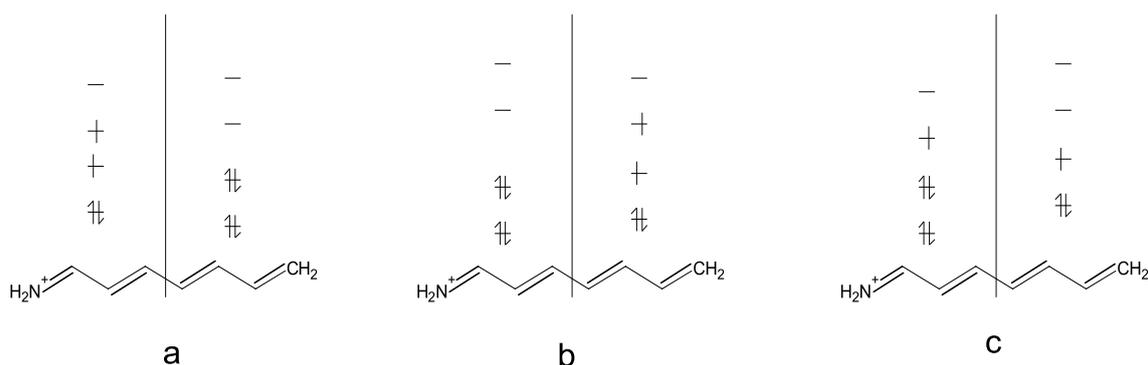


Abbildung 5.25: Einfachbindungsrotation der protonierten Imine im angeregten Zustand: (a) HOMO und LUMO beide im Iminium-Fragment. (b) HOMO und LUMO beide im Polyen-Fragment. (c) HOMO im Polyen- und LUMO im Iminium-Fragment: Charge-Transfer-Übergang.

Einfachbindungen

Bei den Einfachbindungsrotationen kann man zunächst eine polyen-analoge Situation mit beiden SOMOs im länger-kettigen Fragment vermuten. Das System entspricht dann einem Dimer aus einem angeregten Polyen und dem protonierten Imin im Grundzustand oder umgekehrt (Abbildung 5.25a, 5.25b).

Betrachtet man jedoch die Grenzorbitale für den Grundzustand, so liegt für die meisten Einfachbindungen die diradikalische Charge-Transfer-Lösung näher, bei der die SOMOs lokalisiert sind. Wie auch bei den Cyaninen liegt dann ein System aus zwei Dublett-Radikalfragmenten vor, die zu einem Singulett-Diradikal koppeln (5.25c).

Polyenartige Lösung: Wie erwartet, findet man mit allen verwendeten Methoden die polyenartige Lösung nur für die (8,9)-Bindung des Nona- und die (10,11)-Bindung des Undekamethins (Vinylgruppenrotation). Die Grenzorbitale liegen hier beide in der Iminium-Hälfte, die auch die positive Ladung trägt. Abbildung 5.26a zeigt die ROKS-SOMOs im Fall des Nonamethins, die im Wesentlichen mit denen des isolierten Heptamethin-Iminiums identisch sind.

Die zugehörigen ROKS-, CIS- und CASSCF-Energieprofile sind in Abbildung 5.26b-d geplottet. ROKS liefert ein Maximum von 82 kJmol^{-1} , CIS von 73 kJmol^{-1} und CASSCF von 95 kJmol^{-1} . Charakteristisch ist wieder die zu niedrige Singulett-Triplett-Aufspaltung der ROKS-Kurven.

Charge-Transfer-Lösung: Wie die Grundzustands-Grenzorbitale andeuten, führt die Einfachbindungsrotation in der Regel auf die diradikalische Charge-Transfer-Lösung. Hier ist die positive Ladung im Polyen-Fragment lokalisiert.

5 Bindungsrotation von π -Systemen

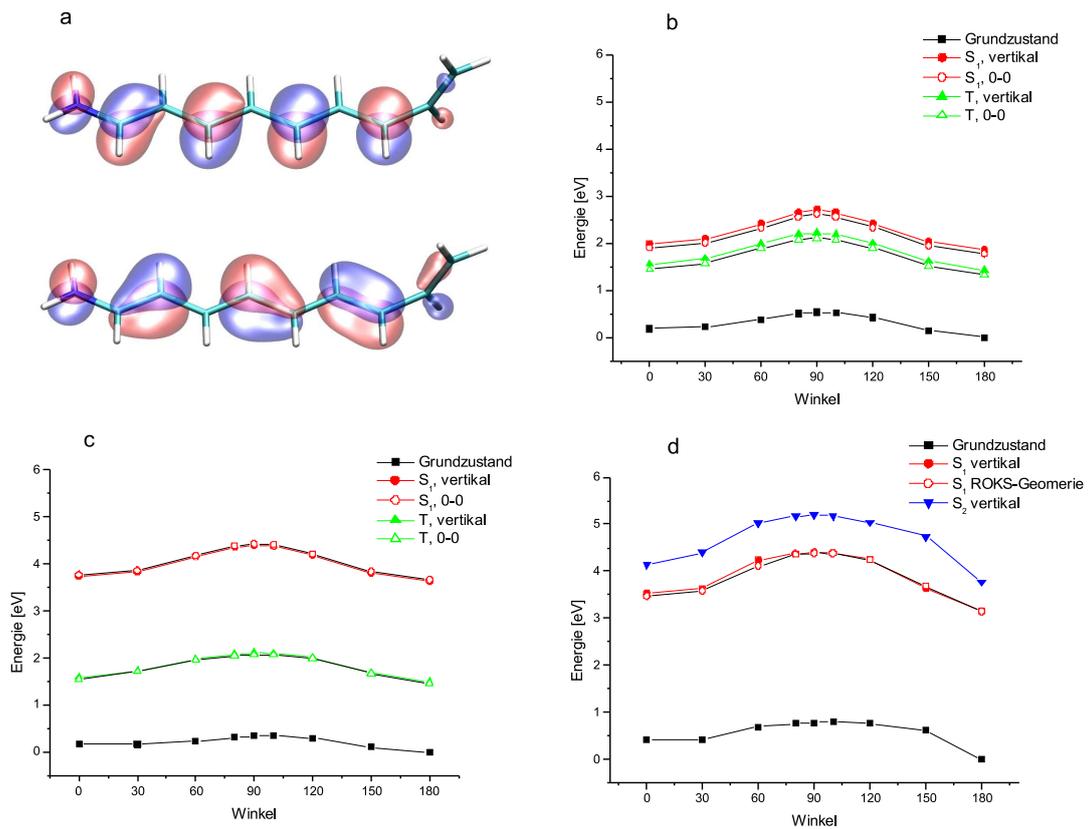


Abbildung 5.26: Rotation der (8,9)-Bindung des Nonamethins. (a) ROKS-SOMOs. (b) ROKS-Energieprofile (CPMD, BLYP, 70 Rydberg). (c) CIS-Energieprofile (Gaussian 98, 6-31**). (d) (10,10)-CASSCF-Energieprofile (Gaussian 98, 6-31**). Es wurden jeweils die mit ROKS optimierten Geometrien verwendet.

Die zugehörigen mesomeren Grenzformeln legen speziell für die Rotation der (2,3)-Bindungen einen erheblichen sp^3 -Charakter für das Stickstoff-Atom nahe. In Tabelle B.28 im Anhang sind die Stickstoff-Pyramidalisierungswinkel angegeben, es ergibt sich für diese Fälle tatsächlich eine deutliche Pyramidalisierung.

Abbildung 5.27a zeigt die ROKS-Orbitale für die (4,5)-Bindung des Nonamethins als charakteristisches Beispiel, die zugehörigen Energieprofile sind in Abbildung 5.27b-d geplottet. Die Barriere beträgt mit ROKS 91 kJmol^{-1} . Mit CIS und CASSCF verlaufen die Kurven flacher und weisen wie auch bei den Cyaninen für die ROKS- S_1 -Geometrie bei 90° lokale Minima auf.

Im Gegensatz zu den Cyaninen fallen angeregter Singulett- und Triplett-Zustand jedoch nicht zusammen. Grund hierfür ist, daß der Triplett-Zustand nicht HOMO-LUMO-, sondern im Wesentlichen HOMO-LUMO+1-Charakter hat. Der Triplett-Zustand entspricht dann der in Abbildung 5.25a skizzierten Kombination aus einem Polyen-Diradikal und dem protonierten Imin im Grundzustand.

Barrieren: Die ROKS-Energiebarrieren liegen alle im Bereich von 70 bis 110 kJmol^{-1} , unabhängig von der Art des Zustandes. Mit CIS und CASSCF liegen die Werte im Allgemeinen niedriger. CIS und CASSCF liefern bei Charge-Transfer-Zuständen schwach ausgeprägte lokale Minima, bei ROKS zeigt sich lediglich eine Abnahme der Singulett-Triplett-Aufspaltung. Die offenen roten Symbole in Abbildung 5.24 geben die ROKS-Barrierrhöhe in Abhängigkeit von der Bindungslänge an. Sie liegen in etwa auf einer Linie mit den Grundzustandswerten, streuen jedoch stärker.

Doppelbindungen

Auch für die Doppelbindungsrotation gibt es zwei Möglichkeiten, eine cyaninartige, diradikalische Charge-Transfer-Lösung und eine polyenartige, zwitterionische Lösung. Welche von beiden bevorzugt ist, hängt von der Position der Bindung ab.

Bindungen in der Iminium-Hälfte: Bei Doppelbindungsrotation in der Iminium-Hälfte sind die Grenzorbitale lokalisiert, und der Grundzustand ist geschlossenschalig. Dementsprechend ist hier wieder ein diradikalischer Charge-Transfer-Zustand wie bei den Cyaninen zu erwarten. Im Gegensatz zum Charge-Transfer-Zustand, der bei der Einfachbindungsrotation der protonierten Imine gefunden wurde, befindet sich hier das HOMO im Iminium- und das LUMO im Polyenfragment. Abbildung 5.28a zeigt die ROKS-SOMOs bei Rotation der (3,4)-Bindung des Nonamethins.

Es ist an dieser Stelle anzumerken, daß die hier vorliegende, diradikalische Konfiguration mit dem adiabatischen (LSD-) Grundzustand bei der Doppelbindungsrotation in der Methylen-Hälfte identisch ist, und auch mit dem Grundzustand bei den Polyenen. Der zu diesen Grenz-

5 Bindungsrotation von π -Systemen

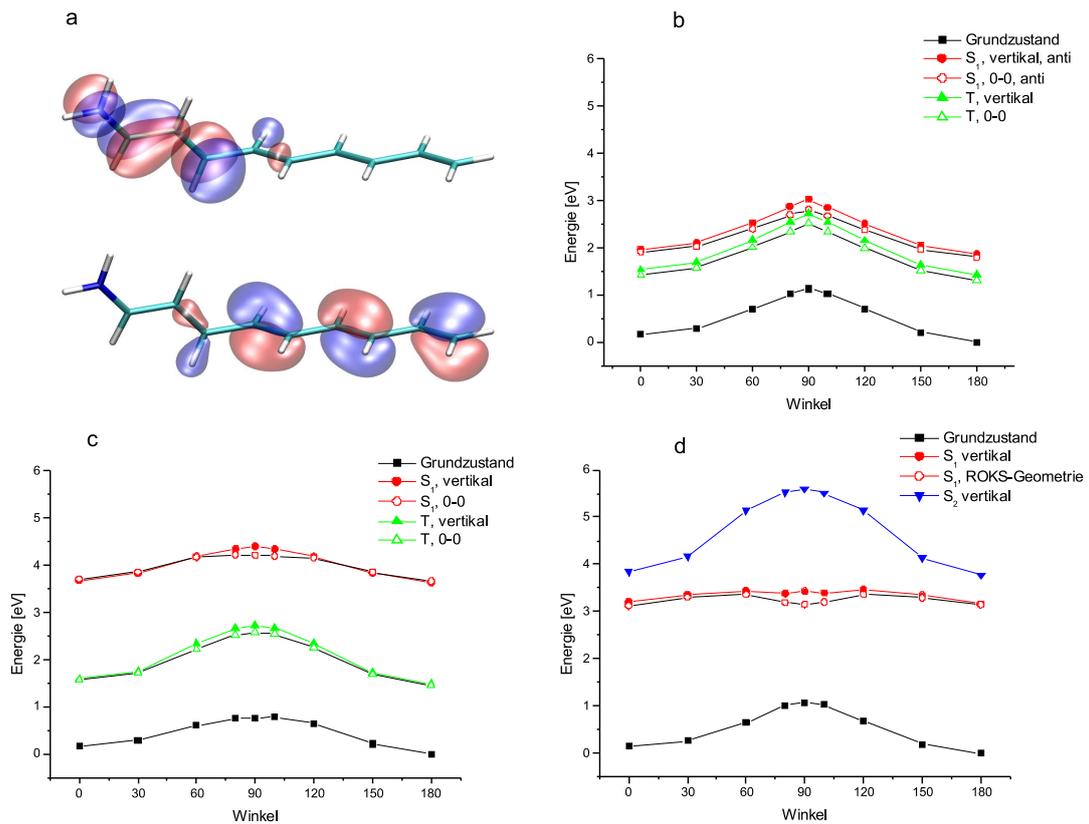


Abbildung 5.27: Rotation der (4,5)-Bindung des Nonamethins. (a) ROKS-SOMOs. (b) ROKS-Energieprofile (CPMD, BLYP, 70 Rydberg). (c) CIS-Energieprofile (Gaussian 98, 6-31**). (d) (10,10)-CASSCF-Energieprofile (Gaussian 98, 6-31**). Es wurden jeweils die mit ROKS optimierten Geometrien verwendet.

orbitalen gehörende angeregte Zustand ist geschlossenschalig und lokalisiert (*sudden polarisation*). Bei den Bindungen in der Iminium-Hälfte der protonierten Imine liegen genau umgekehrte Verhältnisse vor. Hier sind Grund- und angeregter Zustand vertauscht, der Grundzustand ist geschlossenschalig und polar, die HOMO-LUMO-Anregung ist offenschalig und diradikalisch.

Betrachtet man die gesamte Kette, so nimmt die Energie des offenschaligen Zustands vom Methylen-Ende zum Iminium-Ende hin zu, und die Energie des geschlossenschaligen, lokalisierten Zustands ab. Man kann daher vermuten, daß bei Doppelbindungen nahe der Kettenmitte der offenschalige und der geschlossenschalige lokalisierte Zustand ähnliche Energien haben, und daß sich die Potentialflächen der beiden Zustände in diesen Bereichen konisch durchschneiden.

Exemplarisch soll die (3,4)-Bindung des Nonamethins betrachtet werden. Abbildung 5.28 zeigt die ROKS, CIS- und CASSCF- Energieprofile. ROKS ähnelt qualitativ bis auf die zu kleine Singulett-Triplett-Aufspaltung dem CIS-Profil, die Barrieren betragen 90 beziehungsweise 63 kJmol^{-1} .

Im Gegensatz hierzu zeigt die CASSCF-Kurve zunächst bei etwa 30° und 150° vermiedene Kreuzungen mit dem S_2 -Zustand, die mit der Orbitallokalisierung einhergehen. Sie besitzt bei 90° ein 97 kJmol^{-1} tiefes Minimum, das nur 10 kJmol^{-1} oberhalb des Grundzustandsmaximums liegt. Der Grundzustand ist dabei im Wesentlichen offenschalig und der angeregte Zustand geschlossenschalig, während es bei CIS und ROKS umgekehrt ist. Humphrey *et al.* erhielten in ihrer CASSCF-Studie für die (3,4)-Bindung eines substituierten Undekamethins ein ähnliches Ergebnis [153].

Bindungen in der Methylen-Hälfte: Betrachtet man wieder die Grenzorbitale im Grundzustand, so erwartet man mit ROKS für die Doppelbindungen vom Methylenende an bis zur Mitte eine delokalisierte Lösung. Andererseits ist für die gleichen Bindungen der tatsächliche Grundzustand bei 90° diradikalisch, so daß ROKS auch auf diesen Zustand konvergieren kann. Der zugehörige angeregte Zustand wäre dann geschlossenschalig und polar (*sudden polarisation*).

Mit den unsymmetrisch modifizierten Goedecker-Umrigar-SCF-Gleichungen findet man für alle betrachteten Bindungen polyenartige, delokalisierte Lösungen, wie in Abbildung 5.29a für die (7,8)-Bindung des Nonamethins exemplarisch gezeigt. Diese Lösung entspricht der HOMO-LUMO-Anregung bezogen auf den geschlossenschaligen Grundzustand. Zur näheren Interpretation bietet es sich an, den offenschaligen Teil der Fock-Matrix zu betrachten (vgl. Abbildung 2.4). Interpretiert man die Diagonalelemente als Orbitalenergien, so sind die beiden SOMOs bei 90° quasi entartet ($\theta_{aa} = 0,546$, $\theta_{bb} = 0,551$), und die Außerdiagonalelemente werden relativ groß ($\theta_{ab,ba} = 0,056$). Die zugehörige Potentialkurve in Abbildung 5.30a zeigt den von den Polyenen her bekannten Verlauf mit einer Barriere von 93 kJmol^{-1} .

Die antisymmetrisch modifizierten Goedecker-Umrigar-Gleichungen liefern hingegen bei Tor-

5 Bindungsrotation von π -Systemen

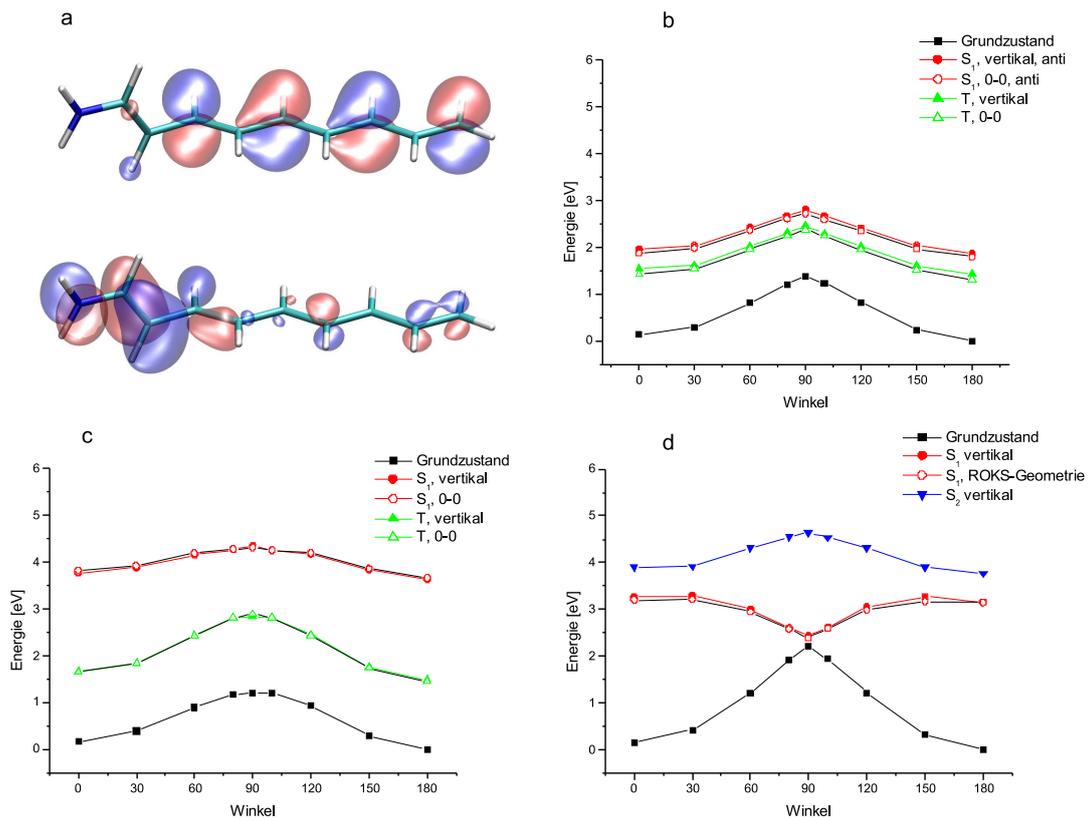


Abbildung 5.28: Rotation der (3,4)-Bindung des Nonamethins. (a) ROKS-SOMOs. (b) ROKS-Energieprofile (CPMD, BLYP, 70 Rydberg). (c) CIS-Energieprofile (Gaussian 98, 6-31**). (d) (10,10)-CASSCF-Energieprofile (Gaussian 98, 6-31**). Es wurden jeweils die mit ROKS optimierten Geometrien verwendet.

sionswinkeln über 30° zunehmend stärker lokalisierte Lösungen und konvergieren bei 90° auf den diradikalischen Grundzustand, dessen Energie im Wesentlichen mit der des LSD-Grundzustands und des Triplett-Zustands identisch ist. Die Außerdiagonalelemente $\theta_{ab,ba}$ erreichen ein Maximum bei 60° ($\pm 0,016$) und werden bei 90° sehr klein ($< \pm 0,0001$).

Abbildung 5.29b zeigt die lokalisierten ROKS-SOMOs bei Rotation der (7,8)-Bindung, das zugehörige Energieprofil ist ebenfalls in Abbildung 5.30a geplottet. Bei Winkeln bis 30° sind beide ROKS-Ergebnisse identisch. Danach geht die mit den antisymmetrischen SCF-Gleichungen erhaltene Lösung diabatisch in den Grundzustand über, wobei die SOMOs immer stärker lokalisieren. Die entsprechende Potentialkurve verläuft flach.

Die Abbildungen 5.30b und 5.30c zeigen die CIS- und CASSCF-Energieprofile. Die CIS-Kurve entspricht am ehesten den Cyanin-Ergebnissen. Der angeregte Singulett-Zustand besitzt hier bei 60° eine Barriere von 44 kJmol^{-1} und fällt dann bei 90° auf die Triplett-Energie. Das zugehörige Minimum liegt 2 kJmol^{-1} unterhalb der *all trans*-Energie und fällt mit dem Triplett zusammen. Die CAS-Kurve ähnelt qualitativ der CIS-Kurve, verläuft jedoch deutlich flacher.¹⁰

Analyse der Konfigurationen zeigt jedoch, daß bei CIS und CAS die Zustände relativ zueinander vertauscht sind. Bei CIS liegt eine Cyanin-analoge Situation vor. Der Grundzustand ist geschlossenschalig und polar, der angeregte Zustand ist dagegen diradikalisch und besitzt die gleiche Energie wie das Triplett. CASSCF liefert hingegen wie bei den Polyenen einen diradikalischen Grundzustand und einen geschlossenschaligen, polarisierten angeregten Zustand.

Barrieren: Die ROKS-Barrieren für die lokalisierte Lösung nehmen bei den längerkettigen Systemen vom Iminium-Ende zum Methylen-Ende hin ab. Von der Kettenmitte zur Methylen-Gruppe geht der ROKS-Zustand bei 90° diabatisch in den Grundzustand über, und die zugehörigen Potentialkurven verlaufen flach. Im Fall der Methylenrotation des Tri- und Pentamethins findet man ausgeprägte Minima.

Bei den delokalisierten Lösungen, die nur für die Doppelbindungen in der Methylen-Hälfte erhalten wurden, nimmt die Barriere ebenfalls nach innen hin ab, so daß insgesamt für den angeregten Zustand die Barrieren in der Kettenmitte am kleinsten sind. Speziell sind das die Werte für die (3,4)-Bindung des Heptamethins mit 37 kJmol^{-1} und die in Bezug auf die Rhodopsin-Isomerisierung relevante (5,6)-Bindung des Undekamethins mit 66 kJmol^{-1} . Alle anderen Ergebnisse liegen zwischen 90 und 110 kJmol^{-1} . Abbildung 5.24 zeigt die Auftragung der Barriere gegen die Bindungslänge.

Die CIS-Werte unterliegen für die längerkettigen Systeme dem gleichen Trend, allerdings liegen hier in der Kettenmitte ausgeprägte Minima vor. CASSCF liefert zum Iminiumende hin niedriger werdende Energien, wobei sich die energetische Reihenfolge von lokalisiertem offen- und geschlossenschaligen Zustand umkehrt. Die TDDFT-Resultate passen zu keinen

¹⁰Man beachte auch die angedeutete vermiedene Kreuzung mit dem S_2 -Zustand bei 60° .

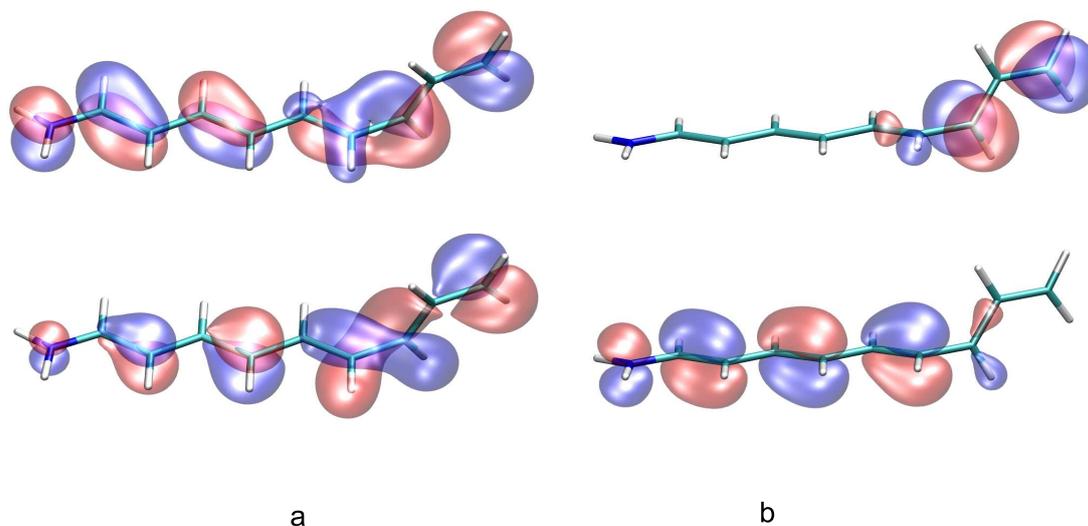


Abbildung 5.29: ROKS-SOMOs für die (7,8)-Bindungsrotation des Nonamethins. (a) Mit den unsymmetrisch modifizierten SCF-Gleichungen erhält man einen delokalisierten Zustand. (b) Die antisymmetrisch modifizierten SCF-Gleichungen liefern den lokalisierten, diradikalischen Grundzustand.

der bisher genannten, meistens findet man hier wie bei den *charge transfer*-Zuständen der Cyanine und bei der Doppelbindungsrotation der Polyene tiefe Minima.

5.4.4 Triplett-Zustand

Einfachbindungen

Auch für das Triplett gibt es prinzipiell zwei verschiedene Lösungen, ein Dimer aus einem Triplett-Diradikal (polyenartiger Fall) und einem Singulett, und das Dimer aus zwei Doublets, die zu einem Triplett koppeln (cyaninartiger Fall). Tatsächlich findet man bei der Einfachbindungsrotation im Allgemeinen die polyenartige Lösung, bei der beide SOMOs auf dem längerkettigen Fragment lokalisiert sind. Dabei handelt es sich meistens um den HOMO-LUMO+1-Übergang. Die Bindungslängen des längerkettigen Fragments gleichen sich an die Triplett-Geometrie des zugehörigen Polyens oder protonierten Imins an.

