

Christel Anke Nonnenberg

Moleküldynamische Untersuchungen von ultraschnellen Reaktionen



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

Moleküldynamische Untersuchungen von ultraschnellen Reaktionen

von

Christel Anke Nonnenberg

aus

Ingolstadt

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 3.5.2005

Christel Anke Nonnenberg

Dissertation eingereicht am: 3.5.2005
1. Gutachter: PD Dr. I. Frank
2. Gutachter: Prof. Dr. C. Bräuchle
mündliche Prüfung am: 12.7.2005

Für Richard

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
II. Theoretische Grundlagen	4
1. Dichtefunktionaltheorie	5
1.1. Hohenberg-Kohn-Theoreme	5
1.2. Kohn-Sham-Näherung	8
1.3. Angeregte Zustände	12
1.4. Restricted Open-Shell Kohn-Sham	14
2. Moleküldynamik	19
2.1. Klassische Moleküldynamik	19
2.2. Quantenmechanische Ansätze	23
2.2.1. Born-Oppenheimer-Moleküldynamik	24
2.2.2. Car-Parrinello-Methode	26
III. Rechenmethoden	30
IV. Ergebnisse und Diskussion	33
3. Photochemie von π-π^*-Anregungen	34
3.1. 1,3-Butadien und 1,3-Cyclohexadien	34
3.2. Statische Rechnungen	38
3.2.1. 1,3-Butadien	38
3.2.2. 1,3-Cyclohexadien	47
3.3. Moleküldynamische Rechnungen	50
3.3.1. Doppelbindungsisomerisierung von 1,3-Butadien	50
3.3.2. Ringöffnung von 1,3-Cyclohexadien	54
3.3.3. Molekülaggregate	58
3.4. Zusammenfassung	67

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO	68
4.1. Distickstofftetroxid und Monomethylhydrazin	68
4.2. Statische Rechnungen	71
4.2.1. NTO und seine Folgeprodukte	71
4.2.2. MMH und seine Folgeprodukte	75
4.2.3. Tetrazaan und seine Isomere	79
4.2.4. Dimethyltetrazaan und seine Zersetzungsprodukte	80
4.3. Reaktionsbilanzen in der Gasphase	83
4.4. Moleküldynamische Rechnungen	94
4.4.1. Äquimolare Gemische aus MMH und NTO	94
4.4.2. Äquimolare Gemische mit Verunreinigungen	100
4.4.3. Abbau von Methyldiazan	104
4.4.4. Überschuss an MMH	108
4.4.5. Abbau von Dimethyltetrazaan	114
4.4.6. Methyltriazan	118
4.5. Zusammenfassung	122
V. Literaturverzeichnis	123
VI. Fazit	134
A. MOVIN-Erweiterung	137
B. Abkürzungen	144

Teil I.

Einleitung

In den vergangenen Jahren nahm das Interesse am Gebiet der Computerchemie zu, einem Bereich der zwischen Theorie und Experiment angesiedelt ist. Dies liegt zum Einen an der leistungsfähigeren Computertechnik und zum Anderen an der Fortentwicklung der theoretischen Methoden und Modelle. Heute gewinnen neben den Gasphasenrechnungen dynamische Simulationen von Molekülen, Flüssigkeiten und Festkörpern mit endlicher Temperatur, immer mehr an Bedeutung. *On-the-fly*-Methoden, wie z.B. die klassischen Kraftfeldmethoden (CHARMm, Amber, etc.), Born-Oppenheimer- und Car-Parrinello-Moleküldynamik, berücksichtigen alle Freiheitsgrade des Systems, d.h. sie bestimmen die Bewegung anhand der Kraft die am jeweils aktuellen Punkt der Potentialfläche auftritt. Im Gegensatz dazu stehen Methoden, die die Potentialfläche anhand bestimmter, weniger Freiheitsgrade zunächst berechnen, und auf diesen dann eine Simulation der Dynamik vornehmen. Die hohe Genauigkeit mit der die Fläche in dieser Vorgehensweise bestimmt werden kann, ist mit einer Beschränkung auf kleinere Systeme mit wenigen Freiheitsgraden verbunden. Hingegen sind mit *on-the-fly*-Methoden auch größere Systeme, wie Enzyme oder Polymere, für die Simulation zugänglich.

Als *First-Principles*-Methoden werden Ansätze klassifiziert, die das Potential mit quantenchemischen Methoden, z.B. dem Dichtefunktionalansatz, bestimmen. Hierzu zählen die Born-Oppenheimer-Moleküldynamik und der Car-Parrinello-Ansatz. Das *First-Principles*-Potential ermöglicht die Simulation von chemischen Reaktionen, die eine quantenmechanische Beschreibung der Elektronen erfordern, und führt zu einer Anwendbarkeit auf einen sehr breiten Bereich chemischer Systeme.

Eine Erweiterung für die Untersuchung von Photoreaktionen ist mit Restricted Open-Shell Kohn-Sham (ROKS) möglich. Dabei handelt es sich um eine selbstkonsistente Methode zur Beschreibung von angeregten Zuständen, die auf einem HOMO-LUMO-Ansatz beruht. In der Vergangenheit wurde der ROKS-Ansatz erfolgreich bei $n\text{-}\pi^*$ -Übergängen angewendet, bei denen die HOMO-LUMO-Näherung sehr gut erfüllt ist. In der vorliegenden Arbeit wurden nun $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge untersucht, deren kompliziertere elektronische Struktur einen kritischen Test für die Methode darstellt. Als zusätzliche Schwierigkeit tritt hier auf, dass der ursprünglich verwendete Algorithmus zur Berechnung der ROKS-Energie für das Singulett bei $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregungen durch unphysikalische Rotation der Orbitale während der Minimierung zu einem Kollaps auf die Triplettenenergie führt. Um Anregungen mit gleicher Orbitalsymmetrie berechnen zu können, musste eine Modifizierung des Minimierungsalgorithmus vorgenommen werden. Als Testsysteme wurden die photochemischen Reaktionen von 1,3-Butadien und 1,3-Cyclohexadien untersucht.

Den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Untersuchung der Reaktionen im hypergolischen Zweikomponententreibstoff MMH/NTO. Die Vielfalt der chemischen Reaktionen in stickstoffhaltigen Substanzen macht eine theoretische Vorhersage über die Relevanz eines bestimmten Reaktionspfades für das reale Verhalten sehr schwer. Auch experimentell ist das System MMH/NTO aufgrund seiner hohen Reaktivität und seiner Giftigkeit nicht trivial in der Handhabung. So sind bisher die beiden Komponenten hauptsächlich einzeln in ihren Eigenschaften oder in ihrer Reaktivität mit anderen Verbindungen untersucht worden. Car-Parrinello-Moleküldynamik stellt eine Möglichkeit dar, die komplexen Geschehnisse auf kürzesten Zeitskalen zu untersuchen, die in einem Gemisch aus MMH und NTO auftreten können. Dabei bestand die Herausforderung

nicht nur in der Identifizierung der regulären, im Normalfall stattfindenden Reaktionen des Zweikomponententreibstoffs, sondern auch in der Auffindung relevanter alternativer Reaktionspfade, die zu einem unkontrollierten Abbau führen können.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich neben der Einleitung in vier weitere Teile. In Teil II soll zunächst eine kurze Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen gegeben werden. Kapitel 1 beschäftigt sich mit den fundamentalen Konzepten und Ansätzen der Dichtefunktionaltheorie und geht dann nach einer kurzen Zusammenfassung der wichtigsten Methoden zur Beschreibung angeregter Zustände, auf die in dieser Arbeit verwendeten ROKS-Methode ein. Kapitel 2 enthält eine kurze Einführung in den klassischen Ansatz der Newton- und Hamilton-Dynamik und der zur Untersuchung von chemischen Reaktionen geeigneten Born-Oppenheimer- und Car-Parrinello-Methode. Dabei wird ebenso auf praktische Aspekte der Umsetzung in einem Rechenprogramm eingegangen.