Ausnahmen sind die mittlere Einfachbindung des Tri- und des Heptamethins, hier findet man mit ROKS (BLYP) und LSD (BLYP, B3LYP) eine Lösung, bei der ein SOMO lokalisiert und das andere delokalisiert ist. Die Energiebarrieren sind in Tabelle B.10 im Anhang angegeben. ROKS (BLYP) und LSD (BLYP) liefern qualitativ gleiche und auch quantitativ sehr ähnliche Ergebnisse. Die BLYP-Werte liegen meist im Bereich von 100 bis 115 kJmol^{-1} , sind aber bei den längerkettigen Systemen nahe der Methylengruppe niedriger. Die mittleren Einfachbindungen des Hepta- und Undekamethins haben anormal hohe Barrieren, die des Trimethins besitzt eine anormal niedrige.

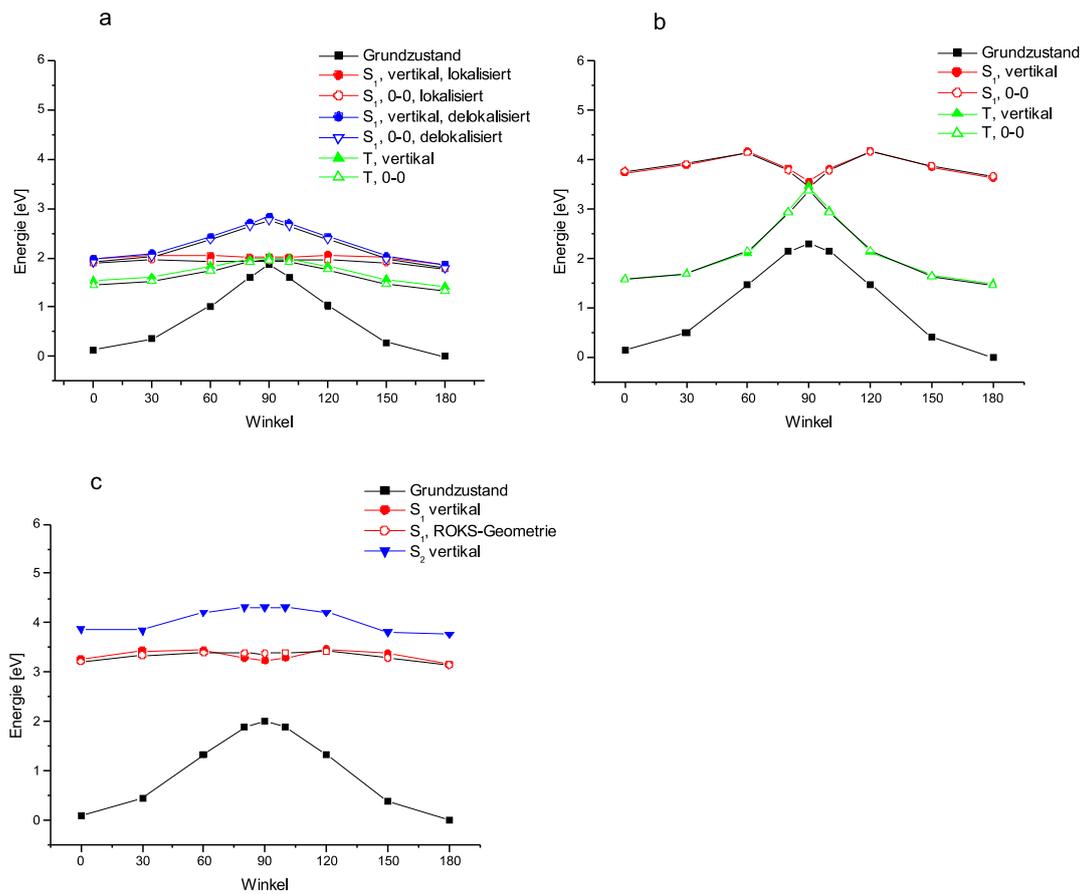


Abbildung 5.30: (a) ROKS-Energieprofile (CPMD, BLYP, 70 Rydberg). Für den angeregten Singulett-Zustand sind die lokalisierte Lösung (rot) und die polyenartige Lösung (blau) geplottet. Die lokalisierte Lösung geht diabatisch in den offenschaligen Grundzustand über. (b) CIS-Energieprofile (Gaussian 98, 6-31**). (c) (10,10)-CASSCF-Energieprofile (Gaussian 98, 6-31**). Es wurden jeweils die mit ROKS optimierten Geometrien verwendet.

Doppelbindungen

Für die Doppelbindungsrotation in der Iminium-Hälfte ließe sich zunächst eine dem Singulett analoge diradikalische Lösung erwarten. Man findet allerdings stattdessen sowohl mit ROKS als auch mit LSD und CIS einen Charge-Transfer-Zustand, bei dem beide SOMOs auf dem Kohlenstoff-Fragment lokalisiert sind. Das System besteht somit aus einem kurzkettingen Enaminfragment im Grundzustand und einem längerkettigen ungeradzahligen Polymethinkationfragment im Triplett-Zustand. Ausgehend von den Grundzustandsorbitalen lässt sich der Zustand als HOMO-1-LUMO-Anregung charakterisieren. Die Barrieren für diesen Zustand betragen etwa 100 kJmol^{-1} .

In der Methylen-Hälfte ist der Triplett-Zustand bei 90° hingegen diradikalisch und fällt mit dem Grundzustand (BLYP) beziehungsweise mit dem angeregten Singulett-Zustand (CIS) zusammen. Die zugehörigen Potentialkurven verlaufen relativ flach und besitzen Barrieren zwischen 40 und 70 kJmol^{-1} .

5.4.5 Zusammenfassung

Einfachbindungsrotation bei den protonierten Iminen führt auf einen geschlossenschaligen Grundzustand. ROKS liefert im Allgemeinen einen zugehörigen angeregten Singulett-Zustand mit Charge-Transfer-Charakter. Lediglich bei der Vinyl-Einfachbindung befinden sich beide SOMOs im Iminium-Fragment. Im Triplett-Fall sind hingegen stets beide SOMOs im längerkettigen Fragment lokalisiert.

Doppelbindungsrotation in der Iminium-Hälfte liefert einen geschlossenschaligen, polaren Grundzustand des Typs $|A\bar{A}\rangle$. Die zugehörige HOMO-LUMO-Singulett-Anregung ist mit ROKS diradikalisch und entspricht dem offenschaligen Grundzustand $|A\bar{B}\rangle$ bei der Polyen-Doppelbindungsrotation. Es liegen somit die gleichen Verhältnisse wie bei den Cyaninen vor. Für den Triplett-Zustand ist jedoch die Anregung vom HOMO-1 ins LUMO günstiger. Beide SOMOs befinden sich dann im längerkettigen Fragment.

In der Methylen-Hälfte ist dagegen der Grundzustand diradikalisch. Mit ROKS lassen sich zwei verschiedene offenschalige Singulett-Lösungen erzeugen, zum einen der Grundzustand, zum anderen einen delokalisierten angeregten Zustand $|\pi_1\bar{\pi}_2\rangle$, wie er auch mit CIS erhalten wird, und der dem zwitterionischen V-Zustand beim Ethylen entspricht. CASSCF liefert hingegen einen lokalisierten, geschlossenschaligen angeregten Zustand analog zum Grundzustand bei Bindungsrotation in der Iminium-Hälfte.

5.5 Zusammenfassung

Die Einfachbindungsrotation im Grundzustand separiert das π -System in zwei geschlossenschalige Fragmente. Bei den Polyenen lassen sich der angeregte Singulett- und Triplett-Zustand als HOMO-LUMO-Anregung des längerkettigen Fragments verstehen. Bei den proto-

nierten Iminen gilt dies nur für den Triplett-Zustand, der angeregte Singulett-Zustand besitzt hingegen für die meisten Bindungen Charge-Transfer-Charakter. Anormal verhalten sich lediglich die mittleren Einfachbindungen der Polyene. Die ROKS-Ergebnisse stimmen dabei qualitativ mit den Ergebnissen der anderen Methoden überein, allerdings liegt die Singulett-Energie zu nah am Triplett.

Tabelle 5.3 faßt die Ergebnisse für die Doppelbindungsrotationen und für die Bindungsrotation bei den Cyaninen zusammen. Bei den Polyenen bleibt der angeregte Zustand mit ROKS während der Rotation delokalisiert, und kann als zwitterionisch charakterisiert werden. CIS liefert das gleiche Ergebnis, während CASSCF auf einen lokalisierten, geschlossenschaligen Zustand führt (*sudden polarisation*).

Für die Cyanine lokalisieren die Grenzorbitale bei 90° . Der Grundzustand ist dann geschlossenschalig, wobei die positive Ladung im geradzahligen Fragment lokalisiert. Der angeregte Zustand wird diradikalisch mit umgekehrter Polarität und einer Energie nahe am Triplett. ROKS gibt diesen Zustand während der Rotation qualitativ korrekt wieder. Aufgrund der zu niedrigen Singulett-Triplett-Aufspaltung wird jedoch die Energie der planaren Geometrien stark unterschätzt, so daß die resultierende Potentialkurve verfälscht wird.

Bei den protonierten Iminen hängt das Ergebnis stark von der Position der Doppelbindung in der Kette ab. Nahe dem Iminium-Ende entsprechen die Zustände denen der Cyanine. Der Grundzustand ist geschlossenschalig und lokalisiert, der angeregte Zustand diradikalisch mit Charge-Transfer-Charakter. Die (11,12)-Bindung des Rhodopsin-Chromophors und die (13,14)-Bindung des Bakteriorhodopsin-Chromophors sind Beispiele für einen solchen Fall. Die Doppelbindungsrotation nahe dem Methylen-Ende verläuft hingegen analog zu den Polyenen. Der Grundzustand ist diradikalisch, der angeregte Zustand in CASSCF geschlossenschalig und polar. Mit ROKS lokalisieren die Orbitale des angeregten Zustands während der Bindungsrotation zunehmend, was einem diabatischen Übergang in den Grundzustand entspricht.

5 Bindungsrotation von π -Systemen

	planar	90-Geometrie ^o	
Polyene			
S_0	$ \pi_1\bar{\pi}_1\rangle$	$ A\bar{B}\rangle$	
S_1	$ \pi_1\bar{\pi}_2\rangle$	$ \pi_1\bar{\pi}_2\rangle = A\bar{A}\rangle - B\bar{B}\rangle^a$	
T	$ \pi_1\pi_2\rangle$	$ \pi_1\pi_2\rangle = AB\rangle$	
Cyanine			
S_0	$ \pi_1\bar{\pi}_1\rangle$	$ A\bar{A}\rangle$	
S_1	$ \pi_1\bar{\pi}_2\rangle$	$ A\bar{B}\rangle$	
T	$ \pi_1\pi_2\rangle$	$ AB\rangle$	
protonierte Imine			
S_0	$ \pi_1\bar{\pi}_1\rangle$	$ A\bar{B}\rangle^b$	(C-Hälfte)
		$ A\bar{A}\rangle$	(N-Hälfte)
S_1	$ \pi_1\bar{\pi}_2\rangle$	$ A\bar{A}\rangle^c$ bzw. $ \pi_1\bar{\pi}_2\rangle^d$	(C-Hälfte)
		$ A\bar{B}\rangle$	(N-Hälfte)

^aBei CASSCF auch $|A\bar{A}\rangle$.

^b90°-Ergebnis mit ROKS und LSD.

^cCASSCF-Ergebnis, durch *restricted* KS nicht zugänglich.

^dCIS- und ROKS-Ergebnis.

Tabelle 5.3: Grenzorbitale bei Doppelbindungsrotation. Bei den Triplett-Zustände der protonierten Imine sind weitere Orbitale beteiligt.

6 Ein molekularer Rotor

Im Zusammenhang mit der fortschreitenden Entwicklung auf dem Gebiet der Nano-Technologie besteht Interesse an molekularen Systemen, die zugeführte Energie in gerichtete Bewegung umwandeln. Solche molekularen Motoren, deren Vorbilder in erster Linie im Bereich der Biologie zu suchen sind, könnten Grundlage für die Konstruktion von Nanomaschinen sein. Anwendungsgebiete wären beispielsweise optisch, chemisch oder mechanisch triggerbare molekulare Schalter.

In diesem Kapitel werden theoretische Untersuchungen zu einem molekularen Rotor besprochen, wobei zunächst auf die Grundlagen molekularer Motoren eingegangen wird. Der Rotor folgt einem Kreisprozeß, der zwei photochemische *cis-trans*-Isomerisierungen enthält, die als least-motion-Prozesse ablaufen. Inhalte dieses Kapitels sind in [154] veröffentlicht.

Der für die Photoreaktion gefundene Mechanismus dient im letzte Abschnitt als Vorbild für die mechanisch induzierte *cis-trans*-Isomerisierung einer Doppelbindung im Grundzustand.

6.1 Molekulare Motoren

Molekulare Motoren generieren gerichtete Bewegung auf der Nanometerskala. Die biologischen Beispiele für solche Systeme sind zahlreich [155]: Motorproteine wie Kinesin werden von ATP angetrieben und ermöglichen linearen gerichteten Transport von Zellbestandteilen auf Mikrotubuli. Rotationsbewegung findet man bei ATPasen, das sind Proteinkomplexe, die angetrieben von Protonengradienten ATP synthetisieren, oder aber umgekehrt unter ATP-Verbrauch Ionengradienten aufbauen.

Der Funktionsmechanismus wird anhand eines asymmetrischen, periodischen Potentials (Ratschenpotential, [156, 157]) diskutiert. Die Energien liegen meist nahe am thermischen Rauschen. Damit die Bewegung in einer bestimmten Richtung bevorzugt wird, ist ein Antrieb nötig. Dieser kann beispielsweise durch chemische Reaktionen wie ATP-Hydrolyse erfolgen, als Beispiel lassen sich Motorproteine anführen.

Eine weitere Möglichkeit ist der von Hoki vorgeschlagene Mechanismus [158]: In chiralen Molekülen kann das Potential für bestimmte intramolekulare Bindungsrotationen asymmetrisch sein. Diese Bindungsrotationen können dann durch linear polarisierte elektromagnetische Wellen unidirektional angeregt werden. Das in dieser Arbeit behandelte Beispiel wird schließlich durch photochemische *cis-trans*-Isomerisierungen angetrieben.

6.1.1 Reaktionskoordinaten

Die Möglichkeiten zur Klassifizierung molekularer Motoren werden beispielsweise im Artikel von C. Bustamante *et al.* [159] erörtert. Ich konzentriere mich im Folgenden auf Systeme, die einen mehrschrittigen Prozeß durchlaufen und am Ende wieder den Ausgangszustand erreichen. Die einzelnen Schritte können chemische Reaktionen oder Konformationsänderungen sein, und bei mindestens einem Schritt muß mechanische Arbeit verrichtet werden.

Viele Freiheitsgrade fluktuieren, verglichen mit der Zeitskala der Bewegung des Motors, sehr schnell. Sie sind nicht direkt mit dem Kreisprozeß assoziiert. Die Kopplung des Systems an die Umgebung verläuft über diese fluktuierenden Freiheitsgrade, die daher als *Bad-Variablen* bezeichnet werden. Die übrigen Freiheitsgrade sind die *Systemvariablen*, die den Zustandsraum des Systems aufspannen. Der Kreisprozeß des molekularen Motors entspricht einem geschlossenen Weg in diesem Raum.

Für die Bewegung entlang mindestens einem dieser Freiheitsgrade ist Zufuhr von Energie nötig, was beispielsweise durch eine chemische Reaktion bewerkstelligt werden kann. Dieser Freiheitsgrad wird *chemische Variable* oder Reaktionskoordinate bezeichnet. Mindestens ein weiterer Freiheitsgrad charakterisiert den Fortschritt der Bewegung des Motors und heißt daher *mechanische Variable*.

Alternativ läßt sich auch der geschlossene Weg selbst als Reaktionskoordinate betrachten. Eine so definierte Reaktionskoordinate setzt sich dann abschnittsweise aus mechanischen und chemischen Variablen zusammen. Man kann die Energie des Systems gegen diese Koordinate auftragen und erhält im einfachsten Fall ein Ratschenpotential wie in Abbildung 6.1 gezeigt.

6.1.2 Brownsche Motoren und schiefe Ebenen

Ein häufig diskutiertes Modell für die Bewegung auf einem Ratschenpotential ist der Brownsche Motor [157,160,161]. Die Funktionsweise ist in Abbildung 6.1 oben skizziert. Die Energie des Motors ist temperaturabhängig gemäß der Boltzmann-Verteilung, so daß man besser von einem Ensemble von Motoren ausgeht.

Zunächst befindet sich das Ensemble bei tiefer Temperatur in einem Minimum der Potentialkurve. Durch sprunghafte Erhöhung der Temperatur steigt die kinetische Energie soweit an, daß die Potentialkurve flach erscheint. Das Ensemble verteilt sich dann gemäß der Diffusionsgleichung symmetrisch entlang der Reaktionskoordinate. Anschließend wird die Temperatur sprunghaft abgesenkt, so daß die kinetische Energie wieder kleiner wird als die Barrierenhöhe. Damit fällt das Ensemble wieder in die entsprechenden Minima an der Ausgangsposition und an den benachbarten Positionen. Da aber die Potentialkurve asymmetrisch ist, kann eines der benachbarten Minima bevorzugt sein, wie in der Skizze in Abbildung 6.1 oben zum Beispiel das Minimum rechts vom Ausgangspunkt. Somit fällt ein Teil der nach rechts diffundierten Systeme in dieses Minimum, während die nach links diffundierten Systeme wieder ins Ausgangsminimum zurückkehren.

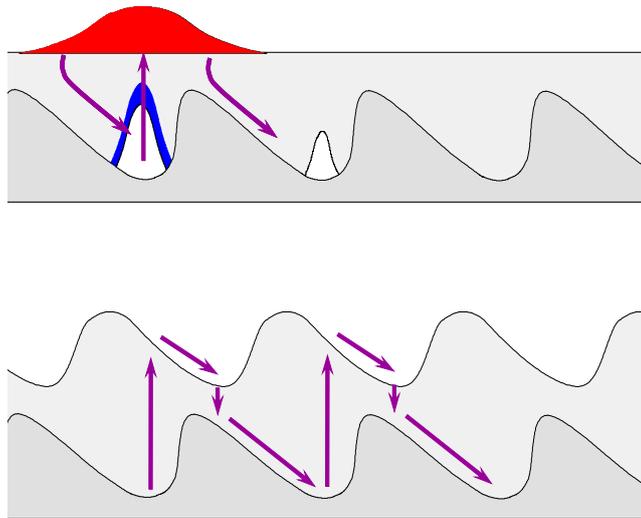


Abbildung 6.1: Ratschenpotentiale: (oben) Funktionsweise eines Brownschen Motors (thermische Ratsche), (unten) Photochemische Ratsche als Sequenz schiefer Ebenen

Insgesamt entsteht damit ein Nettofluß in die positive Richtung. Damit wurde durch zyklisches Ein- und Ausschalten der Temperatur eine unidirektionale Bewegung des Ensembles herbeigeführt. Alternativ läßt sich der Brownsche Motor auch für konstante Temperatur formulieren, wenn stattdessen das Potential ein- und ausgeschaltet werden kann.

Ein solcher Mechanismus ließe sich im Prinzip auch photochemisch verwirklichen: Der angeregte Zustand liefert eine zweite Potentialfläche, auf die das System wechseln kann. Der Wechsel kann durch Lichtabsorption gezielt herbeigeführt werden. Falls die angeregte Potentialkurve flach ist, ließe sich auf diesem Weg ebenfalls ein Brownscher Motor konstruieren.

Noch günstiger ist es allerdings, wenn die angeregte Potentialkurve zur Grundzustandskurve versetzte Minima aufweist, wie in Abbildung 6.1 unten gezeigt. Dann ist nicht einmal mehr Brownsche Bewegung nötig, um den Mechanismus zu erklären. Stattdessen wird das System periodisch auf eine schiefe Ebene gehoben, auf der es unidirektional bergabläuft. Das in den folgenden Abschnitten betrachtete Molekül läßt sich anhand dieses Mechanismus diskutieren.

6.2 Geometrien und Energien

6.2.1 Räumliche Struktur

3R,3'R-trans-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahydro-3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenanthrylen (Abb. 6.2, [162, 163, 164]) war das erste Molekül, bei dem lichtinduzierte unidirektionale Rotation nachgewiesen wurde [165]. Es besteht aus zwei identischen methylsubstituierten Tetrahydrophenanthrylidenhälften, die über eine Doppelbindung verknüpft sind (Abb. 6.3). Das π -System

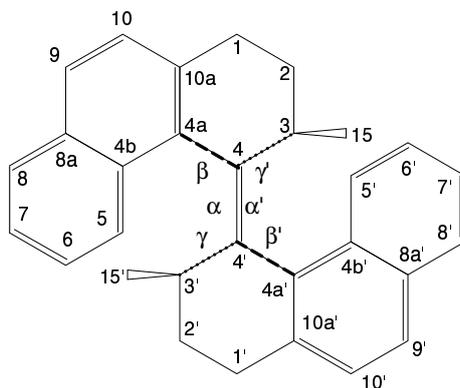


Abbildung 6.2: Strukturformel von *3R3'R-trans*-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahydro-3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenanthrylen. Die Benennung der Atome erfolgt nach [164]

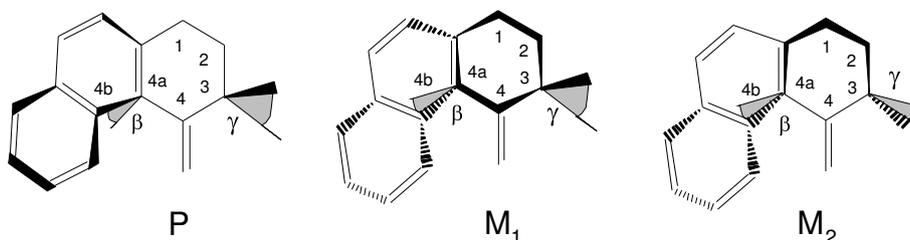


Abbildung 6.3: Die möglichen Konformationen des 1,2,3,4-tetrahydro-3-methylphenanthryliden-Rests. Im Falle der *P*-Konformation ist β positiv, bei der *M*-Konformation negativ. Für die *M*-Konformation gibt es zwei Möglichkeiten bezüglich der Konformation des Cyclohexenrings (M_1 und M_2)

entspricht dem von Binaphthylethen, und ähnelt Stilben.

Die räumliche Struktur des Moleküls wird einerseits von der Konfiguration an der Doppelbindung bestimmt (*cis* oder *trans*), und andererseits von der Helizität des Moleküls im Ganzen. Jede 3-Methyl-tetrahydrophenanthrylen-Hälfte kann zwei verschiedene quasi-helikale Konformationen annehmen, nämlich *P* und *M*, wobei im Falle von *P* der Naphthylrest und die Methylgruppe in der Projektion nach Abbildung 6.3 beide auf den Betrachter zeigen, während bei *M* die Naphthylgruppe vom Betrachter weg zeigt. Aufgrund der asymmetrischen Methylgruppe sind die beiden Konformationen zueinander diastereomer. Der Diederwinkel der Naphthylgruppe zur Doppelbindungsebene $\beta = \angle(4', 4, 4a, 4b)$ ist in unserer Konvention für die *P*-Konformation positiv und für die *M*-Konformation negativ. Ebenfalls charakteristisch ist die Orientierung der Methylgruppe. Bei der *P*-Konformation steht sie axial mit einem Winkel $\gamma = \angle(4', 4, 3, Me)$ nahe -100° . Der tetrahydrierte Ring hat dabei Wannenkongformation. Für die *M*-Konformation steht die Methylgruppe äquatorial. Dabei gibt es zwei unterschiedliche (Twist-)Wannenkongformationen des gesättigten Rings. Bei der in Abbildung 6.3 mit M_1 be-

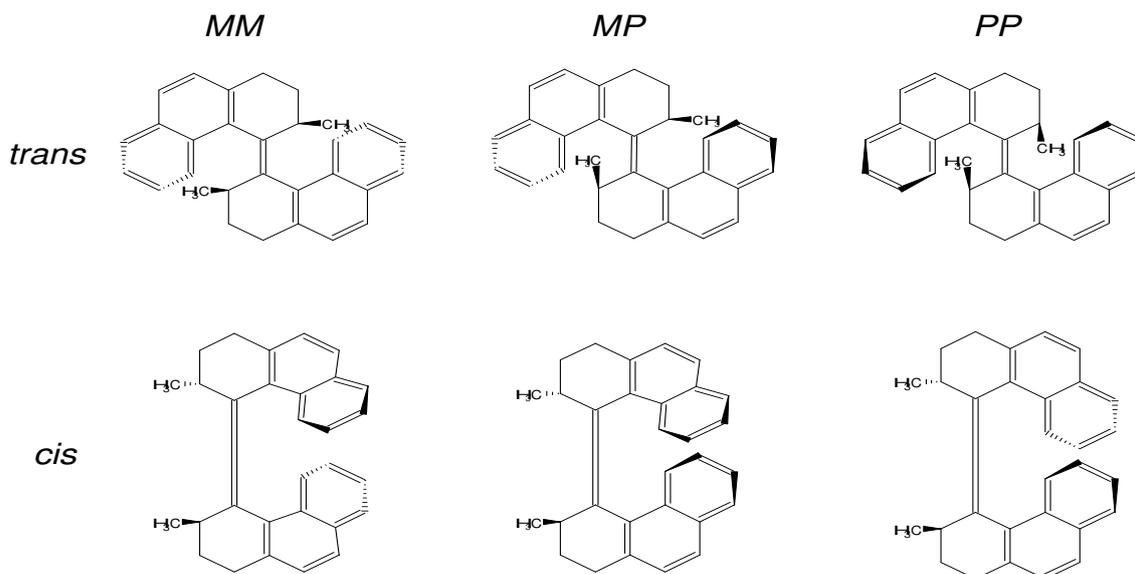


Abbildung 6.4: Kombination der beiden Hälften ermöglicht sechs verschiedene Isomere.

zeichneten Konformation bezieht sich die Wanne auf die Atome 2 und 4a, was einem Wert von γ im Bereich von -60° entspricht. Im Falle von M_2 bezieht sich die Wanne auf die Atome 1 und 4, der Winkel γ hat dann einen Wert im Bereich von 30° .

Das Molekül besteht nun aus zwei dieser Hälften, folglich gibt es insgesamt sechs Isomere beziehungsweise Konformere (Abb. 6.4): (M,M) -*trans* (**1**), (M,P) -*trans* (**2**), (P,P) -*trans* (**3**), (M,M) -*cis* (**4**), (M,P) -*cis* (**5**) und (P,P) -*cis* (**6**). Die Kombinationen (P,M) -*trans* und (P,M) -*cis* sind bis auf die Benennung der Atome identisch mit (M,P) -*trans* und (M,P) -*cis*. **1**, **3**, **4** und **6** sind helixförmig und haben idealisiert C_2 -Symmetrie. Die demethylierten Derivate von **1** und **3** beziehungsweise **4** und **6** sind Enantiomere, aufgrund der dissymmetrisch ($3R,3'R$) angeordneten Methylgruppen liegen jedoch in unserem Fall Diastereomere vor. Die gemischten Formen **2** und **5** haben C_1 -Symmetrie, ihre demethylierten Derivate sind achiral mit C_i beziehungsweise C_s . Die sechs möglichen Isomere sind dann geometrisch durch drei Paare von Diederwinkeln charakterisiert:

1. Die beiden Drehwinkel an der Doppelbindung, bezogen auf die Naphtylsubstituenten, $\alpha = \angle(4a, 4, 4', 4a')$, und auf die Methylensubstituenten des teils gesättigten Sechsrings, $\alpha' = \angle(15, 4, 4', 15')$. Werte um 180° entsprechen *trans*, Werte nahe 0° entsprechen *cis*.
2. Die Diederwinkel zwischen der Vinylebene und den Naphtylebenen, $\beta = \angle(4', 4, 4a, 4b)$ und $\beta' = \angle(4, 4', 4a', 4b')$.
3. Die Diederwinkel zwischen der Vinylebene und den Methylgruppen, $\gamma = \angle(4', 4, 3, Me)$ und $\gamma' = \angle(4, 4', 3', Me')$.

Methode	<i>trans</i>			<i>cis</i>		
	<i>MM</i>	<i>MP</i>	<i>PP</i>	<i>MM</i>	<i>MP</i>	<i>PP</i>
AM1	36,0	20,9	0,0	50,2	60,3	4,2
BLYP, 6-31G	39,3	28,0	0,0	55,7	68,2	3,3
BLYP, 70 Ry	41,0	30,6	0,0	56,5	63,6	0,8

Tabelle 6.1: Energien relativ zu *PP-trans*(**3**) in kJ/mol

Winkel	<i>trans</i>			<i>cis</i>		
	<i>MM</i>	<i>MP</i>	<i>PP</i>	<i>MM</i>	<i>MP</i>	<i>PP</i>
α	160	-177	174	-29	11	1 (-3.2)
α'	150	-176	-163	-31	8	8 (5.9)
β	-44	67	66	-36	-83	58 (54.4)
β'	-44	-67	66	-36	82	57 (54.4)
γ	-45	-112	-124	-56	38	-97
γ'	-45	22	-124	-56	-118	-96

Tabelle 6.2: Charakteristische Diederwinkel auf Basis der mit CPMD optimierten Geometrien (BLYP). Die BLYP (6-31G) und AM1-Ergebnisse unterscheiden sich um $\pm 3^\circ$. Die Röntgenbeugungsdaten [164] sind in Klammern angegeben.

6.2.2 Grundzustand

Tabelle 6.1 fasst die mit verschiedenen Methoden berechneten Energien zusammen. Tabelle 6.2 zeigt die durch Geometrieoptimierung mit BLYP (CPMD, 70 Ry) erhaltenen Diederwinkel. Die Winkel für AM1 und BLYP (6-31G) sind sehr ähnlich.

Die (*P,P*)-Formen sind am stabilsten, wobei die Energien des *cis* und *trans*-Isomers sehr ähnlich sind. Die Geometrien sind helikal und haben in guter Näherung C_2 -Symmetrie. In beiden Fällen sind die Methylgruppen axial orientiert und nehmen von den aromatischen Ringen der gegenüberliegenden Hälfte den größten Abstand ein. Im Folgenden wird die Energie des (*P,P*)-*trans*-Isomers (**3**) als Referenz gewählt.

Die (*M,M*)-Formen besitzen ebenfalls C_2 -Symmetrie, allerdings mit umgekehrter Helizität und äquatorialen Methylgruppen. Sie sind metastabil mit einer relativen Energie von etwa 40 (**1**) beziehungsweise 55 (**4**) kJmol⁻¹. In beiden Fällen liegen M_1 -Konformationen vor. Gemischte Formen oder (M_2, M_2) haben höhere Energien. Bei den (*M,P*)-Formen liegt in der (*M*)-Hälfte eine M_2 -Konformation vor. Ihre Energien entsprechen etwa den Werten für die (*M,M*)-Formen. Die Geometrien sind in Abbildung 6.5 gezeigt. Der Cyclohexenylring liegt bevorzugt in Wannen- oder twist-Wannenkonformation vor.

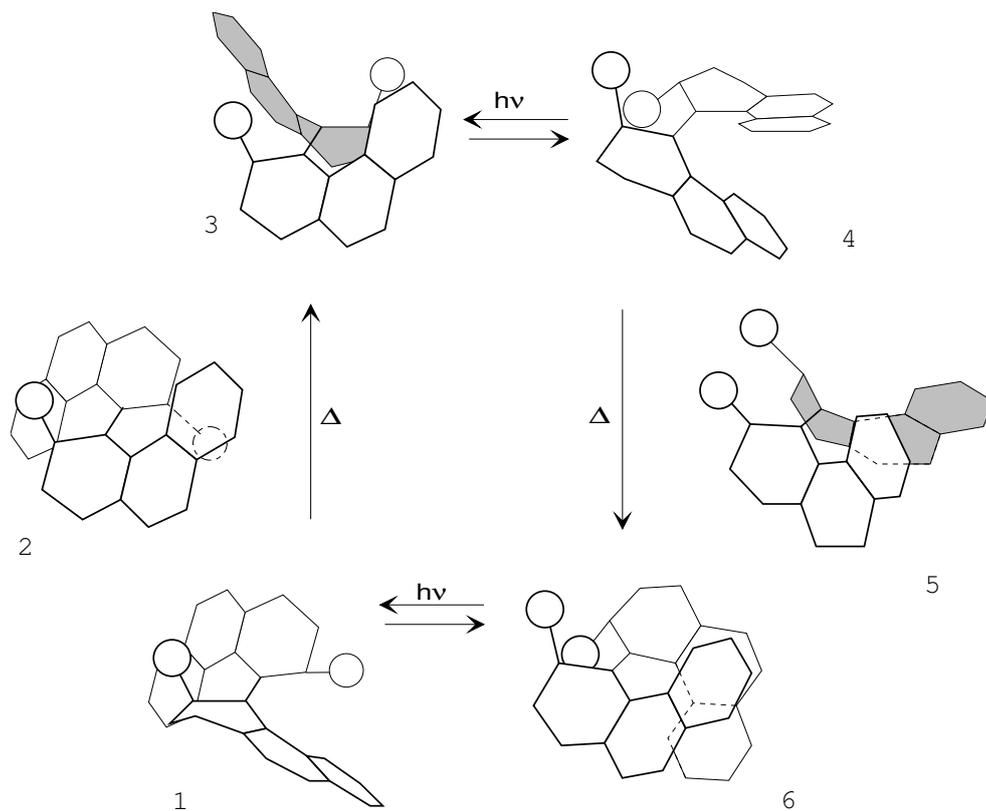


Abbildung 6.5: Die relevanten Isomere, gezeichnet nach den optimierten Geometrien in der Reihenfolge des Rotationszyklus von *trans* nach *cis*: **(1)** (M,M) -*trans*, **(2)** (M,P) -*trans*, **(3)** (P,P) -*trans*, **(4)** (M,M) -*cis*, **(5)** (M,P) -*cis* und **(6)** (P,P) -*cis*.

Anregungsenergie ^a	<i>MM-trans</i> (1)	<i>PP-trans</i> (3)	<i>MM-cis</i> (4)	<i>PP-cis</i> (6)
Experiment ^b	3,76	3,80	4,11	4,11
TD-B3LYP ^c , vertikal ^d	3,03	3,70	2,98	3,62
TD-BLYP ^c , vertikal ^d	2,66	3,10	2,58	3,07
ROKS, BLYP, vertikal	2,38	2,96	2,29	3,00
ROKS, BLYP, adiabatisch	1,75	2,71	1,77	2,65
Relative Energie ^e				
TD-B3LYP, vertikal	0,0	1,4	8,2	2,1
TD-BLYP, vertikal	0,0	22,7	5,0	18,2
ROKS, BLYP, vertikal	0,0	13,8	5,4	19,1

^a Niedrigste Absorptionsbande bzw. HOMO-LUMO-Übergang.

^b Referenz [164].

^c Gaussian 98, TDDFT, 6-31G*.

^d Einzelpunktrechnung auf CPMD-BLYP-optimierter Geometrie.

^e Energie im angeregten Zustand relativ zu *MM-trans*.

Tabelle 6.3: Experimentelle und berechnete Anregungsenergien (eV) sowie relative Energien im angeregten Zustand (kJmol⁻¹).

6.2.3 Angeregter Zustand

Die Spektren der vier an den Photoreaktionen beteiligten Isomere **1**, **3**, **4** und **6** wurden mit TDDFT (BLYP und B3LYP) berechnet. Sie weisen eine Vielzahl von dicht beieinanderliegenden erlaubten Übergängen auf. Ebenso zeigen die in [164] angegebenen UV-Vis-Daten breite überlappende Banden, wobei die Absorptionsmaxima im Bereich zwischen 5,3 und 5,7 eV liegen.

Tabelle 6.3 zeigt die berechneten HOMO-LUMO-Anregungsenergien sowie die experimentellen UV-Vis-Banden mit der niedrigsten Energie. Im Falle des *PP-trans*-Isomers stimmt das niedrigste gemessene Maximum gut mit dem HOMO-LUMO-Übergang bei TDDFT überein. Vergleicht man die berechneten vertikalen Anregungsenergien, so ist das ROKS-Ergebnis gegenüber TD-B3LYP um 0,6 bis 0,7 eV rotverschoben. Die Rotverschiebung gegenüber TD-BLYP beträgt nur 0,1 bis 0,3 eV. Die berechneten Anregungsenergien für die (*M,M*)-Formen sind durchweg niedriger als die der (*P,P*)-Formen.

Bestimmt man aus den Anregungsenergien die relativen Energien bezogen auf (*M,M*)-*trans* (Tabelle 6.3, unten), so wird deutlich, daß die (*M,M*)-Formen im ersten angeregten Zustand eine den (*P,P*)-Formen zumindest vergleichbare oder günstigere Stabilität besitzen. Die ROKS- und TDDFT-B3LYP-Rechnungen liefern hier qualitativ gleiche und quantitativ zumindest für **1**, **4** und **6** sehr ähnliche Resultate. Demnach besitzen die (*M,M*)-Formen um 15 bis 20 kJmol⁻¹ niedrigere Energien. Bei den mit ROKS optimierten Geometrien für den angeregten Zustand tritt dieser Effekt sogar noch deutlicher zutage, hier sind die (*M,M*)-Formen um 30 bis 50 kJmol⁻¹ günstiger.

6.3 Der Kreisprozeß

Die unidirektionale Rotation besteht aus einem Kreisprozeß aus vier Einzelreaktionen (Abb. 6.5): $\mathbf{3} \rightarrow \mathbf{4} \rightarrow \mathbf{6} \rightarrow \mathbf{1} \rightarrow \mathbf{3}$. Mittels CD- und NMR-Spektroskopie konnten die vier Intermediate identifiziert werden. Die beiden „Bergauf-Reaktionen“ $\mathbf{3} \rightarrow \mathbf{4}$ und $\mathbf{6} \rightarrow \mathbf{1}$ sind reversible photochemische *cis-trans*-Isomerisierungen. Durch geeignete Wahl der Wellenlänge erhielten die Experimentatoren die metastabilen (*M,M*)-*cis* und (*M,M*)-*trans*-Isomere in quantitativer Ausbeute.

Die thermischen „Bergab-Reaktionen“ $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{6}$ und $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{3}$ überführen die metastabilen (*M,M*)-Formen in die stabilen (*P,P*)-Formen, wobei ein schrittweiser Mechanismus mit den (*M,P*)-Konformeren als Intermediaten angenommen werden kann. Die experimentelle Schwierigkeit bestand in der relativ hohen Barriere speziell für die Reaktion $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{3}$.

Es gelang, die erste Reaktion, die Photoreaktion $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{6}$ in einer MD-Simulation zu modellieren. Für die andere Photoreaktion erwies sich die konformative Freiheit der Methylgruppen als Schwierigkeit. Es konnte aber die Potentialkurve entlang einer linear zwischen Edukt und Produkt interpolierten Reaktionskoordinate berechnet werden. Für die beiden thermischen Reaktionen wurden AM1-*least-energy*-Potentialflächen in Abhängigkeit der beiden Diederwinkel β und β' berechnet.

6.3.1 Von (*P,P*)-*trans* zu (*M,M*)-*cis*

Geometrische Aspekte

Die photochemische *trans-cis*-Isomerisierung des stabilen (*P,P*)-*trans*-Isomers $\mathbf{3}$ führt auf das metastabile (*M,M*)-*cis*-Isomer $\mathbf{4}$ (Abb. 6.6). Betrachtet man die Edukt- und Produktgeometrien, so ist die offensichtliche Reaktionskoordinate der Diederwinkel α (und daran gekoppelt auch α'), der sich von 180° auf 0° ändern muß. Ebenfalls eine Rolle spielen die Diederwinkel β und β' , die sich um 110° von $+66^\circ$ auf -44° ändern, was die Helizitätsumkehr von (*P,P*) nach (*M,M*) zur Folge hat. Ebenso müssen die Methylgruppen von der axialen in die äquatoriale Position klappen, dabei ändern sich die Winkel γ und γ' von -96° auf -56° . Insgesamt handelt es sich also um eine *trans-cis*-Isomerisierung mit gleichzeitiger Helizitätsumkehr.

MD-Simulation

ROKS-MD-Simulationen dieser schnellen Reaktion wurden erfolgreich durchgeführt. Dabei wurde das System zunächst im Grundzustand bei einer Temperatur von 250 K äquilibriert; das Experiment wurde bei 218 K durchgeführt. Anschließend wurde das System vertikal in den ersten angeregten Zustand versetzt. Das Energieprofil einer solchen Simulation ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Die schwarze Energiekurve kennzeichnet den Verlauf der Simulation. Von 0,1 bis 0,8 ps wurde der angeregte Zustand simuliert. Die Grundzustandsenergien der Geometrien auf der Simulationstrajektorie wurden ebenfalls berechnet und sind in der roten

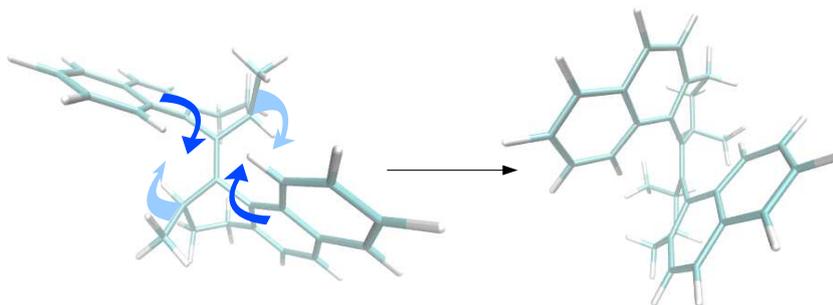


Abbildung 6.6: Photochemische *trans-cis*-Isomerisierung des stabilen (*P,P*)-*trans*-Isomers **3** zum metastabilen (*M,M*)-*cis*-Isomer **4**. Gleichzeitiges Umklappen der Doppelbindung und der Naphtylgruppen.

Kurve dargestellt. Auf einer Zeitskala unterhalb 1 ps drehte sich die mittlere Doppelbindung auf einen Wert nahe 90° .

Bei 0,8 ps und Winkeln von $\alpha = 97^\circ$ und $\alpha' = 74^\circ$ kommen sich Grund- und angeregter Zustand sehr nahe. An diesem Punkt wurde die MD-Simulation im Grundzustand weitergeführt. Nach 1 ps ist die Isomerisierung zuende. Fast gleichzeitig mit der Doppelbindung drehten sich die Diederwinkel β und β' von etwa 60° auf -30° , was einem Umklappen der Naphtylgruppen entspricht. Während der Reaktion bleibt die räumliche Gestalt des Moleküls und insbesondere die Anordnung der Naphtylgruppen weitgehend erhalten.

Die Winkel β und β' beeinflussen auch die Konformation der teilhydrierten Sechsringe. Bei der Reaktion ändert sich daher auch die Anordnung der Methylgruppen von axial auf äquatorial. Während der Relaxation bei etwa 1,5 ps beobachtet man, daß eine Methylgruppe in die unvorteilhaftere M_2 -Konformation klappt, was sich in einem Energieanstieg bemerkbar macht. Insgesamt kann man sagen, daß sich während der Reaktion alle sechs Winkel simultan ändern, und daß sie zusammen eine charakteristische Reaktionskoordinate darstellen.

Vergleichsrechnungen entlang der Trajektorie

Gemäß der MD-Simulation verläuft die Reaktion im angeregten Zustand barrierefrei energetisch bergab, bis sich Grund- und angeregter Zustand kreuzen. In diesem Bereich muß die ROKS-Potentialkurve als diabatisch aufgefasst werden.

Zum Vergleich wurden die Energien der Geometrien entlang der MD-Trajektorie mit Methoden berechnet, die in jedem Fall den adiabatischen Zustand liefern. Es wurden dabei CIS, TDDFT- und CASSCF-Rechnungen in STO-3G-Basis durchgeführt. Abbildung 6.8 zeigt die CIS- und TDDFT-Ergebnisse. Grund- und erster angeregter Zustand liegen bei diesen Me-

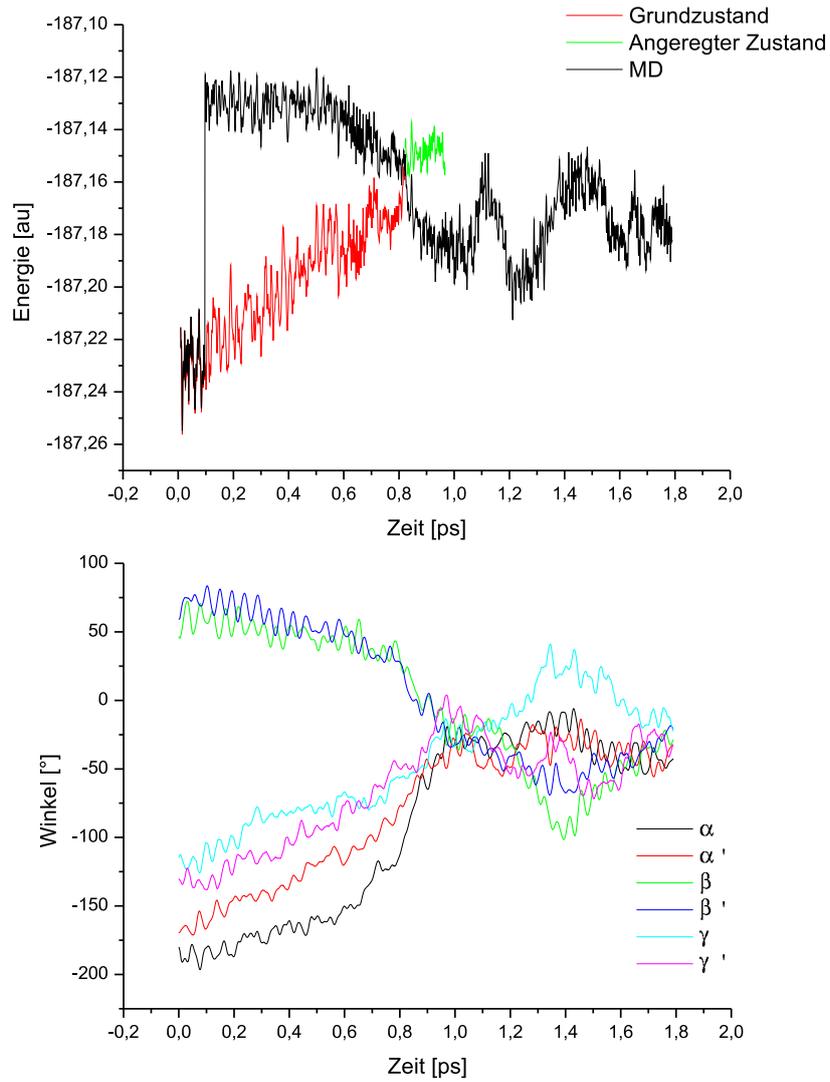


Abbildung 6.7: Auftragung der Energie (oben) und der charakteristischen Dieder-Winkel (unten) während der MD-Simulation. Die vertikale Anregungsenergie bei der MD beträgt 2.8 eV.

6 Ein molekularer Rotor

thoden deutlich weiter auseinander als im ROKS-Fall (6,7 und 4,1 eV). Für die ersten 0,6 ps entsprechen beide Kurven qualitativ dem ROKS-Ergebnis. Der angeregte Zustand bleibt energetisch weitgehend konstant, während der Grundzustand ansteigt. Die TDDFT-Kurve sinkt nahe 90° etwas ab, was auf den Verlust des geschlossenschaligen Grundzustands zurückgeführt werden kann. Bei 0,7 bis 0,8 ps nähern sich Grund- und erster angeregter Zustand an, aber kreuzen nicht, was für adiabatische Potentialkurven zu erwarten ist.

Weiterhin wurde die Trajektorie mit (2,2)-CASSCF und (2,4)-CASSCF (Abbildung 6.9) untersucht. Die beiden CASSCF-Kurven unterscheiden sich qualitativ hinsichtlich des zweiten angeregten Zustandes. Dieser wird bei (2,4)-CASSCF durch eine Mischung aus Einfach- und Doppelanregung beschrieben, wobei die Einfachanregungen im Bereich bis 0,6 ps eine bedeutende Rolle spielen, während im kritischen Bereich zwischen 0,7 bis 0,8 ps eine Linearkombination aus Hartree-Fock-Konfiguration und Doppelanregung dominiert. In der (2,2)-CASSCF-Wellenfunktion steht zur Beschreibung des zweiten angeregten Zustandes nur die Doppelanregung zur Verfügung, und die Energie ist höher

Während der ersten 0,6 ps entspricht der Kurvenverlauf für den Grund- und ersten angeregten Zustand dem CIS-Ergebnis, und auch die Gesamtenergie und die Anregungsenergien stimmen überein. Das war zu erwarten, da die gewählte Wellenfunktion wenig Raum zur Modellierung von Korrelationseffekten lässt. Zwischen 0,7 bis 0,8 ps berühren sich erster und zweiter Zustand, während der Grundzustand separiert bleibt.

Abbildung 6.10 zeigt den Verlauf der Besetzungszahlen. Außerhalb des kritischen Bereichs haben die drei Zustände wie erwartet die Besetzung (HOMO²), (HOMO¹)(LUMO¹) und (LUMO²). Bei 0,8 ps sind in allen drei Zuständen HOMO und LUMO einfach besetzt.

Mechanismus

Betrachtet man die Geometrien, die durch die gezeichneten Strukturformeln impliziert werden, so ist eine *cis-trans*-Isomerisierung mit einer erheblichen Masseumverteilung während der Drehung verbunden. Läuft die Reaktion tatsächlich in dieser Weise ab, so spricht man von einem *one-bond-flip*-Mechanismus (Abbildung 6.11a).

Falls die beteiligten Molekülhälften bezüglich der Rotation um die Doppelbindung ein erhebliches Trägheitsmoment haben, dann mag es sein, daß der Mechanismus zu langsam für die Zeitskala einer photochemischen Reaktion ist. Für diesen Fall werden alternative Mechanismen diskutiert, bei denen die Masseumverteilungen zumindest während der Drehung selbst geringer sind.

Ein Beispiel ist der *Hula-Twist*-Mechanismus (Abbildung 6.11b, [166]). Hier drehen sich die Doppelbindung und eine benachbarte Einfachbindung gleichzeitig um 180°, so daß eine Rotation der an diese Einfachbindung gebundenen Gruppe nicht mehr erforderlich ist. Ein solcher Mechanismus wurde beispielsweise für die Isomerisierung von Bakteriorhodopsin vorgeschlagen [149].

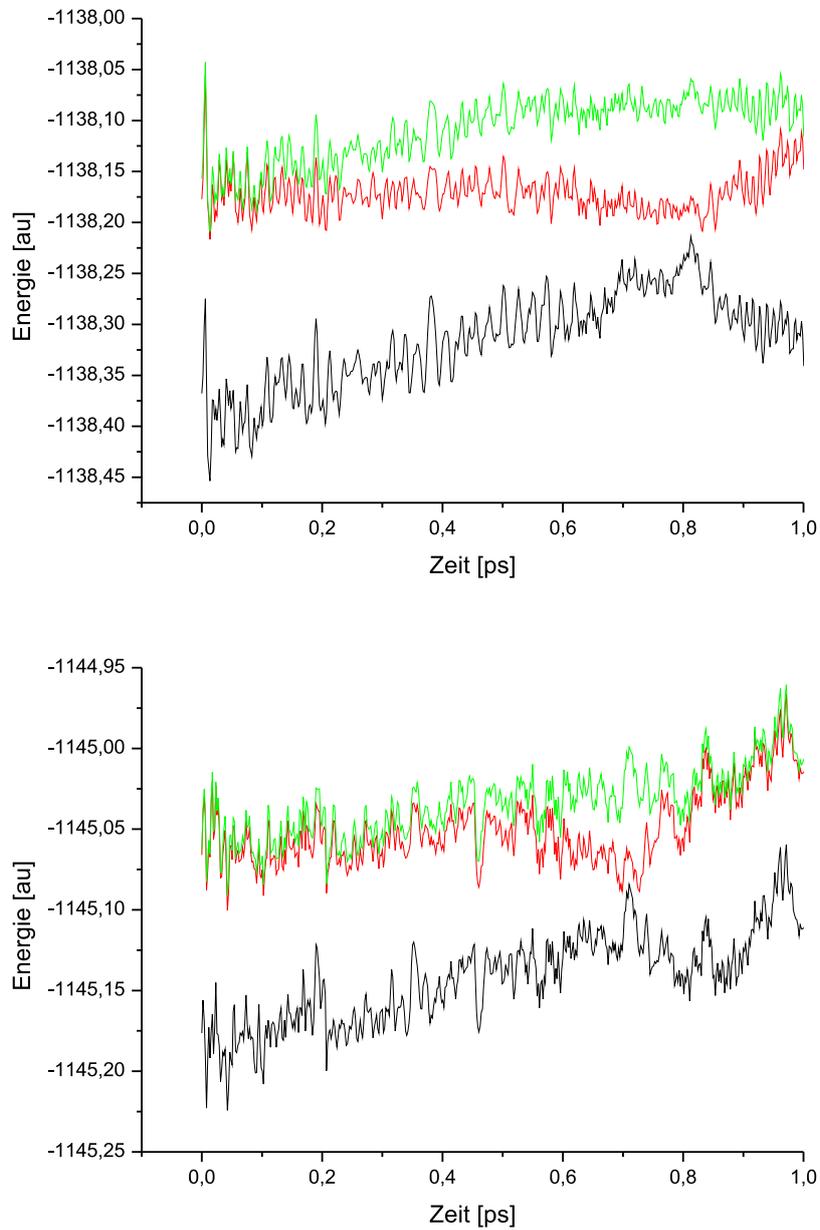


Abbildung 6.8: CIS (oben) und TDDFT(BLYP)-Energien (unten) entlang der MD-Trajektorie in STO-3G-Basis. Die zugehörige Anregungsenergie für CIS beträgt 6,7 eV, für TDDFT 4,1 eV (ROKS: 2,8 eV).