Teil III gibt einen Überblick über die verwendeten Rechenmethoden.

In Teil IV werden die Ergebnisse vorgestellt und anhand der Literatur besprochen. Kapitel 3 enthält Gasphasenrechnungen und moleküldynamische Simulationen zur Photochemie von 1,3-Butadien und 1,3-Cyclohexadien. Kapitel 4 beschäftigt sich mit den Reaktionen im Zweikomponententreibstoff MMH/NTO.

Teil V enthält die Literaturverweise und Teil VI enthält die Konklusion der vorliegenden Arbeit. Anhang A enthält die Modifikation des CPMD-Pakets 3.6 zur Berechnung der Wellenfunktion für Strukturen aus der Moleküldynamiktrajektorie. Anhang B enthält die verwendeten Abkürzungen.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht. Die Literaturstellen, sowie ein Lebenslauf sind am Ende dieses Dokuments zu finden.

Teil II.
Theoretische Grundlagen

1. Dichtefunktionaltheorie

1.1. Hohenberg-Kohn-Theoreme

In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie anhand der Hohenberg-Kohn-Theoreme besprochen werden und im nächsten Abschnitt die in der Praxis verwendete Kohn-Sham-Methode. Dabei wurden zur Erstellung dieser Unterkapitel im Wesentlichen die Lehrbücher [1, 2, 3] verwendet und die zitierten Literaturstellen. Bereits 1927 findet sich im Thomas-Fermi-Modell der erste Ansatz, die Eigenschaften von chemischen Systemen als Funktional der Dichte zu beschreiben. Dabei wurden die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen, und zwischen Kernen und Elektronen, rein klassisch beschrieben. Etwa 40 Jahre später legten Pierre Hohenberg und Walter Kohn [4] 1964 mit ihren Theoremen den Grundstein für die heute weit verbreiteten und erfolgreichen Dichtefunktionalmethoden.

Sie zeigten anhand eines Systems aus beliebig vielen Elektronen, die sich in einem externen Potential und unter gegenseitiger Abstoßung bewegen, dass sowohl die Anzahl der Elektronen als auch das externe Potential durch die elektronische Dichte festgelegt ist, für den Fall eines nicht-entarteten Grundzustands. Mit Hilfe des externen Potentials lässt sich der elektronische Hamiltonoperator aufstellen und daraus die Wellenfunktion, die Energie und andere Eigenschaften des Systems bestimmen. Alle diese Größen sind somit Funktionale der Elektronendichte. Ein Funktional ist eine mathematische Vorschrift, die einer Funktion eine Zahl zuordnet, wohingegen eine Funktion einer Zahl (x-Wert) eine Zahl (y-Wert) zuordnet.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ein beliebiges Elektron in einem Volumenelement dr (Vektorschreibweise von $dx dy dz$) zu finden, ist gleich der Summe der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Elektronen des Systems in diesem Volumenelement zu sein. Da die Wahrscheinlichkeit für alle Elektronen gleich ist, ist die insgesamt Dichte für Volumenelement dr N -mal die Wahrscheinlichkeitsdichte von einem Elektron:

$$\rho(r) = N \cdot \sum_{m_s} \int \dots \int |\Psi(r, r_2, \dots, r_N; m_{s1}, \dots, m_{sN})|^2 dr_2 \dots dr_N \quad (1.1)$$

In Gleichung 1.1 ist das Betragsquadrat der elektronischen Wellenfunktion (Funktion der Orts- und Spinkoordinaten) über alle Volumenelemente dr_{N-1} , mit Ausnahme von dr integriert, und über alle möglichen Spins der Elektronen m_s summiert. Diese Größe stellt die Wahrscheinlichkeit dafür dar, ein Elektron in Volumenelement dr zu finden, die multipliziert mit der Zahl der Elektronen die insgesamt Elektronendichte $\rho(r)$ von dr ergibt. Die Elektronendichte ist eine experimentell bestimmbare Größe, die z.B. aus der Intensität der Röntgenbeugung an Molekulkristallen oder Elektronenbeugung an Gasen

hervorgeht.