6 Ein molekularer Rotor

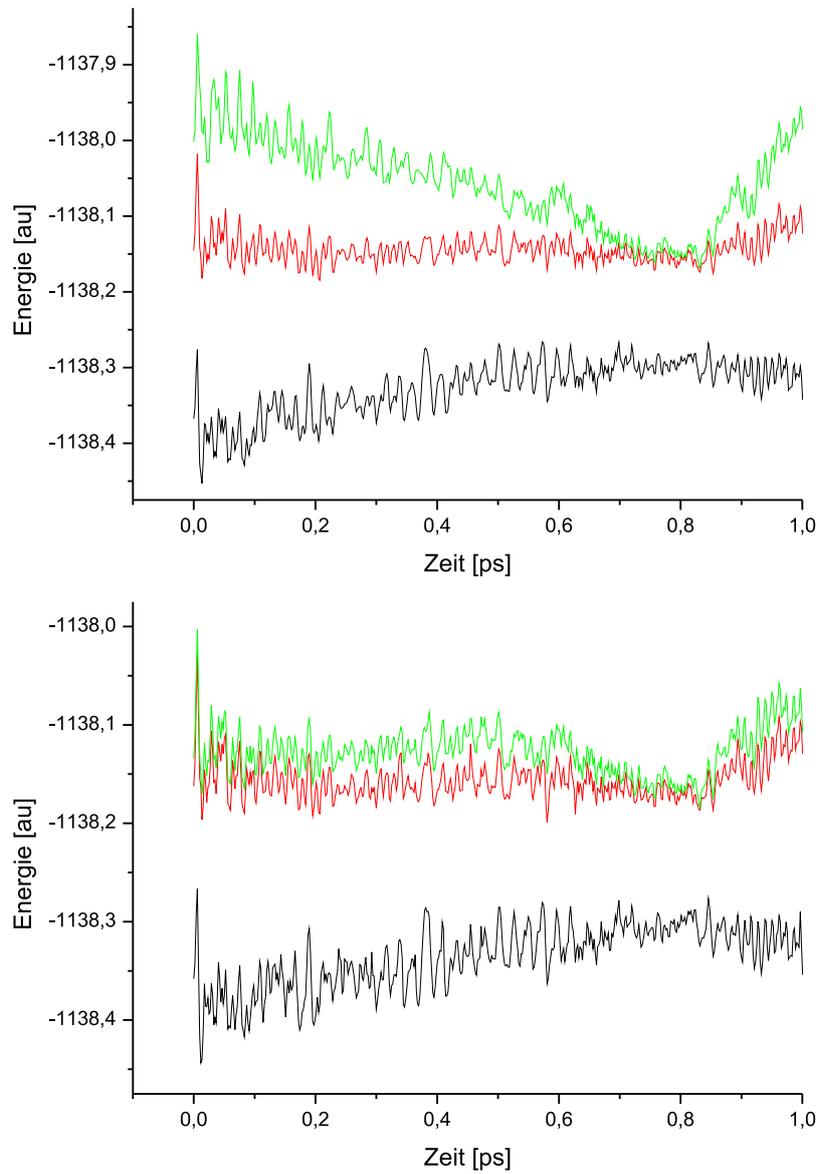


Abbildung 6.9: *State-averaged* (2,2)-CASSCF (oben, nur HOMO und LUMO im aktiven Raum) und (2,4)-CASSCF (unten, HOMO, LUMO, LUMO+1 und LUMO+2). Die Energiedifferenz zum ersten angeregten Zustand ist in beiden Fällen 6,7 eV wie auch beim CIS-Ergebnis.

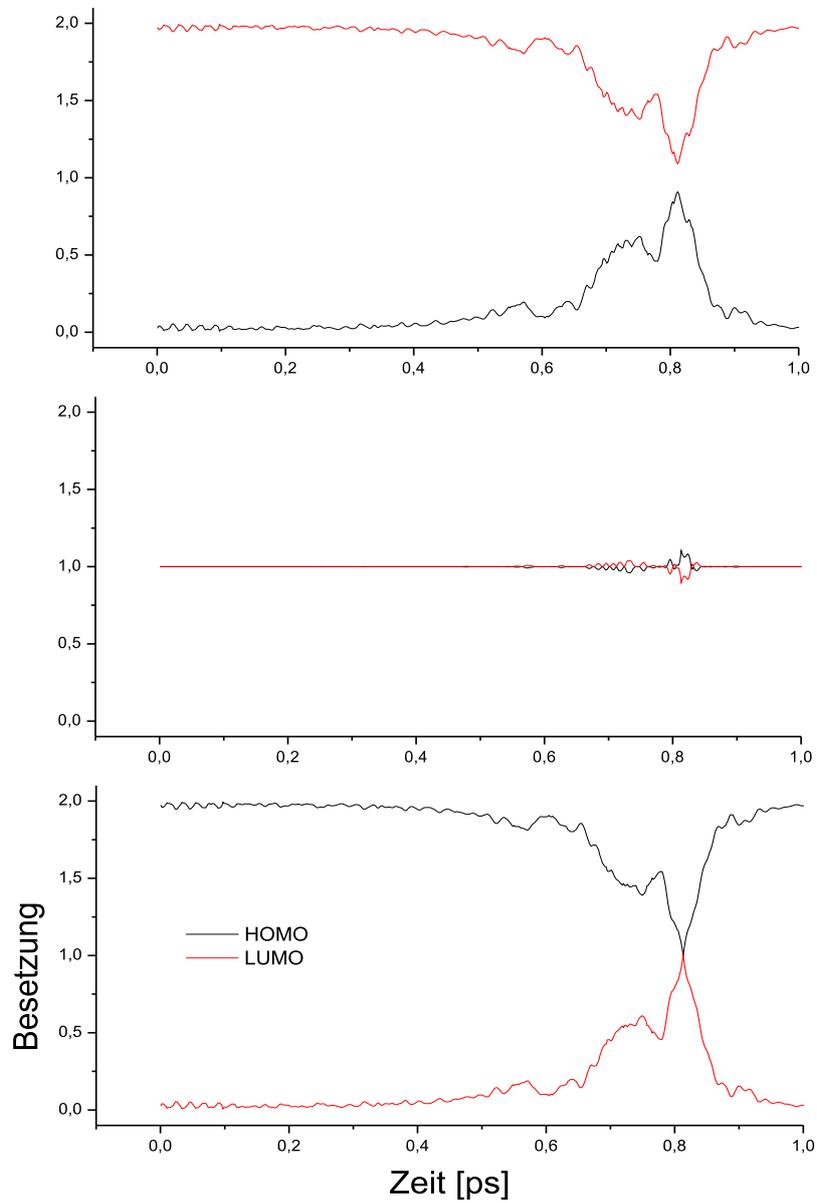


Abbildung 6.10: (2,2)-CASSCF: HOMO- und LUMO-Besetzung des Grundzustandes (unten) und des ersten (Mitte) und zweiten (oben) angeregten Zustandes.

6 Ein molekularer Rotor

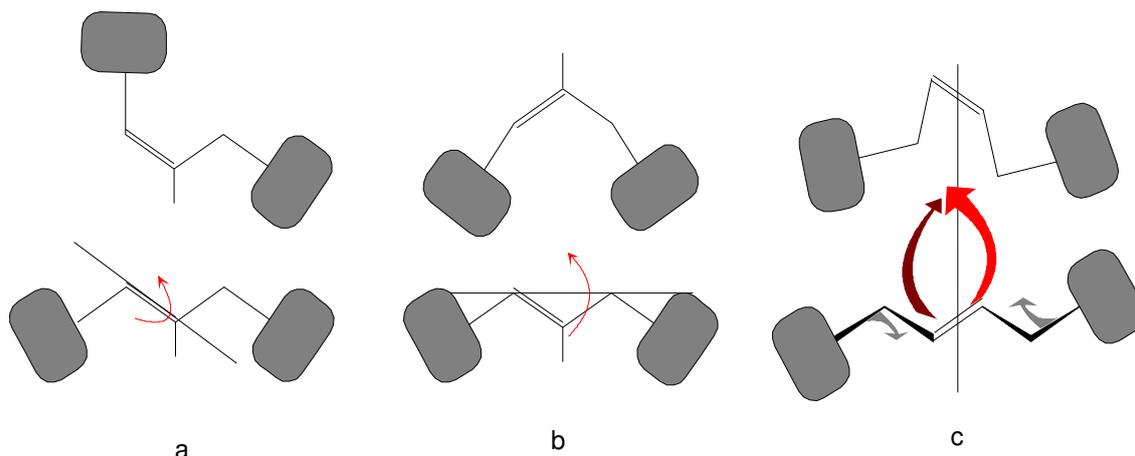


Abbildung 6.11: Mögliche Mechanismen der *cis-trans*-Isomerisierung: (a) One-Bond-Flip: Nur Drehung der Doppelbindung, erhebliche Änderung der Molekülgestalt (b) Hula Twist: Gleichzeitige Drehung der benachbarten Bindung. (c) Spiraldrehung: Schraubung entlang einer Achse, gleichzeitige Drehung beider benachbarten Bindungen.

Die simulierte Photoreaktion läuft aber nach einem anderen Mechanismus ab. Hier drehen sich nicht eine oder zwei, sondern drei Bindungen gleichzeitig. Die Doppelbindung rotiert um 180° , und beide benachbarte Einfachbindungen rotieren um 90° bis 120° . Dabei kann die Bewegung des Moleküls im Ganzen als Schraubung entlang der C_2 -Achse interpretiert werden. Die C_2 -Achse bleibt während der Reaktion in guter Näherung erhalten. Sie steht im (*P,P*)-*trans*-Edukt senkrecht auf die Doppelbindungsebene, und liegt im (*M,M*)-*cis*-Produkt in der Doppelbindungsebene.

6.3.2 Von (*M,M*)-*cis* zu (*P,P*)-*cis*

Geometrische Aspekte

Der nächste Schritt im Rotationszyklus ist die thermische Umwandlung der metastabilen (*M,M*)-*cis* **4** in die stabile (*P,P*)-*cis*-Form **6**. Diese Reaktion ist für eine quantenmechanische oder auch für eine klassische MD-Simulation zu langsam. Es kann jedoch anhand von statischen Rechnungen ein Energieprofil erstellt werden. Da das System jedoch sehr viele Freiheitsgrade hat, liegt die Schwierigkeit dabei in der Identifizierung der relevanten Reaktionskoordinaten.

Betrachtet man Abbildung 6.12, so erkennt man, daß sich für die Reaktion von **4** nach **6** die Helizität des Moleküls umkehrt: Die metastabile (*M,M*)-*cis*-Konformation (Abb. 6.12 links) entspricht einer Rechtsschraube. Wählt man die Doppelbindungsebene als Referenz, so befinden sich für jede Phenanthrylidenhälfte die Naphtylgruppe und die Methylgruppe auf unterschiedlichen Seiten. Das stabile (*P,P*)-*cis*-Konformer (Abb. 6.12 rechts) hingegen

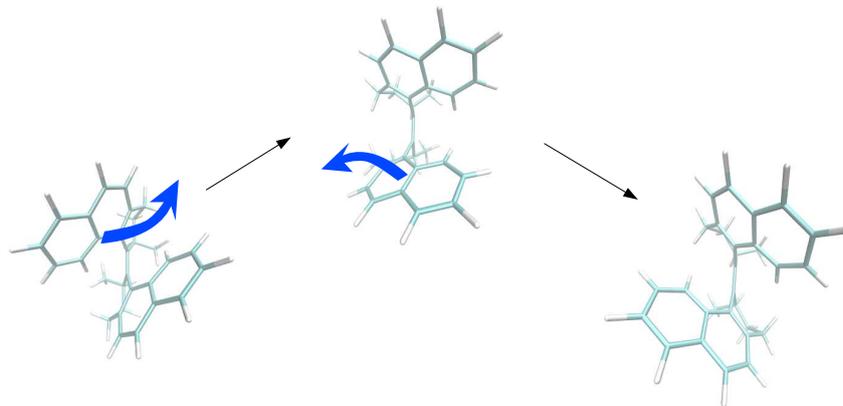


Abbildung 6.12: Thermische Umwandlung des (M,M) -*cis*- in das stabile (P,P) -*cis*-Konformer.

entspricht einer Linksschraube. Naphtyl- und Methylgruppe befinden sich jeweils auf der gleichen Seite.

Die Helizität wird durch die Stellung der Naphtylgruppen bestimmt, charakteristische Kenngrößen sind die Diederwinkel β und β' ¹. Bei der thermischen Umwandlung tauschen die beiden Naphtylgruppen die Plätze. Dabei müssen sich β und β' von -40° auf $+60^\circ$ ändern. Es ist nicht anzunehmen, daß diese Änderung synchron passiert. Eine synchrone Änderung beider Winkel würde bedeuten, daß sich die Naphtylgruppen in der Doppelbindungsebene treffen, was aus sterischen Gründen unwahrscheinlich ist.

Stattdessen ist ein schrittweiser Mechanismus anzunehmen. Zunächst ändert sich nur β , was auf die nichthelikale (M,P) -*cis*-Form **5** führt. **5** besitzt C_1 -Symmetrie und erinnert an den C_s -Übergangszustand bei der Racemisierung von Helicenen, wo ebenfalls eine Helizitätsumkehr auftritt [167]. In einem zweiten Schritt ändert sich dann auch β' , was dann auf das stabile Produkt **6** führt.²

Potentialfläche

Mit der semiempirischen AM1-Methode wurden Potentialflächenscans vorgenommen und die Energie in Abhängigkeit von β und β' berechnet, wobei alle anderen Freiheitsgrade relaxiert wurden. Im Gegensatz zur Helicenen-Racemisierung ist die (M,P) -*cis*-Form kein Übergangszustand, sondern ein echtes lokales Minimum, wobei die Energie sehr ähnlich der von **4** ist. Es ist zu beachten daß bei einem solchen Scan Hystereseerscheinungen auftreten. Die Naph-

¹ Wenn man das Molekül mit einem Propeller vergleicht, so handelt es sich dabei um die Anstellwinkel der Flügel.

² Der Reaktionspfad, bei dem sich zuerst β' und dann β ändert unterscheidet sich nur in der Numerierung der Atome.

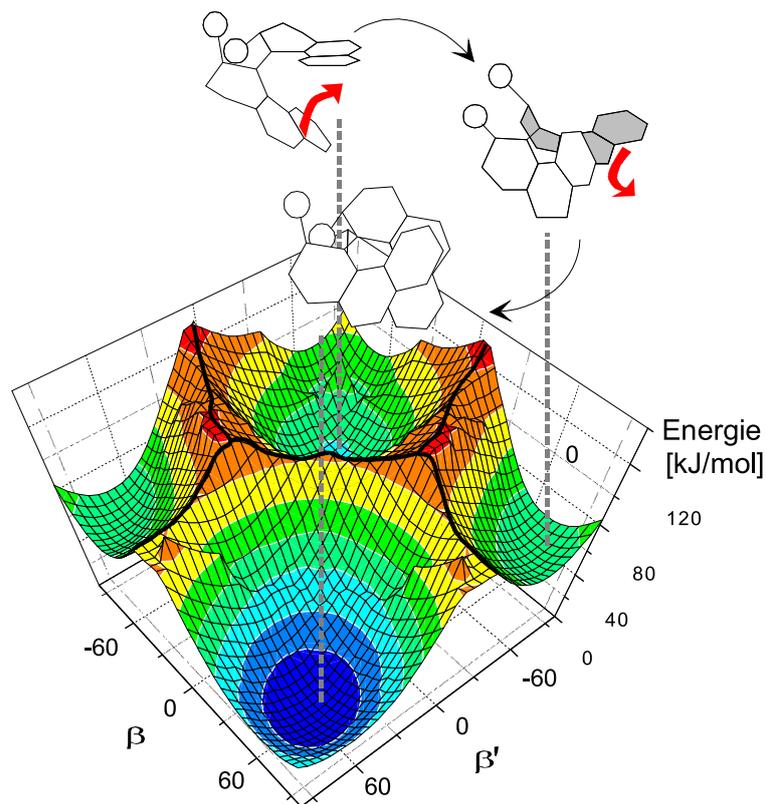


Abbildung 6.13: *Least-energy*-Potentialfläche der Reaktion $4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$ als Funktion der Diederwinkel β und β' ; alle anderen Freiheitsgrade sind relaxiert. Die Grate (schwarz) kennzeichnen die Bereiche, in denen die Reaktionskoordinate nicht mehr durch β und β' alleine beschrieben werden kann.

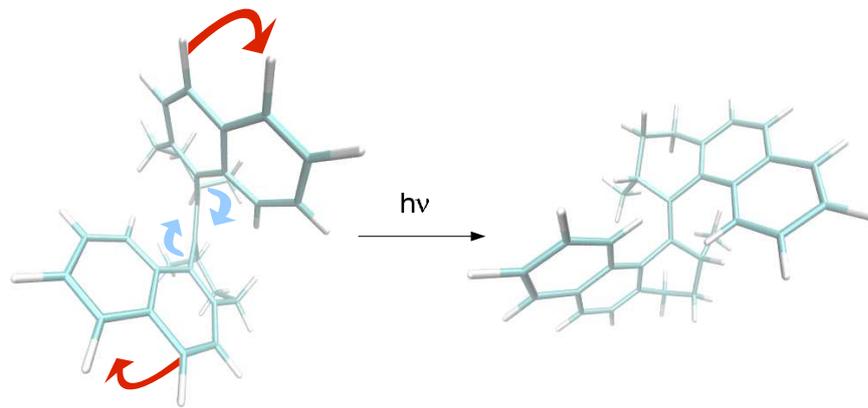


Abbildung 6.14: Photochemische *cis-trans*-Isomerisierung des stabilen (*P,P*)-*cis*-Isomers **6** zum metastabilen (*M,M*)-*trans*-Isomer **1**.

tyelebenen sind zu einem gewissen Grad biegsam, und auch die gesättigten Ringe besitzen eine gewisse konformationelle Freiheit, so daß es beispielsweise stark verzerrte (*M,M*)-*cis* und (*P,P*)-*cis*-Geometrien gibt, die sich in β und β' nur wenig unterscheiden. Mit anderen Worten gibt es Bereiche, in denen β und β' alleine keine guten Reaktionskoordinaten mehr darstellen. Auf der Potentialfläche in Abbildung 6.13 wurden daher immer die niedrigsten erhaltenen Werte für jedes β , β' -Paar aufgetragen, so daß die resultierenden Barrieren lediglich Untergrenzen darstellen.

Um Obergrenzen abschätzen zu können wurden zusätzlich eindimensionale Scans durchgeführt, bei denen die charakteristischen Diederwinkel von der Edukt- zur Produktgeometrie linear interpoliert wurden. Für die Reaktion **4** \rightarrow **5** wurde auf diese Weise eine Barriere von 69 – 88 kJmol⁻¹ erhalten, für **5** \rightarrow **6** betrug die Barriere 50 – 59 kJmol⁻¹.

Diskussion

Insgesamt ergibt sich also, daß die Reaktion in zwei Schritten abläuft. Zwischenstufe ist das (*M,P*)-*cis*-Konformer (**5**), das nicht helikal ist. Gemäss den AM1-Rechnungen ist die Barriere des ersten Schritts **4** \rightarrow **5** höher als die des zweiten Schritts **5** \rightarrow **6**. Damit ist eine nur geringe Intermediatkonzentration zu erwarten.

6.3.3 Von (*P,P*)-*cis* zu (*M,M*)-*trans*

Geometrische Aspekte

Die zweite photochemische Reaktion führt vom stabilen (*P,P*)-*cis*-Isomers **6** auf das metastabile (*M,M*)-*trans*-Isomer **1**. Betrachtet man die Edukt- und Produktgeometrien (Abb. 6.14), so ist zu erwarten, daß die Reaktion nach einem ähnlichen Mechanismus abläuft wie die erste

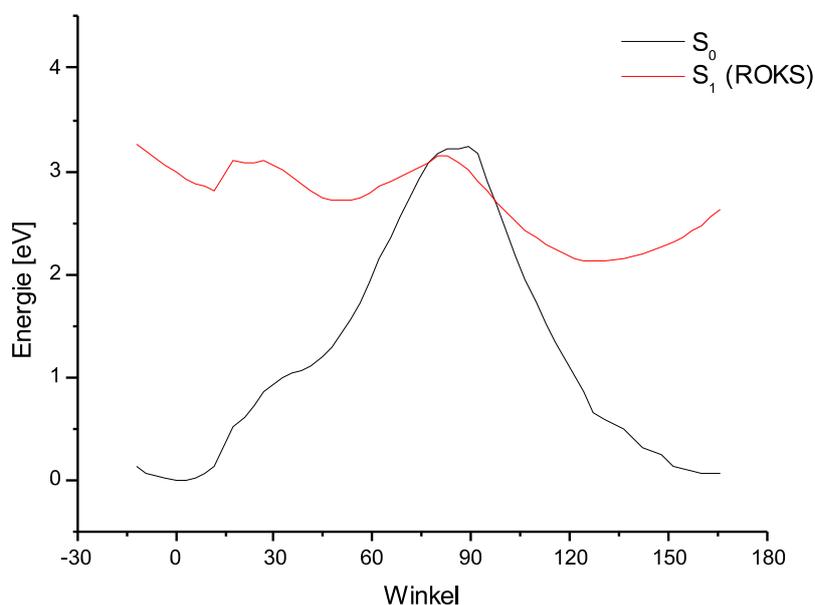


Abbildung 6.15: Durch lineare Interpolation erhaltene Potentialkurven für die Isomerisierung von (P,P) -*cis* zu (M,M) -*trans* (CPMD, BLYP, 70 Rydberg).

photochemische Reaktion. Allerdings erkennt man auch, daß diesmal die Reaktion mit einer gewissen sterischen Wechselwirkung der Methylgruppen verbunden ist.

Potentialfläche

Es gelang nicht, diese Reaktion durch eine MD-Simulation nachzubilden. Die Schwierigkeit bestand in der konformationellen Beweglichkeit der Methylgruppen. Es hat sich gezeigt, daß das Stattfinden der Reaktion empfindlich von der genauen Stellung der Methylgruppen abhängt. Je nach Orientierung kann der Reaktionspfad sterisch gehindert sein. Für eine erfolgreiche Reaktion ist es notwendig, daß vor dem Umklappen der Doppelbindung die Methylgruppen eine ungünstige quasi-äquatoriale Stellung einnehmen.

Durch lineare Interpolation der beteiligten Diederwinkel und Relaxation der übrigen Freiheitsgrade gelang es, das System von der (P,P) -*cis* in die (M,M) -*trans*-Geometrie zu transportieren. Abbildung 6.15 zeigt die zugehörigen ROKS-Potentialkurve. Die Unstetigkeit bei 15° ist Folge der umklappenden Methylgruppen. Bei 90° wird eine Barriere von etwa 50 kJmol^{-1} beobachtet, die vermutlich ein Artefakt der zu stark eingeschränkten Geometrie ist.

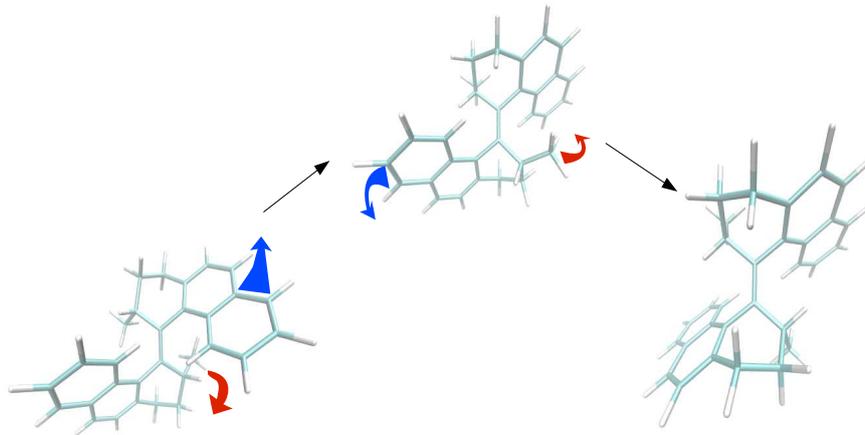


Abbildung 6.16: Thermische Umwandlung des (M,M) -*trans*- in das stabile (P,P) -*trans*-Konformer.

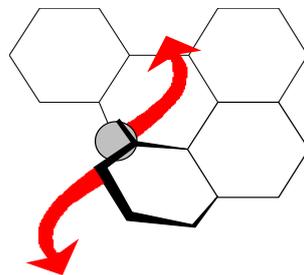


Abbildung 6.17: Reaktion $1 \rightarrow 3$: Sterische Hinderung zwischen Naphtyl- und gegenüberliegender Methylgruppe

Diskussion

Vergleich von Edukt und Produkt der Reaktion $6 \rightarrow 1$ legt einen analogen Mechanismus wie in Reaktion $3 \rightarrow 4$ nahe. Es drehen sich gleichzeitig die mittlere Doppelbindung um 160° und die beiden benachbarten Einfachbindungen um 100° . Im Gegensatz zur Reaktion $3 \rightarrow 4$ erschwert das erforderliche Umklappen der Methylgruppen von der axialen in die äquatoriale Stellung die Reaktion.

6.3.4 Von (M,M)-trans zurück zu (P,P)-trans

Geometrische Aspekte

Der letzte Schritt im Reaktionszyklus führt vom metastabilen (M,M) -*trans* **1** wieder zurück zum stabilen (P,P) -*trans* **3**. Es handelt sich wieder um eine Helizitätsumkehr analog zur Reaktion **4** \rightarrow **6**. Die erforderlichen Geometrieänderungen sind in Abbildung 6.16 skizziert. Im Einzelnen müssen sich dabei die Winkel β und β' von -44° auf 66° ändern. Außerdem müssen die Methylgruppen von der äquatorialen in die axiale Position wechseln, die Winkel γ und γ' ändern sich dabei von -45° auf -120° . Im Gegensatz zu **4** \rightarrow **6** gibt es hier kein prinzipielles sterisches Hindernis, was ein gleichzeitiges Umklappen beider Hälften verhindert. Allerdings ist hier bereits das Umklappen einer einzelnen Hälfte mit einer erheblichen sterischen Hinderung verbunden (Abbildung 6.17), was einen schrittweisen Mechanismus nahelegt. Die nichthelikale Zwischenstufe ist die (M,P) -*trans*-Form **5**. Ihr demethyliertes Analogon hätte C_i -Symmetrie.