Integration von $\rho(\mathbf{r})$ nach $d\mathbf{r}$ ergibt die Zahl der Elektronen.

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (1.2)$$

Somit ist die Zahl der Elektronen direkt durch die Integration der Elektronendichte über den gesamten Raum bestimmt.

Um zu beweisen, dass die Dichte das externe Potential bis auf eine additive Konstante festlegt, geht man vom Gegenteil aus. Es sollen also zwei externe Potentiale $v(\mathbf{r})$ und $v'(\mathbf{r})$ zu der gleichen Dichte $\rho(\mathbf{r})$ gehören, und sich dabei nicht nur um eine additive Konstante unterscheiden ($v(\mathbf{r})-v'(\mathbf{r}) \neq \text{const}$). Aus den externen Potentialen ergeben sich jeweils die Hamilton-Operatoren H bzw. \hat{H}' , die Energien E bzw. E' und die Wellenfunktionen Ψ bzw. Ψ' . Nach dem Variationsprinzip liegt der Erwartungswert der Energie für eine Wellenfunktion, die nicht Eigenfunktion des Operators ist über dem Eigenwert. Hieraus folgt:

$$\begin{aligned} E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau &< \int \Psi'^* \hat{H} \Psi' d\tau = \int \Psi'^* (\hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}') \Psi' d\tau \\ E &< E' + \int (v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &\text{bzw.} \\ E' &< E + \int (v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Addition der letzten beiden Ungleichungen führt zu:

$$E + E' < E' + E \quad (1.3)$$

Diese Ungleichung ist falsch, woraus folgt, dass das externe Potential bis auf eine additive Konstante durch die Dichte festgelegt ist. Daraus folgt für die Energie des Grundzustands E_0 , dass sie nicht nur vom externen Potential abhängt (durch Index v nochmals verdeutlicht), sondern auch ein Funktional der elektronischen Grundzustandsdichte ρ ist. Das externe Potential entspricht in molekularen Systemen der Elektron-Kern-Wechselwirkung.

$$E_0 = E_v[\rho] = \overline{T}[\rho] + \overline{V}_{Ke}[\rho] + \overline{V}_{ee}[\rho] \quad (1.4)$$

Gleichung 1.4 zeigt, dass die Energie des Grundzustands gleich der Summe der Mittelwerte der kinetischen Energie der Elektronen $\overline{T}[\rho]$, der Elektron-Kern-Wechselwirkung $\overline{V}_{Ke}[\rho]$ und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung $\overline{V}_{ee}[\rho]$ ist. Der Strich über den einzelnen Summanden weist darauf hin, dass es sich dabei um Mittelwerte bzw. Erwartungswerte der jeweiligen Operatoren handelt. Alle diese Komponenten der Energie ergeben sich aus der Wellenfunktion, die ein Funktional der Dichte ist, und sind somit ebenfalls Funktionale der Dichte. Die kinetische Energie der

1. Dichtefunktionaltheorie

Elektronen und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung sind vom äußeren Potential unabhängig, aber auch unbekannt. Sie werden deshalb zum Hohenberg-Kohn-Funktional zusammengefasst, das allgemeingültig ist für eine bestimmte Anzahl von Elektronen.

$$F[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] + \bar{V}_{ee}[\rho] \quad (1.5)$$

Das zweite Theorem, das auch als Hohenberg-Kohn-Variationstheorem bezeichnet wird, zeigt, dass die tatsächliche elektronische Grundzustandsdichte die Energie minimiert und jede andere Testdichte ρ_{tr} eine höhere Energie liefert.

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &\leq \int \Psi_{tr}^* \hat{H} \Psi_{tr} d\tau = \int \Psi_{tr}^* (\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^n v(r_i)) \Psi_{tr} d\tau \\ E_v[\rho] &\leq \bar{T}[\rho_{tr}] + \bar{V}_{ee}[\rho_{tr}] + \int \rho_{tr} \cdot v(r) dr \end{aligned}$$

Somit gilt für alle Testdichten, die überall im Raum größer oder gleich Null sind und bei Integration über den Raum die Anzahl der Elektronen ergeben:

$$E_v[\rho] \leq E_v[\rho_{tr}] \quad (1.6)$$

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme in ihrer ursprünglichen Form gelten für nicht-entartete Grundzustände. Levy bewies sie ebenso für entartete Zustände [3].

1.2. Kohn-Sham-Näherung

Die von Hohenberg und Kohn aufgestellten Theoreme mit ihren Beweisen liefern noch keine Vorgehensweise, mit der die Dichte eines Systems ohne Kenntnis der Wellenfunktion zu finden ist. Auch das an sich universelle, von den Kernkoordinaten unabhängige Hohenberg-Kohn-Funktional $F[\rho]$ ist unbekannt. In der gleichnamigen Methode zeigten Kohn und Sham 1965 [5], wie das Problem im Prinzip exakt gelöst werden kann. Allerdings enthält ihr Ansatz ebenso ein unbekanntes Funktional, das durch Näherungen in der Praxis beschrieben wird.

Kerngedanke der Kohn-Sham-Methode ist es, eine Energieminimierung nicht direkt über die Dichte durchzuführen, sondern über orthonormierte Ein-Elektronen-Orbitale, den sogenannten Kohn-Sham-Spinorbitalen χ_i^{KS} , die analog zu den Spinorbitalen der Hartree-Fock-Theorie in Form einer Slater-Determinante eine Wellenfunktion erzeugen.

$$\begin{aligned}\chi_i^{KS} &= \Theta_i^{KS} \cdot \sigma_i \\ \text{mit} \\ \chi_i^{KS} \cdot \chi_j^{KS} &= \delta_{ij} \\ \rho = \rho_{BS} &= \sum_{i=1}^N |\Theta_i^{KS}|^2\end{aligned}$$

Ein Bezugssystem aus nicht miteinander wechselwirkenden Elektronen besitzt als Eigenfunktion eine Slaterdeterminante. Dabei soll gelten, dass die Dichte $\rho_{BS}(r)$ dieses Bezugssystems gleich der eigentlichen Dichte $\rho(r)$ des Systems ist. Daraus folgt, dass das externe Potential ein Funktional der Dichte des Bezugssystems ist. Im Hohenberg-Kohn-Funktional $F[\rho]$ ist neben der kinetischen Energie der Elektronen noch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung enthalten. Subtraktion der klassischen elektrostatischen Coulombabstoßung davon ergibt:

$$\begin{aligned}F[\rho] &= \bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \\ \text{mit} \\ \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] &= \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2\end{aligned}$$

Desweiteren ist zu beachten, dass die kinetische Energie der Elektronen des Bezugssystems nicht gleich der eigentlichen kinetischen Energie des Systems ist:

$$\Delta\bar{T}[\rho] = \bar{T}[\rho] - \bar{T}_{BS}[\rho] \quad (1.7)$$

Insgesamt setzt sich die Energie des Elektronenstrukturansatzes aus der kinetischen Energie des nicht-wechselwirkenden Bezugssystems, der Energie des externen Potentials, der klassischen Coulombabstoßung der Elektronen, der Differenz aus realer kinetischer

Energie der Elektronen und kinetischer Energie des Bezugssystems und den verbleibenden nichtklassischen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zusammen:

$$E_v[\rho] = \bar{T}_{BS}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (1.8)$$