Potentialfläche

Da es sich wieder um eine Reaktion mit erheblichen Barrieren handelt, ist eine MD-Simulation wenig aussichtsreich. Stattdessen wurden AM1-Potentialflächen berechnet, wobei genauso vorgegangen wurde wie bei der Reaktion **4** \rightarrow **6**. Die Energie als Funktion von β und β' bei ansonsten relaxierten Geometrien ist in Abbildung 6.18 gezeigt. Die Barrieren von 42 (**1** \rightarrow **2**) beziehungsweise 54 kJmol^{-1} **2** \rightarrow **3** stellen wieder Untergrenzen dar. An dieser Stelle tritt die prinzipielle Unzulänglichkeit von *least-energy*-Potentialkurven entlang vorher gewählter Koordinaten besonders deutlich zutage: In dem Bereich, in dem Naphtyl- und gegenüberliegende Methylgruppe wie in Abbildung 6.17 gezeigt kollidieren würden, sind β und β' alleine keine sinnvollen Reaktionskoordinaten mehr. Es muß noch zusätzlich die Orientierung der Methylgruppe sowie die Konformation des Ringes berücksichtigt werden, um eine stetige Geometrieänderung zu gewährleisten.

6.4 Mechanisch induzierte cis-trans-Isomerisierung

Der folgende Abschnitt diskutiert die Möglichkeit einer mechanisch induzierten *cis-trans*-Isomerisierung im Grundzustand. Der symmetrische Schraubungsmechanismus bei der *cis-trans*-Isomerisierung des molekularen Rotors liefert hierfür die Idee.

6.4.1 Doppelbindungsrotation durch Zugspannung

Die Rotationsbarriere einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung liegt im Bereich von 200 bis 250 kJmol^{-1} . Die Dissoziationsenergie einer Einfachbindung ist etwa 100 kJmol^{-1} höher.

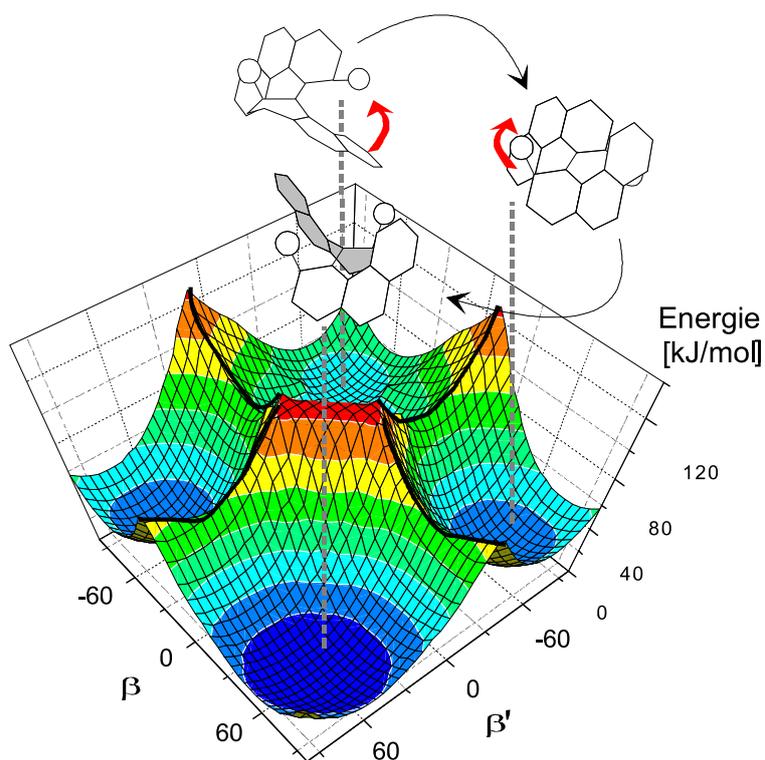


Abbildung 6.18: *Least-energy*-Potentialfläche der Reaktion $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ als Funktion der Diederwinkel β und β' ; alle anderen Freiheitsgrade sind relaxiert. Die Gitter (schwarz) kennzeichnen die Bereiche, in denen die Reaktionskoordinate nicht mehr durch β und β' alleine beschrieben werden kann.

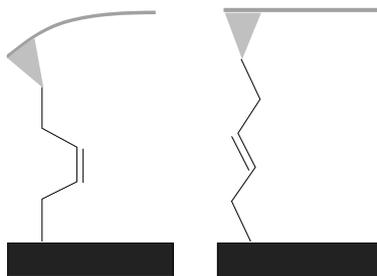


Abbildung 6.19: Kraftinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung: Auf die Alkenkette wird Zugspannung übertragen; für gespannte Alkene ist die *trans*-Konfiguration günstiger.

Es soll nun mittels CPMD-Simulation untersucht werden, ob es durch Anlegen von Zugspannung möglich ist, in einem Alken die *cis-trans*-Isomerisierung einer Doppelbindung zu induzieren.

Abbildung 6.19 zeigt modellhaft eine denkbare experimentelle Anordnung. Die Kette wird beispielsweise mittels Rasterkraftmikroskop in die Länge gezogen [168], und die gekrümmte *cis*-Konfiguration geht in die gestreckte *trans*-Konfiguration über. Vom energetischen Standpunkt aus betrachtet wird an der Kette Arbeit verrichtet, und ihre potentielle Energie erhöht. Die Energie fließt zum Teil in die Torsionsspannung der Doppelbindung, die isomerisiert, wenn die Rotationsbarriere erreicht wird.

Die Komplikation der gezeichneten Anordnung besteht darin, daß der größte Teil der Energie eben nicht auf die Doppelbindung übertragen wird, sondern stattdessen in die Zugspannung der Kohlenwasserstoffkette fließt. Deshalb wird die Kette reißen ohne zu isomerisieren, sobald die Bindungsenergie einer Einfachbindung überschritten ist. Im Gleichgewichtsfall, also bei sehr langsamen Ziehen, reißt dann die schwächste Bindung der Kette. Im Nichtgleichgewichtsfall wird dem System schneller Energie zugeführt, als diese sich in der Kette verteilen kann. In solchen Fällen können die Ergebnisse für die Energie und Position der reißenen Bindung stark von der Geschwindigkeit abhängen [169].

Zur gezielten kraftinduzierten *cis-trans*-Isomerisierung wäre also ein System wünschenswert, bei dem das auf die Doppelbindung ausgeübte Drehmoment maximal wird. Dazu sollte die Achse der zu isomerisierende Doppelbindung nach Möglichkeit senkrecht zur Angriffsrichtung orientiert sein, und auch unter Zugspannung ihre Position halten. Auch sollte die Kraftkomponenten senkrecht auf die „Hebelarme“ während des Prozesses nicht zu klein werden, solange die Bindung noch nicht auf 90° rotiert ist (Abbildung 6.20a). Abbildung 6.20b zeigt eine mögliche Umsetzung dieses Prinzips. Wie bei der photochemischen Reaktion des molekularen Rotors steht eine zweizählige Achse senkrecht auf die Doppelbindungsebene. Zur mechanisch induzierten Isomerisierung müssen die Atome 5 und 5' der beiden Cyclononenringe entlang der Achse auseinandergezogen werden.

6.4 Mechanisch induzierte *cis-trans*-Isomerisierung

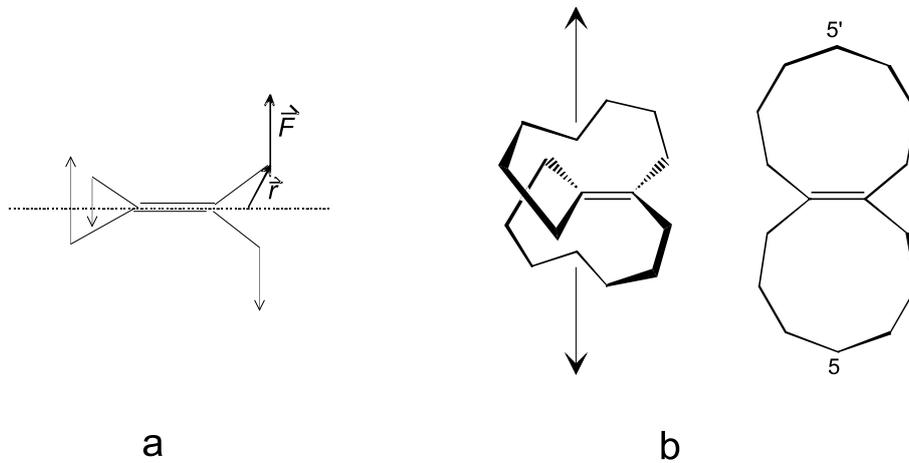


Abbildung 6.20: (a) Das auf die Doppelbindung ausgeübte Drehmoment $\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{F}$ ist maximal, wenn die Bindungsachse senkrecht zur Zugrichtung orientiert ist. (b) Molekulares System mit guter Drehmomentübertragung bei Zugspannung.

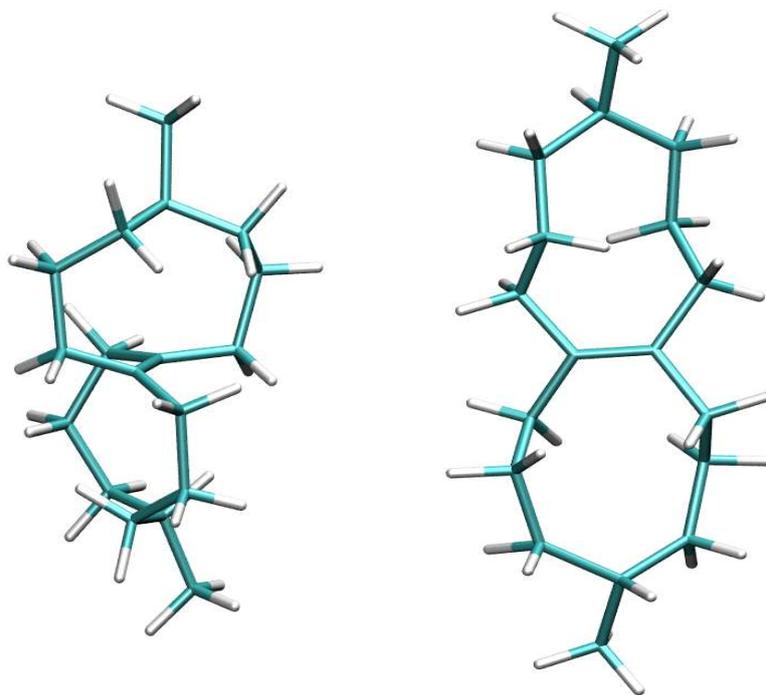


Abbildung 6.21: Das untersuchte System vor und nach der Isomerisierung.

6.4.2 CPMD-Simulation

Abbildung 6.21 zeigt das untersuchte Molekül vor und nach der Isomerisierung. Das Modellsystem aus Abbildung 6.20b wurde hier zusätzlich mit Methylgruppen versehen, an denen die ausgeübte Kraft angreift. Die *spin unrestricted* (LSD-) Rechnung wurde in einer $40 \times 15 \times 15$ Bohr großen Zelle durchgeführt, für die ebenen Wellen wurde ein Cutoff von 70 Rydberg gewählt. Als Austausch-Korrelationsfunktional diente BLYP, zur Beschreibung der Atomrümpfe wurden Martins-Troullier-Pseudopotentiale eingesetzt. Für die MD-Simulation erwies sich ein Zeitschritt von 5 atomaren Einheiten (0,121 fs) als ausreichend. Nach Äquilibrierung bei einer Temperatur von 270 K wurde der Abstand der beiden Methylgruppen mit einer Geschwindigkeit von $2,5 \cdot 10^{-4}$ Bohr pro Zeitschritt vergrößert, das entspricht einem symmetrischen Auseinanderziehen mit einer Geschwindigkeit von 109 ms^{-1} .

Abbildung 6.22 zeigt den zeitlichen Verlauf der MD. Die schwarze Kurve in Abbildung 6.22a steht für die potentielle Energie des Systems und die rote Kurve für die physikalische Gesamtenergie. Die grüne Kurve zeigt die durch die Car-Parrinello-Gleichungen implizierte Energie (siehe Gleichung (1.57)), die bis zum Zeitpunkt 0 konstant bleibt. Ab dem Zeitpunkt 0 werden die Methylgruppen auseinandergezogen. Bei 2,7 ps erreicht der Torsionswinkel 90° (Abbildung 6.22b), und die potentielle Energie durchläuft ein Maximum. Dem System wurden dabei insgesamt 301 kJmol^{-1} an Energie zugeführt. Im Anschluß relaxiert das System innerhalb weniger Femtosekunden, wobei die potentielle Energie um etwa 230 kJmol^{-1} abfällt. Das resultierende Isomer ist ebenfalls in Abbildung 6.21 gezeigt. Der Abstand der beiden Methyl-Kohlenstoffatome beträgt dabei 12 \AA . Abbildung 6.22c zeigt den Verlauf der Temperatur, die nach der Isomerisierung sprunghaft von etwa 250 auf 500 K ansteigt, entsprechend dem Abfall der potentiellen Energie. Man beobachtet also eine Isomerisierung in der in Abbildung 6.20 skizzierten Weise, wobei die gemessenen Barrieren relativ gut mit der Ethylen-Barriere übereinstimmen.

Dehnt man das System weiter, so steigt die potentielle Energie wieder an, und bei 4,3 ps homolysiert schließlich eine der beiden Methylbindungen. Vom Minimum bei 2,7 ps bis zum Reißen wurden dabei zusätzliche 450 kJmol^{-1} an potentieller Energie zugeführt.

Die ausgeübte Kraft läßt sich als Steigung der Kurve im Energie-Weg-Diagramm (Abbildung 6.23) ermitteln. Sowohl für die Änderung der Gesamtenergie als auch für die potentielle Energie eignen sich parabolische Fit-Funktionen (blaue Kurven und Legende in Abbildung 6.23). Die Ableitung der Gesamtenergie gibt die Kraft an, mit der am System Arbeit verrichtet wurde, und die Ableitung der elektronischen Energie am Maximum³ ist die Kraft, die nötig ist um die Bindung zu isomerisieren. Sie liegt hier bei $3,4 \text{ nN}$. Zum Vergleich liegt die Abrißkraft für die Methylgruppenabspaltung bei etwa $5,5 \text{ nN}$. Allgemein liefert CPMD für die Homolyse von Einfachbindungen Werte in diesem Bereich [169].

³ beziehungsweise am Abrißpunkt

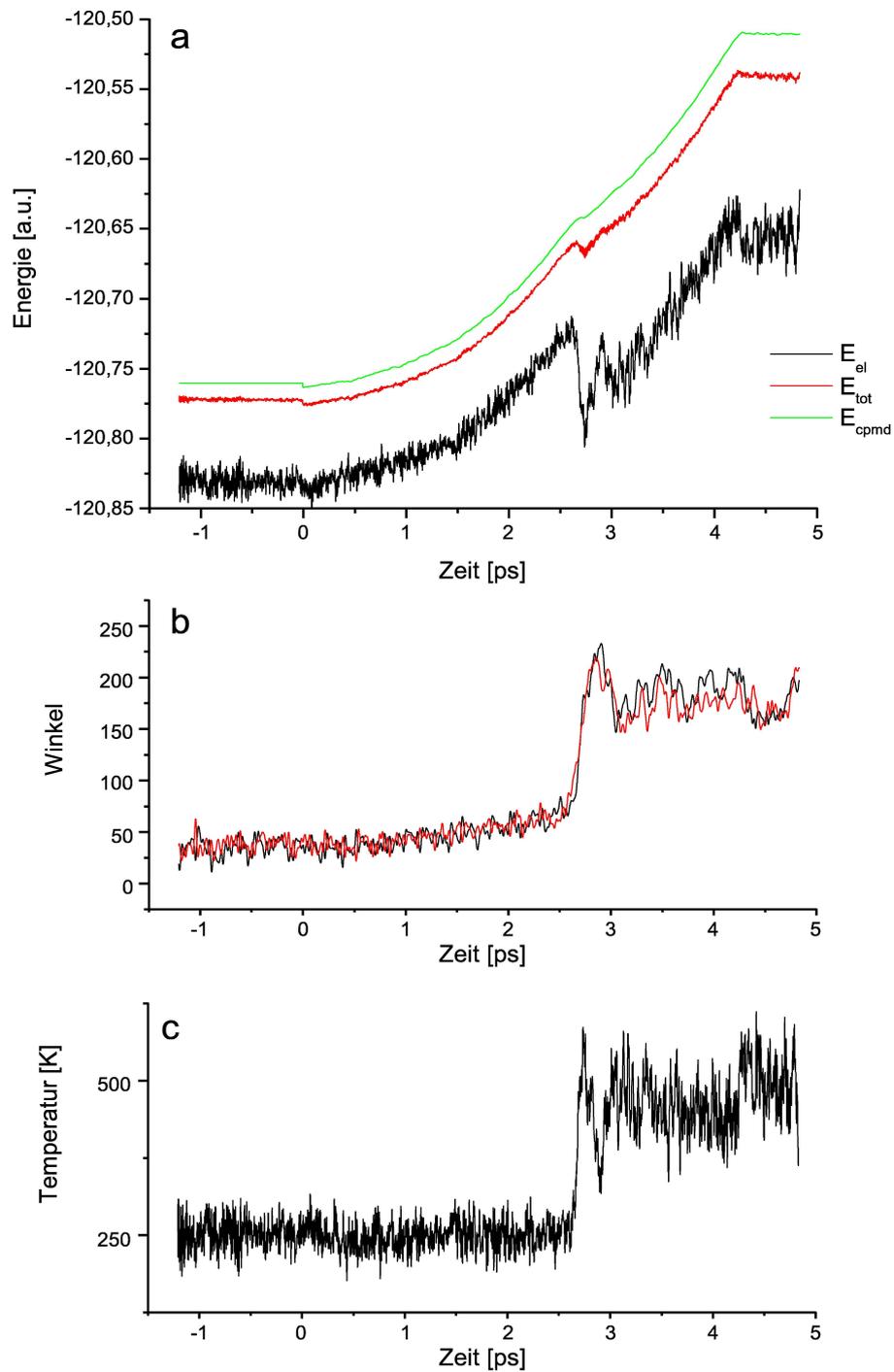


Abbildung 6.22: Zeitlicher Verlauf der CPMD-Simulation für die spannungsinduzierten Isomerisierung. Ab dem Zeitpunkt 0 werden die Methylgruppen auseinandergezogen. (a) Energie, (b) Torsionswinkel, (c) Temperatur.

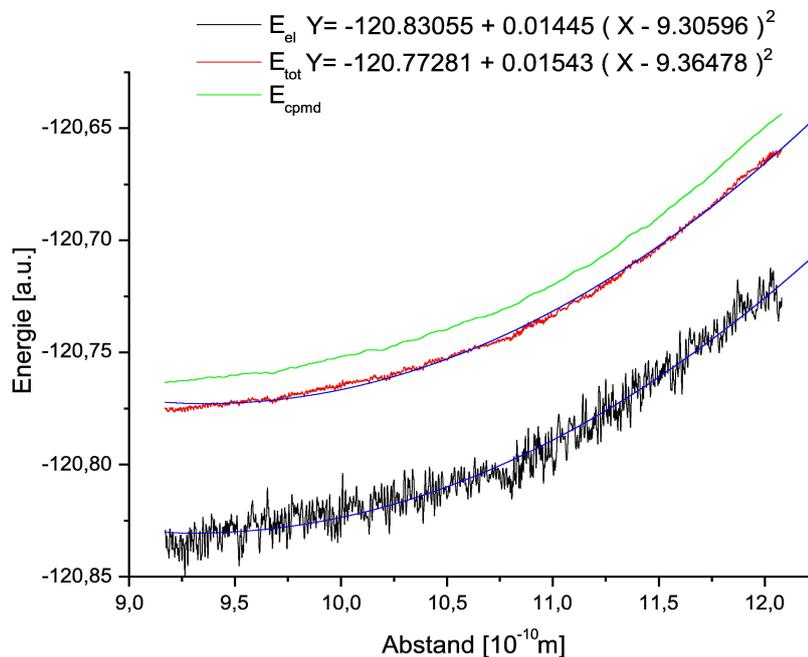


Abbildung 6.23: Energie-Wegkurven für die kraftinduzierte Doppelbindungsisomerisierung. Die parabolischen Fit-Funktionen sind angegeben, die Kurven sind blau eingezeichnet.

6.5 Zusammenfassung

Der Kreisprozeß des untersuchten molekularen Rotors besteht aus vier Schritten, zwei davon sind thermisch, zwei photochemisch. Jeder Schritt stellt eine Helizitätsumkehr dar.

Durch ROKS-BOMD im angeregten Zustand konnte als erster Schritt des Kreisprozesses die Isomerisierung von *trans* nach *cis* simuliert werden. Der Mechanismus besteht in einer Schraubung des Systems entlang der zweizähligen Achse, wobei sich die Doppelbindung um 180° und die benachbarten Einfachbindungen um über 90° drehen. Die Methylsubstituenten klappen dabei von der axialen in die äquatoriale Position. Dieser Schritt findet auf einer 0,5 ps-Zeitskala statt. Von den beiden möglichen *cis*-Produkten entsteht dasjenige, für dessen Bildung weniger Atombewegung erforderlich ist. Bindungsrotation in die umgekehrte Richtung würde erhebliche Änderungen in der Anordnung der aromatischen Ringe erfordern und wird nicht beobachtet.

Die photochemische Rückisomerisierung von *cis* nach *trans* läßt sich ebenfalls anhand dieses Mechanismus verstehen. Sie ist jedoch nur für spezielle Anordnungen der Methylgruppen ungehindert, und ist auf der Zeitskala von MD-Simulation nicht beobachtbar.

Die beiden thermischen Schritte überführen die metastabilen *cis* beziehungsweise *trans*-Photoprodukte in die thermodynamisch stabilste Konformation. Es handelt sich dabei um Helix-Inversionen, die gemäß der berechneten Potentialflächen über eine nichthelikale Zwischenstufe

verlaufen, analog der Helicen-Isomerisierung. Die Barrieren liegen im Bereich zwischen 50 und 100 kJmol⁻¹, so daß die Reaktionen durch MD ebenfalls nicht beobachtbar sind.

Nach dem für die Photoreaktion gefundenen Mechanismus ist auch eine mechanisch induzierte *cis-trans*-Isomerisierung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung im Grundzustand möglich. Die in der CPMD-Simulation gemessene Rotationsbarriere liegt im Bereich des experimentellen Ethylen-Werts.

6 *Ein molekularer Rotor*

7 Zusammenfassung und Ausblick

Mit den zunehmenden experimentellen Möglichkeiten im Bereich der Kurzzeitspektroskopie besteht großes Interesse an der Untersuchung von schnellen Photoreaktionen wie der Isomerisierung des Rhodopsin-Chromophors, die auf einer Zeitskala von 100 fs abläuft. Von großer Bedeutung im Bereich der Nanotechnologie ist die Entwicklung lichtinduzierter molekularer Schalter und Motoren, deren Vorbilder oft in biologischen Systemen zu finden sind.

Von theoretischer Seite kann man sich diesen Problemstellungen mit moleküldynamischen Methoden nähern. Seitdem das Car-Parrinello-Verfahren im Jahre 1985 vorgestellt wurde, hat sich die zur Verfügung stehende Computerleistung um Faktoren über 1000 vervielfacht. Dadurch ist die *ab initio*-Moleküldynamik-Simulation größerer Moleküle bis hin zu DNA-Abschnitten möglich geworden.

Mit Hilfe des ROKS- (*restricted open shell Kohn-Sham*)-Modells können auch Reaktionen im angeregten Zustand durch *ab initio*-MD simuliert werden. Speziell eignet sich ROKS für Photoreaktionen, die sich in erster Linie im HOMO-LUMO-Bild verstehen lassen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst ROKS für die Anwendung auf $\pi\pi^*$ -Anregungen angepasst. Dies ist durch eine auf ROHF- und SIC-Algorithmen aufbauende Modifikation der SCF-Gleichungen möglich geworden. Test der Methode an planaren π -Systemen bestätigt, daß die elektronische Konfiguration korrekt wiedergegeben wird. Die erhaltenen Singulett-Energien liegen jedoch zu nahe am Triplett.

Bei Rotation einer einzelnen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung liefert ROKS einen delokalisierten angeregten Singulett-Zustand, der sich in Übertragung des CASSCF-Bildes als zwitterionisch interpretieren läßt. Ein solcher Zustand wird auch für konjugierte Polyene erhalten. Die resultierenden Potentialkurven stimmen bis auf die zu geringe Singulett-Triplett-Aufspaltung mit den CIS-Ergebnissen überein.

Bindungsrotation der Cyaninen führt mit ROKS bei 90° auf einen lokalisierten, diradikalischen Zustand, der durch *charge transfer* aus dem polaren, geschlossenschaligen Grundzustand hervorgeht. Während der Rotation ändert sich die Singulett-Triplett-Aufspaltung erheblich, wodurch die ROKS-Potentialkurve verfälscht wird. Bei den protonierten Iminen werden bei Doppelbindungsrotation in der Stickstoff-Hälfte Cyanin-analoga, lokalisierte Diradikal-Zustände gefunden. In der Kohlenstoff-Hälfte entsprechen diese Zustände dem Grundzustand, der angeregte Zustand ist gemäß CASSCF-Rechnungen geschlossenschalig und dipolar und daher durch ROKS nicht zugänglich. ROKS liefert stattdessen einen diabatischen Übergang in den Grundzustand, der mit zunehmender Lokalisierung der Orbitale einhergeht.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die photochemische *trans-cis*-Isomerisierung eines unidirektionalen molekularen Rotors konnte durch ROKS-MD simuliert werden. Es wurde ein *least motion*-Mechanismus gefunden, bei dem die Doppelbindung und die benachbarten Einfachbindungen gemeinsam rotieren. Die Bewegung entspricht einer symmetrischen Schraubung entlang einer Achse senkrecht auf die Doppelbindungsebene.

Nach einem derartigen Mechanismus ist auch die mechanisch induzierte Doppelbindungsisomerisierung im Grundzustand möglich. Bei der mittels CPMD untersuchten Reaktion bleibt das π -System senkrecht zur Zugrichtung orientiert, so daß das ausgeübte Drehmoment maximal wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß ROKS eine praktikable Möglichkeit darstellt, HOMO-LUMO-angeregte, nicht entartete Singulett-Zustände zu beschreiben und damit Photoreaktionen *on the fly* zu simulieren. Die Abweichungen der ROKS-Ergebnisse vom Experiment und von anderen theoretischen Methoden liegen in der zu geringen Singulett-Triplett-Aufspaltung begründet. Diese kann durch die zur Konstruktion des Energiefunktionals verwendete Ziegler-Summenmethode zustande kommen. Dabei wird von Hartree-Fock-analogen Energieausdrücken ausgegangen, in denen die Selbstwechselwirkung im Hartree-Term durch den Austauschterm kompensiert wird. Ein wichtiger Schritt zur Weiterentwicklung der Methode könnte daher die Erweiterung auf selbstwechselwirkungskorrigierte Funktionale sein.

A Modifizierte Goedecker-Umrigar-Gleichungen

A.1 Schlüsselwörter im Input

Die folgende Beschreibung befasst sich mit der Implementierung der modifizierten Goedecker-Umrigar-SCF-Gleichungen. Grundlage ist das CPMD-Programm in der Version 3.9.1; in Version 3.9.2 sind die unsymmetrisch modifizierten Gleichungen bereits inbegriffen.

Die Kohn-Sham-Matrixelemente werden in der Quelltextdatei `forces.F` berechnet, so daß sich die Modifikation auf diese Datei beschränken kann. Es ist jedoch wünschenswert, daß die Verwendung der modifizierten Gleichungen durch ein Schlüsselwort im CPMD-Input steuerbar ist, außerdem sollen die numerischen Werte der Parameter λ_{AB} und λ_{BA} frei gewählt werden können.

Der folgende Abschnitt in der Sektion `&SYSTEM . . . &END` des CPMD-Inputs soll die Verwendung der unsymmetrisch modifizierten Gleichungen mit den Belegungen -0.5 und 0.5 für λ_{AB} und λ_{BA} signalisieren:

```
LOW SPIN EXCITATION
MODIFIED GOEDECKER PARAMETERS
-0.5 0.5
```

Weiterhin sollen auch die antisymmetrisch modifizierten Goedecker-Umrigar-Gleichungen implementiert werden. Das dazu nötige Schlüsselwort soll lauten

```
LOW SPIN EXCITATION
ANTI GOEDECKER PARAMETER
1.0
```

wobei der mit angegebene Parameter den Zahlenwert von $\frac{\lambda_{ji}-\lambda_{ij}}{2}$ angibt.

Die Angabe der Parameter soll optional sein, beim Weglassen soll mit den in dieser Arbeit verwendeten Werten gearbeitet werden.

A.2 Modifikationen im Code

Für die modifizierten Goedecker-Umrigar-Gleichungen sind eine boolesche Variable `TMGOE` und zwei Fließkommavariablen `MGMAB` und `MGMBA` zu deklarieren. Für die antisymmetrischen

A Modifizierte Goedecker-Umrigar-Gleichungen

Gleichungen ist zusätzlich eine boolesche Variable TAGOE und eine Fließkommavariablenvariable AGWGT nötig. Dies geschieht in der Datei `spin.inc`, deren Zeilen 21 bis 24 wie folgt modifiziert wurden:

```
LOGICAL      TLSE, TROKS, TROSS, TCAS22, TROOT, TEPROF, TPENAL, TMGOE,
&            TAGOE
COMMON/LSPIN2/TLSE, TROKS, TROSS, TCAS22, TROOT, TEPROF, TPENAL, TMGOE,
&            TAGOE
REAL*8       HABLSE, HAOLSE, HBOLSE, ROTAB, MGMAB, MG MBA, AGWGT
COMMON/LSPIN3/HABLSE, HAOLSE, HBOLSE, ROTAB, MGMAB, MG MBA, AGWGT
```

In Quelltextdatei `sysin.F` ist das Einlesen der Sektion `&SYSTEM ... &END` des CPMD-Inputs implementiert. Folgende Modifikationen sind anzubringen:

- Vorbelegung von TMGOE, MGMAB und MG MBA, Zeile 247 bis 250 müssen folgendermaßen lauten:

```
C      MODIFIED GOEDECKER DEFAULTS
      TMGOE = .FALSE.
      MGMAB = -0.5D0
      MG MBA = 0.5D0
C      ANTI GOEDECKER DEFAULTS
      TAGOE = .FALSE.
      AGWGT = 1.0D0
```

- Prüfen des Schlüsselwortes MODIFIED GOEDECKER und gegebenenfalls Einlesen der λ , Zeile 475 bis 483:

```
C      MODIFIED GOEDECKER
      ELSE IF (INDEX(LINE, 'MODIFIED') .NE. 0 .AND.
*           INDEX(LINE, 'GOEDECKER') .NE. 0) THEN
      TMGOE = .TRUE.
      IF (INDEX(LINE, 'PARAMETERS') .NE. 0) THEN
      READ(IUNIT, ERR=99, END=99, FMT=*) MGMAB, MG MBA
      ENDIF
      GOTO 10
C      ANTI GOEDECKER
      ELSE IF (INDEX(LINE, 'ANTI') .NE. 0 .AND.
*           INDEX(LINE, 'GOEDECKER') .NE. 0) THEN
      TAGOE = .TRUE.
      IF (INDEX(LINE, 'PARAMETER') .NE. 0) THEN
```

```

        READ(IUNIT,ERR=99,END=99,FMT=*) AGWGT
    ENDIF
    GOTO 10

```

C

- Fehlerüberprüfung, Zeile 872:

C

```

    IF(.NOT.TLSE.AND.TMGOE) THEN
        WRITE(*,*) ' MODIFIED GOEDECKER ONLY FOR ROKS '
        CALL STOPGM('SYSIN', ' ')
    ENDIF

```

```

    IF(.NOT.TLSE.AND.TAGOE) THEN
        WRITE(*,*) ' ANTI GOEDECKER ONLY FOR ROKS '
        CALL STOPGM('SYSIN', ' ')
    ENDIF

```

C

- Versenden der Werte an alle parallelen Instanzen, Zeile 1082:

```

    MSGLEN = 2 * 8/IRAT
    CALL MY_BCAST(TMGOE,MSGLEN,SOURCE,ALLGRP)
    MSGLEN = 3 * 8/IRAT
    CALL MY_BCAST(MGMAB,MSGLEN,SOURCE,ALLGRP)

```

Nach Einesen von &SYSTEM ... &END soll eine Bestätigung ausgegeben werden, daß die Flag TMGOE oder TAGOE gesetzt ist. In der Datei `setsys.F` muß folgendes in den Block `IF(TROKS)`, Zeile 682, eingefügt werden:

```

    IF(TMGOE) THEN
        WRITE(6,'(A)')
    *   ' MODIFIED GOEDECKER: GRIMM ET AL JCP 119 p11574 (2003) '
        WRITE(6,'(A,T50,2F8.3)') ' PARAMETERS ', MGMAB, MGMB
    ENDIF

    IF(TAGOE) THEN
        WRITE(6,'(A,T50,2F8.3)') ' ANTI GOEDECKER WEIGHT ',AGWGT
    ENDIF

```

Nun zur eigentlichen Modifikation in der Datei `forces.F`. Dazu ist die Prozedur `ADDUP` wie folgt anzupassen:

A Modifizierte Goedecker-Umrigar-Gleichungen

```

      SUBROUTINE ADDUP(NSTATE,A1,A2)
C Modified Goedecker
      IMPLICIT NONE
      INCLUDE 'spin.inc'
      INTEGER NSTATE,I,J
      REAL*8 A1(NSTATE,*),A2(NSTATE,*)
C
      ==-----
      DO I=1,NSTATE
        DO J=I,NSTATE
          A1(I,J)=A2(I,J)+A2(J,I)
          A1(J,I)=A1(I,J)
        ENDDO
      ENDDO

      IF(TMGOE) THEN
        A1(NSTATE,NSTATE-1) = 2.0*(1.0-MGMAB) * A2(NSTATE,NSTATE-1)
*
*          + 2.0 * MGMAB * A2(NSTATE-1,NSTATE)
        A1(NSTATE-1,NSTATE) = 2.0*(1.0-MGMBA) * A2(NSTATE-1,NSTATE)
*
*          + 2.0 * MGMBA * A2(NSTATE,NSTATE-1)
      ENDIF

      IF(TAGOE) THEN
        A1(NSTATE,NSTATE-1) =
*
*          AGWGT*(A2(NSTATE,NSTATE-1)-A2(NSTATE-1,NSTATE))
        A1(NSTATE-1,NSTATE) =
*
*          AGWGT*(A2(NSTATE-1,NSTATE)-A2(NSTATE,NSTATE-1))
      ENDIF

C
      ==-----
      RETURN
      END

```

Bis zur Abfrage IF(TMGOE) handelt es sich um die unmodifizierte Implementierung: A2 ist die i.A. unsymmetrische KS-Matrix und A1 die nach dem Goedecker-Umrigar-Schema symmetrisierte. Falls nun das unsymmetrische Verfahren verwendet werden soll, wird für die Berechnung von A1(NSTATE,NSTATE-1) und A1(NSTATE-,NSTATE) (d.h. θ_{ab} und θ_{ba}) die Gleichung 2.52 verwendet, für den antisymmetrischen Fall die Gleichung 2.65.

Weiterhin muß noch beachtet werden, daß beim Aufsummieren der Ergebnisse der einzelnen Instanzen in der Prozedur SUMMAT symmetrische KS-Matrizen angenommen werden. Für den

modifizierten Fall ist daher stattdessen die Prozedur GLOSUM zu verwenden. Zeilen 128 bis 134 in `forces.F` müssen daher lauten:

```
C
      IF(TMGOE.OR.TAGOE) THEN
        CALL GLOSUM(NSTATE*NSTATE,GAM)
      ELSE
        CALL SUMMAT(GAM,NSTATE,AUXC,IL_AUXC)
      ENDIF
C
```

A Modifizierte Goedecker-Umrigar-Gleichungen

B Tabellen

B.1 Rotationsbarrieren

Im Folgenden sind die Rotationsbarrieren der Polyene, Cyanine und protonierten Imine tabelliert, die als Differenz zwischen den Energien der *all trans*-Geometrie und dem Extremum nahe der 90°-Geometrie definiert sind. Negative Werte kennzeichnen Minima, positive Werte kennzeichnen Maxima.

B.1.1 Polyene

Im Folgenden sind die Rotationsbarrieren der Polyene tabelliert, die als Differenz zwischen den Energien der *all trans*-Geometrie und dem Extremum nahe der 90°-Geometrie definiert sind. Negative Werte kennzeichnen Minima, positive Werte kennzeichnen Maxima.

Tabelle B.1: Geschlossenschaliger Grundzustand der Polyene, Rotationsbarrieren

	C_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7
Butadien						
BLYP ^a	304,0	30,9				
B3LYP ^b	336,7	30,9				
RHF ^b	421,6	23,2				
Hexatrien						
BLYP	276,9	37,5	254,6			
B3LYP	318,4	34,7	286,6			
RHF	424,5	24,1	391,7			
Oktatertaen						
BLYP	265,4	33,4	225,7	38,9		
B3LYP	306,8	36,7	266,3	41,5		
RHF	424,5	25,1	388,8	27,0		
Dekapentaen						
BLYP	255,5	38,8	215,1	46,6	206,0	
B3LYP	302,0	36,7	253,8	43,4	243,1	
RHF	433,2	23,2	388,8	24,1	377,3	
Dodekahexaen						
BLYP	249,1	39,2	205,4	47,5	191,3	49,6
B3LYP	297,2	37,6	247,0	44,4	230,6	46,3
RHF	440,0	23,2	392,7	23,2	374,4	22,2

^aCPMD, 70 Rydberg, Referenzgeometrie^bGaussian 98, 6-31G****Tabelle B.2:** Adiabatischer Grundzustand der Polyene, Rotationsbarrieren

	C_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7
Butadien						
BLYP ^a	211,8	30,9				
B3LYP ^b	223,2	30,9				
(2,2)CAS ^c	279,8	34,7				
Hexatrien						
BLYP	196,2	37,5	179,3			
B3LYP	208,7	35,0	192,4			
(2,2)CAS	271,6	19,8	251,3			
Oktatertaen						
BLYP	180,3	33,4	156,4	38,9		
B3LYP	192,5	37,1	167,2	41,4		
(2,2)CAS	272,3	20,2	238,6	37,1		
Dekapentaen						
BLYP	177,9	38,8	151,7	46,6	145,7	
B3LYP	185,2	37,3	156,3	43,5	149,5	
(2,2)CAS	267,2	19,1	232,9	14,2	222,9	
Dodekahexaen						
BLYP	172,5	39,2	144,9	47,5	135,9	49,6
B3LYP	179,9	38,1	149,1	44,7	138,5	46,5
(2,2)CAS	268,7	19,3	229,9	15,2	215,6	31,9

^aCPMD, LSD, 70 Rydberg, Referenzgeometrie^bGaussian 98, LSD, 6-31G**^cGaussian 98, 6-31G**

Tabelle B.3: Angeregter Singulett-Zustand der Polyene (ROKS-Geometrie), Rotationsbarrieren

	C_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7
Butadien						
ROKS ^a	-9,6	148,8				
TD-B3LYP ^b	-180,4	45,3				
CIS ^b	-77,2	136,0				
(2,2)CAS	-103,6	180,7				
Hexatrien						
ROKS	46,1	112,7	11,2			
TD-B3LYP	-105,2	100,3	-128,3			
CIS	11,6	100,3	-15,4			
(2,2)CAS	-0,7	119,7	-10,9			
Oktatertaen						
ROKS	92,2	91,9	43,5	172,1		
TD-B3LYP	-35,7	87,8	-90,7	78,2		
CIS	77,2	74,3	34,7	152,4		
(2,2)CAS	75,2	89,2	49,5	191,4		
Dekapentaen						
ROKS	112,8	71,9	58,3	134,0	45,1	
TD-B3LYP	1,9	72,4	-56,0	102,3	-67,5	
CIS	124,5	58,9	75,3	111,9	61,8	
(2,2)CAS	129,4	67,9	95,0	137,3	84,4	
Dodekahexaen						
ROKS	133,0	64,6	75,8	110,5	56,1	157,2
TD-B3LYP	30,9	64,6	-34,7	111,0	-50,2	86,8
CIS	160,2	49,2	107,1	85,9	85,9	132,2
(2,2)CAS	169,4	55,2	131,4	102,1	112,5	194,0

^aReferenzgeometrie: CPMD, ROKS, BLYP, 70 Rydberg^bGaussian 98, 6-31G****Tabelle B.4:** Triplettzustand der Polyene, Rotationsbarrieren

	C_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7
Butadien						
BLYP ^a	-12,8	50,0				
B3LYP ^b	-19,1	51,5				
Hexatrien						
BLYP	20,0	82,4	7,1			
B3LYP	19,9	89,7	1,6			
Oktatertaen						
BLYP	46,9	69,6	27,3	126,7		
B3LYP	44,9	70,9	19,2	132,0		
Dekapentaen						
BLYP	60,8	59,1	38,9	99,6	33,2	
B3LYP	62,2	60,5	33,1	102,2	26,2	
Dodekahexaen						
BLYP	74,3	55,1	50,7	86,5	42,0	121,6
B3LYP	74,7	54,8	43,7	85,7	33,1	123,1

^aCPMD, ROKS, 70 Rydberg, Referenzgeometrie^bGaussian 98, LSD, 6-31G**

B.1.2 Cyanine

Tabelle B.5: Grundzustand

	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6
Trimethin				
BLYP ^a	120,2			
B3LYP ^b	125,1			
B3LYP, LSD ^b	125,0			
HF ^b	110,0			
Pentamethin				
BLYP ^a	126,4	126,4		
B3LYP ^b	131,2	133,2		
B3LYP, LSD ^b	131,2	133,3		
HF ^b	113,8	104,7		
Heptamethin				
BLYP ^a	135,4	116,7	133,9	
B3LYP ^b	143,7	122,0	137,4	
B3LYP, LSD ^b	143,8	122,0	137,3	
HF ^b	128,5	89,5	109,4	
Nonamethin				
BLYP ^a	141,6	107,4	137,6	122,3
B3LYP ^b	146,8	112,1	144,6	127,6
B3LYP, LSD ^b	146,5	112,3	144,5	127,7
HF ^b	125,6	77,6	124,1	91,2

^aCPMD, 70 Rydberg, Referenzgeometrie^bGaussian 98, 6-31G**

Tabelle B.6: Angeregter Singulett-Zustand

	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6
Trimethin				
ROKS ^a	6,0			
TD-B3LYP ^b	-225,0			
CIS ^b	-121,1			
Pentamethin				
ROKS	51,6	49,5		
TD-B3LYP	-165,3	-194,4		
CIS	-32,9	-42,0		
Heptamethin				
ROKS	74,2	87,8	63,2	
TD-B3LYP	-98,9	-151,1	-180,7	
CIS	27,1	32,9	-0,2	
Nonamethin				
ROKS	88,4	102,4	72,3	85,8
TD-B3LYP	-50,4	-116,2	-111,5	-157,5
CIS	73,0	98,6	35,7	45,9

^aCPMD, 70 Rydberg, Referenzgeometrie^bGaussian 98, 6-31G****Tabelle B.7:** Triplettzustand

	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6
Trimethin				
ROKS ^a	51,9			
B3LYP	54,1			
Pentamethin				
ROKS	85,1	88,7		
B3LYP	92,4	85,3		
Heptamethin				
ROKS	96,5	103,3	95,5	
B3LYP	106,8	108,5	93,2	
Nonamethin				
ROKS	103,6	104,7	97,6	105,9
B3LYP	116,1	112,4	97,0	106,8

^aCPMD, ROKS, 70 Rydberg, Referenzgeometrie^bGaussian 98, LSD, 6-31G**

B.1.3 Protonierte Imine

Tabelle B.8: Grundzustandsbarrieren der protonierten Imine. Die nachgestellten Indizes bei den *spin restricted*-Werten kennzeichnen die Grenzorbitale (tiefgestellt: HOMO, hochgestellt: LUMO). *N* steht für Orbitale, die im Stickstoff-Fragment lokalisiert sind, *C* für Orbitale im Polyen-Fragment und *D* für delokalisierte Orbitale.

	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7	C_7C_8	C_8C_9	C_9C_{10}	$C_{10}C_{11}$
Trimethin									
BLYP ^a	56,6 ^{N_C}	260,6 ^{D_D}							
BLYP, LSD ^a	56,6	223,3							
B3LYP ^b	55,7	289,4							
B3LYP, LSD ^b	55,8	236,1							
RHF ^b	47,5	308,3							
Pentamethin									
BLYP	89,4 ^{N_C}	188,6 ^{D_D}	59,4 ^{N_C}	249,5 ^{D_D}					
BLYP, LSD	89,4	183,1	59,2	198,9					
B3LYP	86,2	200,2	56,3	271,3					
B3LYP, LSD	86,3	200,0	56,3	226,4					
RHF	71,2	191,5	42,3	316,2					
Heptamethin									
BLYP	107,0 ^{N_C}	153,6 ^{C_N}	88,9 ^{N_C}	182,6 ^{D_D}	53,2 ^{C_N}	239,5 ^{D_D}			
BLYP, LSD	107,0	152,2	89,0	169,1	53,2	183,2			
B3LYP	104,9	163,0	85,9	203,0	52,4	277,5			
B3LYP, LSD	105,2	163,3	86,1	203,1	52,6	254,9			
RHF	86,5	145,4	62,5	207,7	37,3	343,9			
Nonamethin									
BLYP	120,1 ^{N_C}	133,9 ^{C_N}	109,2 ^{N_C}	153,9 ^{D_D}	81,4 ^{N_C}	181,5 ^{D_D}	51,3 ^{N_C}	237,7 ^{D_D}	
BLYP, LSD	120,1	134,0	109,2	147,3	81,4	161,0	51,3	177,3	
B3LYP	117,8	139,5	104,7	–	77,6	206,0	49,1	–	
B3LYP, LSD	118,1	139,5	104,7	–	77,7	206,9	49,3	182,9	
RHF	96,9	117,8	74,0	74,0	51,0	225,2	32,7	360,1	
Undekamethin									
BLYP	128,6 ^{N_C}	121,0 ^{C_N}	121,0 ^{N_C}	135,9 ^{C_N}	98,9 ^{N_C}	183,9 ^{C_N}	75,0 ^{N_C}	235,8 ^{D_D}	48,8 ^{N_N}
BLYP, LSD	110,5	–	120,5	132,2	99,0	153,8	75,0	154,5	48,8
B3LYP	–	–	119,0	146,8	93,8	171,3	70,9	206,9	46,7
B3LYP, LSD	–	–	119,4	145,5	94,0	171,2	71,0	163,1	46,8
RHF	–	–	84,7	125,2	59,0	166,3	42,4	239,6	29,2

^aCPMD, 70 Rydberg, Referenzgeometrie

^bGaussian 98, 6-31G**

Tabelle B.9: Angeregter Singulett-Zustand

	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7	C_7C_8	C_8C_9	C_9C_{10}	$C_{10}C_{11}$
Trimethin									
ROKS ^a	51,4	-3,4							
ROKS,lok. ^b		-134,5							
TD-B3LYP ^c	-215,2	-234,5							
(4,4)CAS ^c	-248,7	-173,6							
CIS ^c	-81,0	-249,9							
Pentamethin									
ROKS	72,1	68,8	106,2	67,6					
ROKS,lok.		-26,6		-58,7					
TD-B3LYP	-106,0	-188,0	-109,2	-129,8					
CIS	31,8	-111,9	38,6	-138,0					
(6,6)CAS	47,5	-140,9	56,8	-4,4					
Heptamethin									
ROKS	89,1	37,3	94,7	85,8	101,0	108,4			
ROKS, lok.				0,8		-13,0			
TD-B3LYP	-131,2	-165,5	-137,3	-125,6	-46,1	-57,9			
CIS	42,5	-25,1	50,2	-65,6	98,4	-36,7			
Nonamethin									
ROKS	95,4	89,6	90,5	56,0	113,1	93,2	81,7	133,7	
ROKS,lok.						16,9		15,5	
TD-B3LYP	-98,8	-129,0	-141,5	4,7	-105,2	-74,4	4,0	-6,9	
(10,10)CAS	81,9	-97,3	-24,1	-70,7	61,0	-1,8	94,8	-	
CIS	76,2	62,7	53,1	30,9	96,5	-21,2	73,3	45,3	
Undekamethin									
ROKS	111,5	91,6	89,1	66,4	-	97,4	109,2	-	70,3
ROKS,lok.						41,5		30,7	
TD-B3LYP	-62,3	-	-115,9	-106,7	-	-	-70,4	-48,8	39,9
CIS	138,9	123,5	71,4	54,0	-	20,3	122,5	15,4	58,9

^aReferenzgeometrie: CPMD, ROKS, BLYP, 70 Rydberg^bLokalisierte Lösung: Offenschaliger Grundzustand^cGaussian 98, 6-31G****Tabelle B.10:** Triplettzustand

	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7	C_7C_8	C_8C_9	C_9C_{10}	$C_{10}C_{11}$
Trimethin									
BLYP ^a	42,8	-29,8							
B3LYP ^b	46,8	-30,8							
Pentamethin									
BLYP	106,5	45,3	117,9	13,0					
B3LYP	118,4	36,6	127,3	11,6					
Heptamethin									
BLYP	108,4	89,2	128,3	54,0	93,1	40,0			
B3LYP	120,0	81,8	138,7	43,9	94,0	39,4			
Nonamethin									
BLYP	109,2	101,6	114,7	51,9	120,1	59,5	75,4	57,8	
B3LYP	123,3	108,4	125,9	49,9	132,5	50,9	75,5	57,7	
Undekamethin									
BLYP	115,8	103,4	108,4	95,0	122,3	76,5	108,7	65,6	65,2
B3LYP	130,8	115,3	118,9	93,3	147,5	66,4	116,9	57,9	65,5

^aCPMD, ROKS, 70 Rydberg, Referenzgeometrie^bGaussian 98, LSD, 6-31G**

B.2 Geometrien

B.2.1 Polymethinfragmente

Es folgen Tabellen mit den optimierten Bindungslängen der Polymethinfragmente.

Tabelle B.11 zeigt die optimierten Bindungslängen der Polymethin-Kationen, Radikale und Anionen mit den Kettenlängen 5 bis 11 (BLYP, 6-31G**, LSD für die Radikale) Alle Systeme besitzen C_{2v} -Symmetrie. Die Bindungslängen unterscheiden sich für Kationen, Radikal und Anion nicht wesentlich. Bei den längeren Molekülen ist an den Kettenenden eine Alternanz festzustellen, die zur Mitte hin abnimmt.

In Tabelle B.12 folgen die Bindungslängen und Pyramidalisierungswinkel der stickstoffsubstituierten Polyimine. (BLYP, 6-31G**, LSD für die Radikale). Als Maß für die Pyramidalisierung wurde der uneigentliche Torsionswinkel

$$\theta_{NRH_2} = \angle H_1 N_1 C_2 H'_1$$

gewählt. Werte von 180° entsprechen einer planaren Aminogruppe, bei 90° stehen die beiden durch die NC-Bindung und je einem der beiden Amino-Wasserstoffatome festgelegten Ebenen aufeinander senkrecht.

Die neutralen Moleküle mit ungerader Kettenlänge sind aminosubstituierte Polyene (Polyenamine) mit pyramidalen NRH_2 -Gruppen, wohingegen die Radikalkationen planar sind. Die Polymethinamin-Radikale gerader Kettenlänge sind am Stickstoff ebenfalls pyramidal.

Tabelle B.11: Bindungslängen der Polymethine

	C_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6
Kettenlänge 5					
Kation	1,376	1,421			
Radikal	1,375	1,421			
6-31++G**	1,394	1,422			
Anion	1,386	1,422			
6-31++G**	1,394	1,422			
Kettenlänge 7					
Kation	1,370	1,429	1,401		
Radikal	1,368	1,431	1,401		
6-31++G**	1,372	1,433	1,403		
Anion	1,378	1,429	1,405		
6-31++G**	1,386	1,429	1,409		
Kettenlänge 9					
Kation	1,367	1,433	1,394	1,410	
Radikal	1,365	1,436	1,392	1,412	
6-31++G**	1,369	1,438	1,395	1,414	
Anion	1,374	1,433	1,398	1,413	
6-31++G**	1,381	1,433	1,402	1,415	
Kettenlänge 11					
Kation	1,365	1,436	1,390	1,415	1,403
Radikal	1,363	1,439	1,388	1,418	1,403
6-31++G**	1,367	1,441	1,390	1,420	1,405
Anion	1,371	1,435	1,394	1,417	1,406
6-31++G**	1,378	1,435	1,397	1,419	1,409

Tabelle B.12: Bindungslängen der Amino-Polymethine. n steht für die Kettenlänge, wobei der Stickstoff mitgezählt wird.

n	θ_{NRH_2}	N_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7	C_7C_8	C_8C_9	C_9C_{10}
Polymethinamin-Radikale										
4	133,5	1,391	1,391	1,382						
6	135,7	1,386	1,374	1,408	1,416	1,365				
8	137,2	1,383	1,367	1,418	1,394	1,391	1,426	1,357		
10	138,1	1,381	1,364	1,423	1,384	1,402	1,405	1,381	1,432	1,353
Ungeradzahlige Radikalkationen										
3	180,0	1,318	1,404							
5	180,0	1,319	1,406	1,403	1,378					
7	180,0	1,324	1,399	1,394	1,397	1,415	1,366			
9	180,0	1,328	1,394	1,394	1,399	1,399	1,389	1,422	1,360	
11	180,0	1,332	1,390	1,396	1,397	1,396	1,395	1,404	1,383	1,427 1,356
Polyenamine										
3	130,8	1,395	1,339							
5	134,4	1,387	1,350	1,449	1,343					
7	136,2	1,384	1,353	1,440	1,355	1,447	1,344			
9	137,4	1,382	1,355	1,437	1,359	1,438	1,357	1,446	1,344	
11	138,1	1,381	1,356	1,436	1,361	1,434	1,361	1,436	1,358	1,446 1,345

B.2.2 Polyene bei 90°

Es folgen die Bindungslängen der Polyene bei 90° in Å. Die rotierten Bindungen sind jeweils fett gedruckt. Zu Vergleichszwecken sind die Ergebnisse für die planare Geometrie aus Tabelle 4.3 angegeben.

Tabelle B.13: Butadien

	C_1C_2	C_2C_3	C_3C_4
<i>all trans</i> , planar			
S_0	1,343	1,455	1,343
S_1	1,437	1,383	1,437
T	1,455	1,364	1,455
$\angle HC_1C_2C_3 = 90^\circ$			
S_0	1,438	1,406	1,378
S_0^{lsd}	1,461	1,400	1,384
S_1	1,423	1,410	1,378
T	1,460	1,399	1,381
$\angle C_1C_2C_3C_4 = 90^\circ$			
S_0	1,335	1,488	1,335
S_0^{lsd}	1,335	1,488	1,335
S_1	1,404	1,427	1,419
T	1,337	1,484	1,455

Tabelle B.14: Hexatrien

	C_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6
<i>all trans</i> , planar					
S_0	1,344	1,447	1,355	1,447	1,344
S_1	1,399	1,390	1,440	1,390	1,399
T	1,409	1,376	1,453	1,376	1,409
$\angle HC_1C_2C_3 = 90^\circ$					
S_0	1,449	1,384	1,408	1,417	1,367
S_0^{lsd}	1,463	1,378	1,410	1,417	1,367
S_1	1,432	1,387	1,404	1,417	1,365
T	1,463	1,376	1,410	1,417	1,365
$\angle C_1C_2C_3C_4 = 90^\circ$					
S_0	1,336	1,485	1,347	1,455	1,344
S_0^{lsd}	1,336	1,485	1,347	1,455	1,344
S_1	1,340	1,457	1,448	1,384	1,430
T	1,338	1,473	1,465	1,364	1,450
$\angle C_2C_3C_4C_5 = 90^\circ$					
S_0	1,380	1,400	1,457	1,400	1,380
S_0^{lsd}	1,385	1,397	1,473	1,397	1,385
S_1	1,382	1,400	1,453	1,400	1,382
T	1,383	1,395	1,471	1,395	1,383

Tabelle B.15: Oktatetraen

	C_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7	C_7C_8
<i>all trans, planar</i>							
S_0	1,347	1,444	1,360	1,436	1,360	1,444	1,347
S_1	1,382	1,400	1,423	1,381	1,423	1,400	1,382
T	1,387	1,392	1,435	1,369	1,435	1,392	1,387
$\angle HC_1C_2C_3 = 90^\circ$							
S_0	1,444	1,375	1,413	1,399	1,386	1,428	1,356
$S_0^{l_{sd}}$	1,464	1,370	1,421	1,396	1,392	1,426	1,360
S_1	1,436	1,380	1,414	1,398	1,390	1,424	1,361
T	1,463	1,368	1,422	1,394	1,391	1,426	1,359
$\angle C_1C_2C_3C_4 = 90^\circ$							
S_0	1,336	1,485	1,350	1,446	1,357	1,447	1,347
$S_0^{l_{sd}}$	1,336	1,484	1,350	1,446	1,357	1,447	1,347
S_1	1,338	1,469	1,410	1,389	1,440	1,391	1,400
T	1,337	1,476	1,421	1,375	1,454	1,379	1,410
$\angle C_2C_3C_4C_5 = 90^\circ$							
S_0	1,382	1,397	1,464	1,378	1,408	1,417	1,365
$S_0^{l_{sd}}$	1,385	1,396	1,474	1,376	1,412	1,416	1,367
S_1	1,382	1,397	1,459	1,379	1,408	1,415	1,367
T	1,383	1,395	1,473	1,373	1,412	1,416	1,366
$\angle C_3C_4C_5C_6 = 90^\circ$							
S_0	1,344	1,455	1,347	1,483	1,347	1,455	1,344
$S_0^{l_{sd}}$	1,344	1,455	1,347	1,483	1,347	1,455	1,344
S_1	1,385	1,413	1,402	1,453	1,404	1,412	1,387
T	1,344	1,455	1,350	1,470	1,466	1,364	1,450

Tabelle B.16: Dekapentaen

	C_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7	C_7C_8	C_8C_9	C_9C_{10}
<i>all trans, planar</i>									
S_0	1,347	1,441	1,362	1,431	1,365	1,431	1,362	1,441	1,347
S_1	1,371	1,407	1,409	1,383	1,421	1,383	1,409	1,407	1,371
T	1,373	1,403	1,418	1,373	1,432	1,373	1,418	1,403	1,373
$\angle HC_1C_2C_3 = 90^\circ$									
S_0	1,451	1,370	1,422	1,389	1,400	1,407	1,382	1,431	1,356
$S_0^{l_{sd}}$	1,465	1,367	1,426	1,387	1,403	1,407	1,384	1,431	1,357
S_1	1,440	1,376	1,419	1,390	1,400	1,406	1,384	1,428	1,358
T	1,464	1,364	1,427	1,385	1,403	1,406	1,383	1,431	1,356
$\angle C_1C_2C_3C_4 = 90^\circ$									
S_0	1,336	1,484	1,353	1,442	1,362	1,436	1,362	1,444	1,348
$S_0^{l_{sd}}$	1,336	1,484	1,352	1,443	1,362	1,436	1,362	1,444	1,348
S_1	1,337	1,475	1,391	1,399	1,426	1,382	1,424	1,402	1,383
T	1,337	1,479	1,397	1,390	1,438	1,370	1,436	1,395	1,388
$\angle C_2C_3C_4C_5 = 90^\circ$									
S_0	1,383	1,396	1,467	1,371	1,419	1,396	1,390	1,425	1,360
$S_0^{l_{sd}}$	1,385	1,396	1,475	1,368	1,422	1,395	1,393	1,425	1,361
S_1	1,383	1,396	1,462	1,372	1,418	1,396	1,391	1,424	1,361
T	1,383	1,395	1,474	1,366	1,423	1,394	1,392	1,426	1,359
$\angle C_3C_4C_5C_6 = 90^\circ$									
S_0	1,344	1,455	1,348	1,481	1,351	1,446	1,357	1,447	1,347
$S_0^{l_{sd}}$	1,344	1,455	1,347	1,482	1,351	1,446	1,357	1,447	1,347
S_1	1,344	1,454	1,351	1,466	1,411	1,389	1,440	1,392	1,400
T	1,344	1,455	1,349	1,474	1,423	1,375	1,454	1,379	1,410
$\angle C_4C_5C_6C_7 = 90^\circ$									
S_0	1,366	1,416	1,409	1,377	1,469	1,377	1,409	1,416	1,366
$S_0^{l_{sd}}$	1,367	1,416	1,411	1,376	1,476	1,376	1,412	1,416	1,367
S_1	1,367	1,414	1,409	1,378	1,466	1,378	1,409	1,414	1,367
T	1,366	1,416	1,412	1,373	1,475	1,373	1,412	1,416	1,365

Tabelle B.17: Dodekahexaen

	C_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7	C_7C_8	C_8C_9	C_9C_{10}	$C_{10}C_{11}$	$C_{11}C_{12}$
<i>all trans, planar</i>											
S_0	1,347	1,440	1,362	1,430	1,366	1,427	1,366	1,430	1,362	1,412	1,347
S_1	1,366	1,414	1,400	1,389	1,416	1,382	1,416	1,389	1,400	1,414	1,366
T	1,367	1,412	1,406	1,382	1,425	1,373	1,425	1,382	1,406	1,440	1,367
$\angle HC_1C_2C_3 = 90^\circ$											
S_0	1,451	1,368	1,426	1,383	1,406	1,398	1,392	1,412	1,378	1,433	1,355
S_0^{lsd}	1,464	1,365	1,428	1,383	1,409	1,398	1,395	1,412	1,380	1,433	1,355
S_1	1,442	1,374	1,422	1,387	1,405	1,398	1,394	1,409	1,382	1,430	1,357
T	1,464	1,362	1,430	1,380	1,410	1,396	1,394	1,412	1,378	1,434	1,355
$\angle C_1C_2C_3C_4 = 90^\circ$											
S_0	1,336	1,484	1,353	1,441	1,364	1,432	1,367	1,432	1,364	1,442	1,349
S_0^{lsd}	1,336	1,484	1,353	1,441	1,364	1,431	1,367	1,432	1,364	1,442	1,349
S_1	1,337	1,477	1,381	1,407	1,413	1,386	1,425	1,386	1,412	1,410	1,374
T	1,336	1,480	1,383	1,403	1,422	1,375	1,435	1,376	1,420	1,406	1,376
$\angle C_2C_3C_4C_5 = 90^\circ$											
S_0	1,383	1,395	1,468	1,366	1,425	1,387	1,402	1,406	1,382	1,430	1,357
S_0^{lsd}	1,384	1,397	1,475	1,365	1,427	1,387	1,404	1,406	1,384	1,430	1,357
S_1	1,383	1,396	1,465	1,368	1,424	1,387	1,402	1,406	1,383	1,429	1,358
T	1,383	1,395	1,474	1,363	1,428	1,385	1,404	1,405	1,383	1,430	1,356
$\angle C_3C_4C_5C_6 = 90^\circ$											
S_0	1,344	1,455	1,348	1,481	1,353	1,442	1,363	1,435	1,362	1,443	1,349
S_0^{lsd}	1,344	1,455	1,348	1,482	1,353	1,443	1,362	1,436	1,362	1,444	1,348
S_1	1,344	1,455	1,350	1,472	1,392	1,399	1,426	1,382	1,425	1,402	1,384
T	1,344	1,455	1,349	1,476	1,398	1,390	1,438	1,370	1,436	1,395	1,387
$\angle C_4C_5C_6C_7 = 90^\circ$											
S_0	1,366	1,415	1,409	1,376	1,472	1,369	1,420	1,395	1,391	1,425	1,360
S_0^{lsd}	1,367	1,416	1,412	1,375	1,477	1,368	1,422	1,395	1,393	1,426	1,361
S_1	1,367	1,414	1,409	1,377	1,469	1,370	1,419	1,395	1,392	1,424	1,361
T	1,366	1,416	1,412	1,373	1,476	1,366	1,423	1,394	1,392	1,426	1,359
$\angle C_5C_6C_7C_8 = 90^\circ$											
S_0	1,347	1,447	1,358	1,446	1,351	1,481	1,351	1,446	1,358	1,447	1,347
S_0^{lsd}	1,347	1,447	1,358	1,446	1,351	1,481	1,351	1,445	1,358	1,446	1,347
S_1	1,374	1,416	1,399	1,413	1,385	1,464	1,385	1,412	1,400	1,415	1,374
T	1,409	1,379	1,454	1,375	1,423	1,473	1,352	1,446	1,358	1,446	1,347

B.2.3 Cyanine bei 90°

Die folgenden Tabellen beinhalten die optimierten Geometrien der Cyanine bei um 90° rotierten Bindungen an. Außerdem wurden die Bindungslängen der *all trans*-Geometrien (Tabelle 4.7) zum Vergleich mit angegeben. Als Maß für die Pyramidalisierung wurden in Tabelle B.22 die uneigentlichen Torsionswinkel

$$\theta_1 = \angle H_1 N_1 C_2 H'_1$$

und

$$\theta_2 = \angle H_n C_{n-1} N_n H'_n$$

gewählt. Werte von 180° entsprechen einer planaren Aminogruppe, bei 90° stehen die beiden durch die NC-Bindung und je einem der beiden Amino-Wasserstoffatome festgelegten Ebenen aufeinander senkrecht.

Tabelle B.18: Trimethin (Kettenlänge 5, 6 π -Elektronen)

	N_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4N_5
<i>all trans, planar</i>				
S_0	1,332	1,390	1,390	1,332
S_1	1,363	1,431	1,431	1,363
T	1,368	1,419	1,419	1,368
$\angle N_1C_2C_3C_4 = 90^\circ$				
S_0	1,299	1,453	1,364	1,352
S_1	1,393	1,454	1,418	1,325
T	1,379	1,452	1,431	1,329

Tabelle B.19: Pentamethin (Kettenlänge 7, 8 π -Elektronen)

	N_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6N_7
<i>all trans, planar</i>						
S_0	1,339	1,389	1,397	1,397	1,389	1,339
S_1	1,352	1,410	1,411	1,411	1,410	1,352
T	1,355	1,407	1,408	1,408	1,407	1,355
$\angle N_1C_2C_3C_4 = 90^\circ$						
S_0	1,300	1,450	1,370	1,420	1,373	1,351
S_1	1,397	1,459	1,393	1,403	1,403	1,330
T	1,370	1,458	1,407	1,396	1,411	1,337
$\angle C_2C_3C_4C_5 = 90^\circ$						
S_0	1,365	1,356	1,465	1,368	1,415	1,317
S_1	1,330	1,413	1,450	1,399	1,392	1,364
T	1,334	1,407	1,452	1,406	1,390	1,365

Tabelle B.20: Heptamethin (Kettenlänge 9, 10 π -Elektronen)

	N_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7	C_7C_8	C_7N_9
<i>all trans, planar</i>								
S_0	1,341	1,385	1,400	1,395	1,395	1,400	1,385	1,341
S_1	1,351	1,400	1,404	1,409	1,409	1,404	1,400	1,351
T	1,352	1,400	1,403	1,406	1,406	1,403	1,400	1,352
$\angle N_1C_2C_3C_4 = 90^\circ$								
S_0	1,302	1,448	1,374	1,419	1,379	1,414	1,375	1,353
S_1	1,396	1,461	1,380	1,412	1,399	1,397	1,397	1,335
T	1,363	1,462	1,389	1,405	1,411	1,391	1,403	1,343
$\angle C_2C_3C_4C_5 = 90^\circ$								
S_0	1,372	1,353	1,469	1,368	1,419	1,384	1,399	1,328
S_1	1,335	1,405	1,455	1,386	1,406	1,408	1,384	1,361
T	1,350	1,381	1,465	1,400	1,397	1,420	1,386	1,359
$\angle C_3C_4C_5C_6 = 90^\circ$								
S_0	1,321	1,412	1,369	1,464	1,360	1,431	1,367	1,360
S_1	1,368	1,391	1,396	1,457	1,393	1,403	1,400	1,334
T	1,364	1,394	1,392	1,459	1,398	1,399	1,404	1,336

Tabelle B.21: Nonamethin (Kettenlänge 11, 12 π -Elektronen)

	N_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7	C_7C_8	C_8C_9	C_9C_{10}	$C_{10}N_{11}$
<i>all trans, planar</i>										
S_0	1,345	1,383	1,403	1,392	1,398	1,398	1,392	1,403	1,383	1,345
S_1	1,351	1,394	1,403	1,405	1,404	1,404	1,405	1,403	1,394	1,351
T	1,351	1,393	1,401	1,403	1,401	1,401	1,403	1,401	1,393	1,351
$\angle N_1C_2C_3C_4 = 90^\circ$										
S_0	1,306	1,449	1,374	1,418	1,381	1,413	1,382	1,413	1,376	1,354
S_1	1,390	1,462	1,373	1,419	1,393	1,400	1,400	1,398	1,393	1,340
T	1,359	1,463	1,379	1,413	1,403	1,393	1,410	1,394	1,396	1,347
$\angle C_2C_3C_4C_5 = 90^\circ$										
S_0	1,379	1,351	1,472	1,366	1,422	1,383	1,405	1,393	1,392	1,335
S_1	1,350	1,382	1,466	1,377	1,413	1,403	1,395	1,414	1,385	1,358
T	1,358	1,371	1,470	1,390	1,403	1,415	1,391	1,414	1,388	1,354
$\angle C_3C_4C_5C_6 = 90^\circ$										
S_0	1,328	1,412	1,370	1,466	1,361	1,431	1,373	1,420	1,373	1,358
S_1	1,371	1,391	1,395	1,461	1,382	1,410	1,397	1,399	1,394	1,338
T	1,362	1,398	1,386	1,465	1,385	1,406	1,406	1,394	1,399	1,343
$\angle C_4C_5C_6C_7 = 90^\circ$										
S_0	1,364	1,366	1,433	1,359	1,469	1,368	1,419	1,385	1,397	1,332
S_1	1,335	1,399	1,403	1,392	1,458	1,381	1,409	1,406	1,382	1,365
T	1,343	1,389	1,414	1,378	1,465	1,391	1,402	1,415	1,383	1,363

Tabelle B.22: NH_2 -Gruppen-Pyramidalisierung (θ_1/θ_2) der Cyanine. n kennzeichnet die Kettenlänge.

	$2 : n - 2$	$3 : n - 3$	$4 : n - 4$	$5 : n - 5$
Trimethin, $n = 5$				
S_0	178,8 / 176,1			
S_1	178,8 / 176,1			
T	147,6 / 179,7			
Pentamethin, $n = 7$				
S_0	179,0 / 179,1	170,4 / 179,8		
S_1	138,9 / 179,9	179,8 / 170,2		
T	152,5 / 179,5	179,1 / 169,1		
Heptamethin, $n = 9$				
S_0	177,6 / 178,7	159,0 / 179,9	179,9 / 176,0	
S_1	139,2 / 179,5	179,0 / 179,2	174,0 / 179,1	
T	157,4 / 179,3	176,4 / 179,2	178,2 / 180,0	
Nonamethin, $n = 11$				
S_0	175,9 / 174,2	149,9 / 180,0	179,2 / 177,7	166,6 / 179,9
S_1	142,8 / 179,1	177,2 / 179,8	178,3 / 178,6	179,4 / 179,5
T	159,8 / 179,9	178,7 / 179,3	173,1 / 179,9	179,0 / 179,7

B.2.4 Protonierte Imine bei 90°

Es folgen die Bindungslängen und Pyramidalisierungswinkel der protonierten Imine bei 90° in Å. Die rotierten Bindungen sind jeweils fett gedruckt. Die ROKS-Bindungslängen für die Doppelbindungsrotation in der Methylen-Hälfte beziehen sich dabei auf die delokalisierte Lösung, da für die lokalisierte Lösung ein Grundzustand vorliegt und die Geometrie mit der LSD-Grundzustandsgeometrie identisch ist. Fehlende Einträge kennzeichnen nicht konvergierte Ergebnisse. Zu Vergleichszwecken sind auch die Ergebnisse für die planare Geometrie aus Tabelle 4.12 angegeben.

Tabelle B.23: Trimethin

	N_1C_2	C_2C_3	C_3C_4
<i>all trans</i> , planar			
S_0	1,309	1,427	1,352
S_1	1,391	1,430	1,440
T	1,359	1,398	1,477
$\angle N_1C_2C_3C_4 = 90^\circ$			
S_0	1,294	1,469	1,335
S_0^{lsd}	1,293	1,468	1,335
S_1	1,387	1,453	1,409
T	1,303	1,462	1,457
$\angle C_2C_3C_4H = 90^\circ$			
S_0	1,342	1,375	1,416
S_0^{lsd}	1,331	1,404	1,447
S_1	1,332	1,417	1,403
T	1,327	1,413	1,442

Tabelle B.24: Pentamethin

	N_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6
<i>all trans</i> , planar					
S_0	1,321	1,406	1,376	1,429	1,353
S_1	1,358	1,419	1,435	1,408	1,395
T	1,347	1,402	1,426	1,386	1,426
$\angle N_1C_2C_3C_4 = 90^\circ$					
S_0	1,296	1,460	1,355	1,448	1,345
S_0^{lsd}	1,297	1,460	1,355	1,448	1,345
S_1	1,393	1,452	1,406	1,410	1,387
T	1,329	1,457	1,442	1,385	1,418
$\angle C_2C_3C_4C_5 = 90^\circ$					
S_0	1,355	1,366	1,455	1,401	1,377
S_0^{lsd}	1,352	1,372	1,463	1,396	1,380
S_1	1,340	1,398	1,444	1,418	1,386
T	1,328	1,411	1,454	1,398	1,382
$\angle C_3C_4C_5C_6 = 90^\circ$					
S_0	1,314	1,418	1,363	1,472	1,334
S_0^{lsd}	1,314	1,418	1,364	1,473	1,334
S_1	1,368	1,393	1,417	1,446	1,399
T	1,363	1,391	1,458	1,465	1,356
$\angle C_4C_5C_6H = 90^\circ$					
S_0	1,340	1,388	1,415	1,374	1,428
S_0^{lsd}	1,331	1,402	1,404	1,390	1,451
S_1	1,333	1,401	1,406	1,398	1,417
T	1,330	1,403	1,403	1,392	1,449

Tabelle B.25: Heptamethin

	N_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7	C_7C_8
<i>all trans, planar</i>							
S_0	1,330	1,396	1,387	1,410	1,376	1,431	1,353
S_1	1,350	1,409	1,416	1,404	1,417	1,410	1,379
T	1,344	1,400	1,408	1,393	1,424	1,392	1,399
$\angle N_1C_2C_3C_4 = 90^\circ$							
S_0	1,298	1,455	1,363	1,432	1,364	1,440	1,348
S_0^{lsd}	1,298	1,455	1,363	1,432	1,364	1,440	1,348
S_1	1,390	1,458	1,389	1,409	1,401	1,413	1,373
T	1,336	1,460	1,402	1,394	1,427	1,394	1,392
$\angle C_2C_3C_4C_5 = 90^\circ$							
S_0	1,364	1,360	1,464	1,381	1,404	1,417	1,362
S_0^{lsd}	1,360	1,362	1,466	1,378	1,406	1,415	1,363
S_1	1,329	1,412	1,456	1,378	1,411	1,414	1,366
T	1,334	1,404	1,459	1,382	1,408	1,415	1,370
$\angle C_3C_4C_5C_6 = 90^\circ$							
S_0	1,316	1,417	1,366	1,468	1,350	1,453	1,343
S_0^{lsd}	1,316	1,417	1,367	1,467	1,350	1,453	1,343
S_1	1,364	1,391	1,400	1,446	1,406	1,410	1,383
T	1,345	1,408	1,377	1,460	1,427	1,389	1,413
$\angle C_4C_5C_6C_7 = 90^\circ$							
S_0	1,348	1,379	1,424	1,366	1,457	1,399	1,377
S_0^{lsd}	1,343	1,386	1,420	1,371	1,466	1,395	1,381
S_1	1,340	1,406	1,401	1,398	1,449	1,399	1,380
T	1,331	1,402	1,403	1,390	1,460	1,396	1,382
$\angle C_5C_6C_7C_8 = 90^\circ$							
S_0	1,326	1,402	1,382	1,423	1,364	1,475	1,335
S_0^{lsd}	1,326	1,402	1,382	1,423	1,364	1,475	1,334
S_1	1,355	1,405	1,425	1,404	1,399	1,463	1,350
T	1,349	1,402	1,423	1,390	1,431	1,470	1,338
$\angle C_6C_7C_8H = 90^\circ$							
S_0	1,341	1,390	1,407	1,387	1,422	1,371	1,437
S_0^{lsd}	1,334	1,398	1,397	1,400	1,411	1,382	1,455
S_1	1,336	1,399	1,399	1,399	1,412	1,387	1,427
T	1,335	1,398	1,398	1,399	1,412	1,380	1,454

Tabelle B.26: Nonamethin

	N_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7	C_7C_8	C_8C_9	C_9C_{10}
<i>all trans, planar</i>									
S_0	1,336	1,391	1,393	1,402	1,386	1,413	1,375	1,432	1,352
S_1	1,349	1,401	1,408	1,405	1,413	1,400	1,404	1,415	1,369
T	1,345	1,397	1,402	1,397	1,412	1,389	1,415	1,402	1,381
$\angle N_1C_2C_3C_4 = 90^\circ$									
S_0	1,299	1,453	1,368	1,426	1,372	1,425	1,368	1,439	1,349
S_0^{lsd}	1,299	1,453	1,368	1,426	1,372	1,426	1,367	1,439	1,349
S_1	1,366	1,463	1,384	1,409	1,406	1,396	1,401	1,416	1,367
T	1,340	1,462	1,385	1,406	1,414	1,387	1,415	1,405	1,376
$\angle C_2C_3C_4C_5 = 90^\circ$									
S_0	1,369	1,357	1,468	1,373	1,414	1,397	1,388	1,425	1,358
S_0^{lsd}	1,366	1,357	1,468	1,373	1,415	1,396	1,389	1,424	1,358
S_1	1,357	1,371	1,468	1,395	1,403	1,407	1,401	1,408	1,385
T	1,348	1,382	1,468	1,381	1,411	1,405	1,396	1,417	1,373
$\angle C_3C_4C_5C_6 = 90^\circ$									
S_0	1,316	1,415	1,367	1,465	1,355	1,440	1,360	1,444	1,346
S_0^{lsd}	1,316	1,415	1,367	1,465	1,355	1,440	1,360	1,444	1,346
S_1	1,355	1,400	1,385	1,464	1,404	1,399	1,410	1,410	1,373
T	1,348	1,407	1,377	1,467	1,396	1,397	1,422	1,398	1,386
$\angle C_4C_5C_6C_7 = 90^\circ$									
S_0	1,354	1,374	1,429	1,362	1,465	1,378	1,407	1,416	1,363
S_0^{lsd}	1,350	1,378	1,426	1,364	1,469	1,375	1,410	1,414	1,365
S_1	1,342	1,390	1,417	1,376	1,463	1,394	1,404	1,412	1,382
T	1,346	1,398	1,404	1,397	1,435	1,393	1,404	1,414	1,372
$\angle C_5C_6C_7C_8 = 90^\circ$									
S_0	1,327	1,400	1,383	1,421	1,366	1,470	1,349	1,453	1,343
S_0^{lsd}	1,327	1,400	1,383	1,421	1,366	1,470	1,349	1,453	1,343
S_1	1,361	1,389	1,416	1,405	1,388	1,460	1,381	1,424	1,370
T	1,356	1,390	1,423	1,393	1,410	1,466	1,367	1,437	1,359
$\angle C_6C_7C_8C_9 = 90^\circ$									
S_0	1,347	1,383	1,413	1,380	1,428	1,364	1,461	1,397	1,378
S_0^{lsd}	1,342	1,388	1,406	1,387	1,423	1,367	1,468	1,394	1,382
S_1	1,343	1,400	1,396	1,405	1,409	1,384	1,457	1,396	1,381
T	1,336	1,396	1,398	1,398	1,412	1,378	1,465	1,395	1,382
$\angle C_7C_8C_9C_{10} = 90^\circ$									
S_0	1,333	1,394	1,391	1,407	1,381	1,425	1,362	1,476	1,334
S_0^{lsd}	1,333	1,394	1,391	1,407	1,381	1,425	1,362	1,476	1,334
S_1	1,349	1,404	1,410	1,404	1,414	1,407	1,389	1,467	1,336
T	1,347	1,400	1,407	1,396	1,421	1,394	1,406	1,472	1,335
$\angle C_8C_9C_{10}H = 90^\circ$									
S_0	1,343	1,387	1,404	1,391	1,409	1,383	1,425	1,369	1,439
S_0^{lsd}	1,338	1,393	1,397	1,400	1,399	1,394	1,415	1,375	1,456
S_1	1,342	1,393	1,398	1,401	1,399	1,394	1,415	1,380	1,429
T	1,339	1,392	1,398	1,399	1,401	1,392	1,417	1,373	1,455

Tabelle B.27: Undekamethin

	N_1C_2	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6	C_6C_7	C_7C_8	C_8C_9	C_9C_{10}	$C_{10}C_{11}$	$C_{11}C_{12}$
<i>all trans</i> , planar											
S_0	1,339	1,387	1,397	1,398	1,391	1,406	1,383	1,416	1,374	1,433	1,352
S_0^a	1,332	1,388	1,396	1,398	1,389	1,407	1,380	1,418	1,369	1,437	1,349
S_1	1,348	1,396	1,404	1,403	1,407	1,399	1,408	1,400	1,398	1,419	1,366
T	1,346	1,393	1,401	1,400	1,404	1,393	1,411	1,391	1,408	1,410	1,373
$\angle N_1C_2C_3C_4 = 90^\circ$											
S_0	1,301	1,451	1,371	1,423	1,377	1,419	1,376	1,423	1,369	1,438	1,350
S_0^{lsd}	1,301	1,452	1,371	1,424	1,377	1,419	1,376	1,423	1,369	1,438	1,350
S_0^a	1,295	1,453	1,365	1,425	1,370	1,423	1,369	1,429	1,262 ^b	1,443	1,346
S_1	1,302	1,444	1,397	1,407	1,410	1,394	1,415	1,394	1,402	1,415	1,368
T	1,343	1,466	1,374	1,416	1,403	1,391	1,416	1,389	1,407	1,413	1,369
$\angle C_2C_3C_4C_5 = 90^\circ$											
S_0	1,369	1,355	1,470	1,370	1,418	1,389	1,398	1,406	1,382	1,429	1,355
S_0^{lsd}	1,369	1,355	1,470	1,369	1,418	1,389	1,399	1,406	1,381	1,429	1,355
S_0^a	1,372	1,350	1,469	1,368	1,418	1,389	1,395	1,407	1,378	1,431	1,352
S_1	1,348	1,383	1,468	1,371	1,420	1,394	1,401	1,409	1,389	1,425	1,363
T	1,355	1,373	1,471	1,378	1,414	1,401	1,399	1,405	1,396	1,417	1,369
$\angle C_3C_4C_5C_6 = 90^\circ$											
S_0	1,322	1,414	1,368	1,466	1,358	1,436	1,367	1,430	1,367	1,440	1,350
S_0^{lsd}	1,324	1,414	1,368	1,468	1,358	1,436	1,368	1,428	1,368	1,438	1,351
S_0^a	1,310	1,416	1,365	1,466	1,354	1,439	1,360	1,436	1,358	1,446	1,345
S_1	1,367	1,394	1,393	1,461	1,381	1,411	1,398	1,401	1,395	1,419	1,364
T	1,350	1,406	1,377	1,469	1,381	1,407	1,411	1,389	1,411	1,408	1,373
$\angle C_4C_5C_6C_7 = 90^\circ$											
S_0	1,357	1,371	1,431	1,361	1,470	1,370	1,416	1,396	1,389	1,424	1,358
S_0^{lsd}	1,355	1,374	1,429	1,362	1,472	1,368	1,419	1,394	1,391	1,424	1,358
S_0^a	1,351	1,366	1,432	1,357	1,466	1,372	1,312	1,398	1,384	1,427	1,355
S_1	1,333	1,400	1,404	1,390	1,462	1,370	1,420	1,394	1,393	1,424	1,359
T	1,340	1,392	1,413	1,379	1,467	1,374	1,416	1,400	1,394	1,421	1,366
$\angle C_5C_6C_7C_8 = 90^\circ$											
S_0	1,328	1,400	1,384	1,420	1,367	1,469	1,354	1,442	1,359	1,445	1,346
S_0^{lsd}	1,327	1,400	1,384	1,420	1,367	1,469	1,354	1,442	1,359	1,445	1,347
S_0^a	1,319	1,401	1,380	1,422	1,363	1,470	1,350	1,445	1,354	1,448	1,343
S_1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T	1,349	1,393	1,391	1,422	1,367	1,467	1,398	1,395	1,422	1,399	1,386
$\angle C_5C_6C_7C_8C_9 = 90^\circ$											
S_0	1,360	1,370	1,422	1,372	1,428	1,366	1,451	1,389	1,396	1,421	1,359
S_0^{lsd}	1,352	1,379	1,417	1,377	1,431	1,361	1,468	1,376	1,408	1,415	1,364
S_0^a	1,338	1,384	1,409	1,381	1,425	1,363	1,470	1,372	1,409	1,415	1,363
S_1	1,346	1,401	1,395	1,407	1,408	1,383	1,464	1,375	1,410	1,413	1,366
T	1,336	1,396	1,398	1,398	1,411	1,379	1,465	1,375	1,411	1,415	1,365
$\angle C_6C_7C_8C_9C_{10} = 90^\circ$											
S_0	1,334	1,394	1,392	1,407	1,382	1,424	1,364	1,473	1,348	1,454	1,343
S_0^{lsd}	1,334	1,394	1,392	1,406	1,382	1,424	1,364	1,473	1,348	1,454	1,343
S_0^a	1,325	1,394	1,388	1,408	1,378	1,427	1,360	1,474	1,345	1,445	1,340
S_1	1,356	1,391	1,415	1,397	1,407	1,412	1,378	1,467	1,366	1,436	1,359
T	1,351	1,393	1,412	1,392	1,419	1,399	1,395	1,471	1,359	1,443	1,353
$\angle C_7C_8C_9C_{10}C_{11} = 90^\circ$											
S_0	1,358	1,373	1,423	1,375	1,421	1,378	1,423	1,372	1,443	1,408	1,371
S_0^{lsd}	1,343	1,388	1,403	1,393	1,407	1,385	1,425	1,365	1,470	1,394	1,383
S_0^a	1,332	1,391	1,397	1,396	1,401	1,388	1,420	1,368	1,469	1,393	1,383
S_1	1,339	1,392	1,398	1,398	1,401	1,392	1,418	1,372	1,468	1,394	1,382
T	1,340	1,392	1,398	1,398	1,401	1,392	1,417	1,372	1,467	1,394	1,382
$\angle C_8C_9C_{10}C_{11}C_{12} = 90^\circ$											
S_0	1,338	1,390	1,396	1,401	1,389	1,410	1,379	1,427	1,361	1,478	1,335
S_0^{lsd}	1,338	1,390	1,396	1,400	1,389	1,410	1,379	1,427	1,361	1,478	1,334
S_0^a	1,329	1,390	1,394	1,401	1,385	1,412	1,374	1,430	1,357	1,478	1,334
S_1	1,347	1,398	1,405	1,404	1,409	1,400	1,404	1,411	1,379	1,471	1,335
T	1,347	1,396	1,403	1,400	1,410	1,391	1,415	1,400	1,391	1,474	1,335

^a Zum Vergleich: B3LYP, 6-31G*, Ref. [150]

^b *sic.*, vermutlich 1,362

^c LSD

Tabelle B.28: NH_2 -Gruppen-Pyramidalisierung (θ_1/θ_2) der protonierten Imine. m steht für die Kettenlänge des Iminium-Fragments, n für die gesamte Kettenlänge.

m	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Trimethin, $n = 4$										
S_0	179,9	179,9								
S_0^{lsd}	179,9	178,5								
S_1	142,0	179,9								
T	179,0	179,9								
Pentamethin, $n = 6$										
S_0	179,7	172,2	180,0	178,7						
S_0^{lsd}	179,7	174,4	180,0	-179,5						
S_1	140,3	179,6	170,4	179,5						
T	167,7	179,6	176,9	179,6						
Heptamethin, $n = 8$										
S_0	179,4	162,0	179,9	177,6	180,0	178,3				
S_0^{lsd}	179,5	176,1	179,9	179,7	179,9	179,7				
S_1	142,5	179,9	179,3	179,2	179,6	179,7				
T	167,8	179,5	179,0	180,0	179,8	179,1				
Nonamethin, $n = 10$										
S_0	179,4	158,1	179,9	178,5	179,9	179,9	180,0	179,8		
S_0^{lsd}	179,4	169,9	179,9	178,7	179,9	179,8	179,9	180,0		
S_1	179,4	178,7	172,8	179,1	179,8	180,0	180,0	180,0		
T	167,8	176,7	178,3	179,9	179,9	179,9	180,0	180,0		
Undekamethin, $n = 12$										
S_0	178,3	179,2	179,8	177,2	179,9	-173,1	179,9	180,0	179,9	171,2
S_0^{lsd}	163,3	–	179,9	177,4	179,8	-174,7	179,9	-179,6	180,0	179,8
S_1	179,1	178,3	179,4	179,0	–	-179,0	179,7	179,9	179,9	
T	172,5	179,6	179,6	178,8	179,8	-179,6	179,8	180,0	180,0	

Literaturverzeichnis

- [1] P. G. Mezey, *Potential Energy Surfaces, Studies in physical and theoretical Chemistry* 53, Elsevier, Amsterdam 1987.
- [2] V. May und O. Kühn, *Charge and Energy Transfer in Molecular Systems*, Wiley VCH, Berlin 2000.
- [3] M. Born und R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [4] M. Born, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.* **1**, (1951).
- [5] W. Domcke, D. R. Yarkony und H. Koeppele, *Conical Intersections, Advanced Series in Physical Chemistry*, World Scientific, Singapur 2004.
- [6] F. Bernardi, M. Olivucci und M. Robb, *J. Photochem. Photobiol. A* **105**, 365 (1997).
- [7] M. Garavelli, C. Page, P. Celani, M. Olivucci, W. Schmid, S. Trushin und W. Fuss, *J. Phys. Chem. A* **105**, 4458 (2001).
- [8] A. Hofmann und R. de Vivie-Riedle, *J. Chem. Phys.* **112**, 5054 (2000).
- [9] A. Hofmann, L. Kurtz und R. de Vivie-Riedle *Appl. Phys. B* **71**, 391 (2000).
- [10] D. Geppert und R. de Vivie-Riedle, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 289 (2005).
- [11] E. Teller, *J. Chem. Phys.* **41**, 109 (1937).
- [12] G. Herzberg und H. C. Longuet-Higgins, *Trans. Farad. Soc.* **35**, 77 (1963).
- [13] A. R. Leach, *Molecular Modelling, Principles and Applications*, Prentice Hall, New York 1996.
- [14] G. Doyen, *Quantenchemie von Nanostrukturen*, Vorlesung an der LMU, Wintersemester 2003/2004.
- [15] R. Car und M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [16] D. Marx und J. Hutter, *Modern Methods, and Algorithms of Quantum Chemistry*, in J. Grotendorst (Ed.), Forschungszentrum Jülich, NIC Series, Vol. 1, pp. 301-449, 2000.

Literaturverzeichnis

- [17] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [18] W.C. Swope, H. C. Anderson, P. H. Berens und K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **76**, 637 (1982).
- [19] Lionel Salem, *Electrons in chemical reactions*, Wiley, New York 1982.
- [20] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **42**, 751 (1932).
- [21] W. Heitler und F. London, *Z. Phys.* **44**, 455 (1927).
- [22] R. E. Christoffersen, *Basic Principles and techniques of molecular quantum mechanics*, Springer, New York 1989.
- [23] A. Szabo und N. Ostlund, *Modern quantum chemistry*, McGraw-Hill, New York 1989.
- [24] R. G. Parr und W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford 1989.
- [25] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [26] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [27] Udo Scherz, *Quantenmechanik*, B. G. Teubner, Stuttgart Leipzig 1999.
- [28] D. M. Ceperley und B. L. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [29] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [30] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [31] P. Stephens, P. Devlin, C. Chabalowski und M. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [32] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [33] S. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [34] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [35] S. Goedecker und C.J. Umrigar, *Phys. Rev. A* **55**, 1765 (1997).
- [36] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960).
- [37] S. Huzinaga, *Phys. Rev.* **120**, 866 (1960).
- [38] S. Huzinaga, *Phys. Rev.* **122**, 131 (1961).
- [39] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **51**, 3971 (1969).
- [40] K. Hirao und H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **59**, 1457 (1973).

- [41] K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **60**, 3215 (1974).
- [42] R. Carbo, R. Gallifa, und J. M. Riera, *Chem. Phys. Lett.* **30**, 43 (1975).
- [43] I. Frank, J. Hutter, D. Marx, und M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **108**, 4060 (1998).
- [44] M. Filatov and S. Shaik, *J. Chem. Phys.* **110**, 116 (1999).
- [45] B. Levy und G. Berthier, *Int. J. of Quantum Chem.* **6**, 307 (1968).
- [46] T. Ziegler, A. Rauk und E. J. Baerends, *Theo. Chim. Acta* **43**, 261 (1977).
- [47] M. Odellius, D. Laikov und J. Hutter, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **630**, 163 (2003).
- [48] R. Cave, *ab-initio methods for the description of electronically excited states: Survey of methods and selected results*, Kapitel 5 in *Modern Electronic Structure Theory and Applications in Organic Chemistry*, Ed. E. Davidson, World Scientific, Singapur 1997.
- [49] E. R. Davidson und D. W. Silver, *Chem. Phys. Lett.* **53**, 403 (1977).
- [50] T. H. Dunning, W. J. Hunt und W. A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 147 (1969).
- [51] M. Nascimento und W. A. Goddard III, *Chem. Phys.* **36**, 147 (1978).
- [52] B. Roos in *Ab initio methods in quantum chemistry II*, ed. K. Lawley, Wiley, New York, 1987.
- [53] E. R. Davidson und D. Feller, *Chem. Rev.* **86** 681, (1986).
- [54] P. Pulay, *Mol. Phys.* **17**, 197 (1969).
- [55] D. R. Hamann, M. Schlüter und C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494, (1979).
- [56] N. Troullier und J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43** 1993, (1991).
- [57] L. Kleinman und D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425, (1982).
- [58] S. Grimm, C. Nonnenberg und I. Frank, *J. Chem. Phys.*, **119**, 11574 (2003).
- [59] A. J. Merer und R. S. Mulliken, *Chem. Rev.* **69**, 639 (1969).
- [60] C. E. Wulfman und S. E. Kumei, *Science* **172**, 1061 (1971).
- [61] L. Salem, *Acc. Chem. Res.* **12**, 88 (1979).
- [62] A. Viel, R. Krawczyk, U. Manthe und W. Domcke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3434 (2003).
- [63] R. Krawczyk, A. Viel, U. Manthe und W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **119**, 1397 (2003).

Literaturverzeichnis

- [64] A. Viel, R. Krawczyk, U. Manthe und W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **120**, 11000 (2004).
- [65] L. E. McMurchie und E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **66**, 2959 (1959).
- [66] J. A. Ryan und J. L. Whitten, *Chem. Phys. Lett.* **6**, 563 (1970).
- [67] H. Basch, *Chem. Phys. Lett.* **19**, 323 (1973).
- [68] R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **9**, 75 (1976).
- [69] C. F. Bender, T. H. Dunning, H. F. Schaefer III, E. A. Goddard und W. J. Hunt, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 171 (1982).
- [70] J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch und F. S. Looney, *J. Chem. Phys.* **23**, 315 (1955).
- [71] J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch und F. S. Looney, *J. Chem. Phys.* **23**, 2439 (1955).
- [72] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1735 (1960).
- [73] H. Kollmar und V. Staemmler, *Theo. Chim. Acta* **48**, 223 (1978).
- [74] N. Maitra, F. Zhang, R. Cave und K. Burke, *J. Chem. Phys.* **120**, 5932 (2004).
- [75] R. Cave, F. Zhang, N. Maitra und K. Burke, *Chem. Phys. Lett.* **389**, 39 (2004).
- [76] Gaussian 98, Revision A.11.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.
- [77] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V.

- G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [78] CPMD, Copyright IBM Corp 1990-2004, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001.
- [79] P. Tavan und K. Schulten, *Phys. Rev. B* **36**, 4337 (1987).
- [80] U. Dinur, B. Honig und K. Schulten, *J. Chem. Phys.* **72**, 493 (1980).
- [81] K. Schulten, U. Dinur und B. Honig, *J. Chem. Phys.* **73**, 3927 (1980).
- [82] P. Strodel und P. Tavan, *J. Chem. Phys.* **117**, 4677 (2002).
- [83] R. P. Hosteny, T. H. Dunning, R. R. Gilman und A. Pipano, *J. Chem. Phys.* **62**, 4764 (1975).
- [84] R. C. Buenker, S. Shih und S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **44**, 385 (1976).
- [85] R. Cave und E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.* **92**, 614 (1988).
- [86] R. Cave und E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.* **92**, 2173 (1988).
- [87] M. Aoyagi, Y. Osamura, und S. Iwata, *J. Chem. Phys.* **83**, 1140 (1985).
- [88] M. Olivucci, I. N. Ragazos, F. Bernardi und M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 3710 (1993).
- [89] K. Nakayama, H. Nakano und K. Hirao, *Int. J. of Quantum Chem.* **66**, 157 (1998).
- [90] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, I. Nebot-Gil, R. Lindh und B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **98**, 3151 (1993).
- [91] L. Serrano-Andrés, R. Lindh, B. O. Roos und M. Merchán, *J. Phys. Chem.* **97**, 9360 (1993).
- [92] C. Hsu, S. Hirata und M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A* **105**, 451 (2001).
- [93] J. P. Doering und R. McDiarmid, *J. Chem. Phys.* **75**, 2477 (1981).
- [94] W. M. Flicker, O. A. Mosher und A. Kuppermann, *Chem. Phys. Lett.* **88**, 602 (1982).
- [95] M. Allan, L. Neuhaus und E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **67**, 1776 (1984).

Literaturverzeichnis

- [96] L. A. Heimbrook, B. E. Kohler und I. J. Levy, *J. Chem. Phys.* **81**, 1592 (1984).
- [97] K. L. D'Amico, C. Manos und R. L. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1777 (1980).
- [98] R. McDiarmid, *J. Chem. Phys.* **64**, 515 (1976).
- [99] D. G. Leopold, R. D. Pendley, J. L. Roebber, R. J. Hembley und V. J. Vaida, *J. Chem. Phys.* **81**, 4218 (1984).
- [100] R. M. Gavin, S. Risemberg und S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **58**, 3160 (1973).
- [101] R. M. Gavin und S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **60**, 3231 (1974).
- [102] R. M. Gavin, C. Weisman, J. K. McVey und S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **68**, 522 (1978).
- [103] E. G. F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim und R. Wlovlvski, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1675 (1961).
- [104] F. Fujii, A. Kamata, M. Shimizu, Y. Adachi und S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 369 (1985).
- [105] J. P. Doering, *J. Chem. Phys.* **70**, 3902 (1980).
- [106] M. F. Granville, B. E. Kohler und J. B. Snow, *J. Chem. Phys.* **75**, 3765 (1981).
- [107] B. E. Kohler, *Synth. Metals* **43**, 1215 (1991).
- [108] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH, Weinheim 1997.
- [109] E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [110] S. Goedecker, M. Teter und J. Hutter, *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996).
- [111] R. W. Hockney, *Methods Comput. Phys.* **9**, 136 (1970).
- [112] R. N. Barnett und U. Landman, *Phys. Rev. B* **48**, 2081 (1993).
- [113] W. Haugen und M. Taettenberg, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1726 (1966).
- [114] M. Taettenberg, *Acta Chem. Scand.* **22**, 628 (1968).
- [115] R. H. Baughman, B. E. Kohler und I. J. Spangler, *Synth. Metals* **11**, 37 (1985).
- [116] M. Schreiber, V. Buß und M. P. Fülcher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 3906 (2001).
- [117] S. Malhotra und M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 3813 (1960).
- [118] P. Du, S. C. Racine und E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.* **94**, 3944 (1986).

- [119] J. A. Dobado und M. Nonella, *J. Phys. Chem.* **100**, 18282 (1996).
- [120] P. Du und E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.* **94**, 7017 (1986).
- [121] B. Honig, U. Dinur, K. Nakanishi, V. Balogh-Nair, M. A. Gawinowicz, M. Arnaboldi und M. G. Motto, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7084 (1979).
- [122] C. Woywod, W. Livingood und J. Frederick, *J. Chem. Phys.* **112**, 613 (2000).
- [123] M. Boggio-Pasqua, M. Bearpark, M. Klene und M. Robb, *J. Chem. Phys.* **120**, 7849 (2004).
- [124] M. Garavelli, P. Celani, F. Bernardi, M. Robb und M. Olivucci, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 11487 (1997).
- [125] M. Garavelli, P. Celani, M. Fato, M. Bearpark, B. Smith, M. Olivucci und M. Robb, *J. Phys. Chem A* **101**, 2023 (1997).
- [126] M. Garavelli, P. Celani, F. Bernardi, M. Robb und M. Olivucci, *J. Photochem. Photobio. A* **114**, 109 (1998).
- [127] C. Rullière, *Chem. Phys. Lett.* **43**, 303 (1976).
- [128] S. Rentsch, R. Gadonas und A. Piskarskas, *Chem. Phys. Lett.* **104**, 235 (1984).
- [129] V. Kunzmin und A. Darmanyan, *Chem. Phys. Lett.* **54**, 159 (1978).
- [130] V. Sundström und T. Gillbro, *Chem. Phys. Lett.* **94**, 580 (1983).
- [131] S. Velsko und G. Fleming, *Chem. Phys.* **65**, 59 (1982).
- [132] V. Sundström und T. Gillbro, *J. Phys. Chem.* **86**, 1788 (1982).
- [133] F. Dörr, J. Kotschy und H. Kausen, *Ber. Bunsenges. Phys.* **69**, 11 (1965).
- [134] E. Åkesson, V. Sundström und T. Gillbro, *Chem. Phys. Lett.* **121**, 513 (1985).
- [135] F. Momicchioli, I. Baraldi und G. Berthier, *Chem. Phys.* **123**, 103 (1988).
- [136] G. Ponterini und F. Momicchioli, *Chem. Phys.* **151**, 111 (1991).
- [137] I. Baraldi, A. Carnevali, M. Caselli, F. Momicchioli, G. Ponterini und G. Berthier, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **330**, 403 (1995).
- [138] F. Dietz und S. Rentsch, *Chem. Phys.* **96**, 145 (1984).
- [139] J. Rodriguez, D. Scherlis, D. Estrin, P. Aramendia und R. Negri, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6998 (1997).

Literaturverzeichnis

- [140] M. Caselli, F. Momicchioli und G. Ponterini, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 41 (1993).
- [141] I. Baraldi, F. Momicchioli, G. Ponterini, A. Tatikolov und D. Vanossi, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **5**, 979 (2003).
- [142] A. Sanchez-Galvez, P. Hunt, M. Robb, M. Olivucci, T. Vreven und B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2911 (2000).
- [143] M. Dekhtyar, W. Rettig und V. Rozenbaum, *J. Photochem. Photobio. A* **120**, 75 (1999).
- [144] S. McGlynn und W. Simpson, *J. Chem. Phys.* **28**, 297 (1958).
- [145] T. Krossner und F. Dietz, *Chem. Phys.* **153**, 63 (1990).
- [146] C. Molteni, I. Frank und M. Parrinello, *Comp. Mat. Sci.* **20**, 2001 (311).
- [147] R. Birge und L. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2195 (1980).
- [148] T. Andruniò, N. Ferrè und M. Olivucci, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **101**, 17908 (2004).
- [149] R. Liu, D. Mead und A. Asato, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6609 (1985).
- [150] E. Tajkhorshid, B. Paizs und S. Suhai, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4518 (1999).
- [151] B. Paizs, E. Tajkhorshid und S. Suhai, *J. Phys. Chem. B* **103**, 5388 (1999).
- [152] U. Röhrig, L. Guidoni, A. Laio, I. Frank und U. Röthlisberger, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15328 (2004).
- [153] W. Humphrey, H. Lu, I. Logunov, H. Werner und K. Schulten, *Biophys. J.* **75**, 1689 (1998).
- [154] S. Grimm, C. Bräuchle und I. Frank, *ChemPhysChem*, **6**, 1943 (2005).
- [155] B. Alberts, A. Johnson und J. Lewis, *Molekularbiologie der Zelle*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- [156] R. Feynman, B. Leighton und M. Sands, *Lectures On Physics*, Addison Wesley, Reading 1989.
- [157] A. P. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 909 (1998).
- [158] K. Hoki, M. Yamaki und Y. Fujimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 2976 (2003).
- [159] C. Bustamante, D. Keller und G. Oster, *Acc. Chem. Res.* **36**, 412 (2001).
- [160] P. Reimann und P. Hänggi, *Appl. Phys. A* **75**, 169 (2002).
- [161] R. Astumian und P. Hänggi, *Phys. Today* **55**, 33 (2002).

- [162] N. Harada, A. Saito, N. Koumura, H. Uda, B. de Lange, W. Jager, H. Wynberg und B. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7241 (1997).
- [163] N. Harada, A. Saito, N. Koumura, D. C. Roe, W. Jager, R. Zijlstra, B. de Lange und B. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7249 (1997).
- [164] N. Harada, N. Koumura und B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7256 (1997).
- [165] N. Koumura, R. Zijlstra, R. van Delden, N. Harada und B. Feringa, *Nature* **401**, 152 (1999).
- [166] R. Liu und A. Asato, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A* **82**, 259 (1985).
- [167] S. Grimme und S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **204**, 411 (1996).
- [168] M. Grandbois, M. Beyer, M. Rief, H. Clausen-Schaumann und H. Gaub, *Science* **283**, 1727 (1999).
- [169] U. Röhrig und I. Frank, *J. Chem. Phys.* **115**, 8670 (2001).

Publikationsliste

1. *Restricted open-shell Kohn-Sham theory for $\pi - \pi^*$ transitions. I. Polyenes, cyanines, and protonated imines.*
S. Grimm, C. Nonnenberg und I. Frank, *J. Chem. Phys.*, **119**, 11574 (2003).
2. *Restricted open-shell Kohn-Sham theory for $\pi - \pi^*$ transitions. II. Simulation of photochemical reactions.*
C. Nonnenberg, S. Grimm und I. Frank, *J. Chem. Phys.*, **119**, 11585 (2003).
3. *QM/MM simulation of the first step of vision, in High Performance Computing*, U. Röhrig, S. Grimm, I. Frank, L. Guidoni, A. Laio und U. Röthlisberger, in *High Performance Computing in Science and Engineering 2003 - Transactions of the Second Joint HLRB and KONWIHR Result and Reviewing Workshop* Springer (2004).
4. *Light-Driven Unidirectional Rotation in a Molecule: ROKS Simulation*
S. Grimm, C. Bräuchle und I. Frank, *ChemPhysChem*, **6**, 1943 (2005).

Lebenslauf

Name: Stephan Michael Grimm

Geburtsdatum: 11. August 1975

Geburtsort: Donauwörth

Familienstand: ledig

Nationalität: deutsch

1995 Abitur, Holbein-Gymnasium Augsburg (1,3).

1995-1996 Zivildienst, Sonderschule Möttingen.

1996-2001 Chemiestudium, Ludwig-Maximilians-Universität München.

1998 Vordiplom (1,1).

2001 Hauptdiplom (1,0).
Diplomarbeit, Arbeitskreis Prof. Dr. Chr. Bräuchle,
*Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen zum
Infektionsverhalten von Adeno-assoziierten Viren
und zur Eignung des Farbstoffs Cyanin 3 als Label.*

2002 - 2005 Dissertation, Arbeitskreis Prof. Dr. Chr. Bräuchle,
unter Anleitung von PD Dr. I. Frank.