Die beiden letzten Summanden werden zusammengefasst zur Austausch-Korrelations-Energie:

$$E_{xc} = \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (1.9)$$

Die Dichte ergibt sich, wie oben gezeigt, aus der Summe aller Betragsquadrate der Kohn-Sham-Orbitale. Das externe Potential $v(r)$ besteht aus der Wechselwirkung zwischen den Kernen und Elektronen. Die kinetische Energie der Elektronen im Bezugssystem lässt sich aus

$$\bar{T}_{BS}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Theta_i^{KS*}(1) \left(\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \right) \Theta_i^{KS}(1) dr_1 \quad (1.10)$$

berechnen. Im nächsten Schritt wird analog zur Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen das Minimum der Energie ermittelt durch eine Variation nach den Kohn-Sham-Orbitalen, die als Nebenbedingung orthonormal zueinander sind. Die Ableitung des Energieausdrucks ist für das Minimum gleich Null. Auf diesem Wege lassen sich die Kohn-Sham-Gleichungen herleiten:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(1) \right] \Theta_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \Theta_i^{KS}(1) \quad (1.11)$$

Obige Gleichung ist eine Ein-Elektronen-Eigenwertgleichung, wobei gilt:

$$v_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (1.12)$$

Der Operator in eckigen Klammern wird meist als Kohn-Sham-Operator $\hat{h}^{KS}(1)$ bezeichnet, der aus dem kinetischen Operator der Elektronen und dem Operator des effektiven Potentials besteht. Das effektive Potential setzt sich zusammen aus:

$$v_{eff}(r) = \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc} \quad (1.13)$$

Es enthält neben dem externen Potential die klassische Coulombabstoßung der Elektronen und den Ausdruck für die Austausch-Korrelations-Energie E_{xc} . Diese setzt sich wie in Gleichung 1.9 gezeigt zusammen. Dabei enthält $\Delta\bar{T}[\rho]$ die kinetische Korrelation und $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$ die Coulomb-Korrelation des realen Elektronensystems. In letzterem sind daneben noch per Definition die Austauschenergie und die Korrektur der Selbstwechselwirkung enthalten. Die Selbstwechselwirkung ergibt sich aus der physikalisch falschen Wechselwirkung des Elektrons mit einer Ladungswolke, in der es selbst enthalten ist. Die Kohn-Sham-Orbitale besitzen keine direkte physikalische Bedeutung. Die Gesamtenergie des Moleküls setzt sich aus der Energie die aus der Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen resultiert plus der Kern-Kern-Abstoßung zusammen.

1. Dichtefunktionaltheorie

Das unbekannte Austausch-Korrelations-Funktional E_{xc} stellt letztlich das einzige Hindernis zur exakten Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung dar. Für sich nur langsam verändernde Dichten zeigten Hohenberg und Kohn [4], dass die Austausch-Korrelations-Energie sehr gut durch

$$E_{xc} = \int \rho(r) \epsilon_{xc} dr \quad (1.14)$$

beschrieben ist. Für das Modell des homogenen Elektronengases lässt sich der Austauschanteil von E_{xc} berechnen als LDA-Austauschfunktional:

$$E_x^{LDA} \equiv \int \rho(r) \epsilon_x(\rho(r)) dr = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho(r)]^{\frac{4}{3}} dr \quad (1.15)$$

Der Anteil der Korrelation im homogenen Elektronengas wurde von Vosko, Wilk und Nusair (VWN) [6] berechnet.

Die Lokale-Dichte-Näherung eignet sich besonders für Festkörper, da das Funktional in Bereichen mit nur langsam variierender Dichte und hoher Dichte gute Ergebnisse liefert. Bei hoher Dichte, wie z.B. an Atomkernen, ist die Austausch-Korrelations-Energie sehr klein, im Vergleich zur kinetischen Energie der Elektronen, weswegen eine genäherte Beschreibung des Austausches und der Korrelation nicht so stark ins Gewicht fällt. LDA eignet sich weniger gut bei einer raschen Änderung der Dichte, wie z.B. an den „Rändern“ eines Moleküls oder den Überlappbereichen von Bindungen. Um Moleküle besser beschreiben zu können, wurden sogenannte Gradienten-Korrigierte-Näherungen (GGA - Generalized Gradient Approximation) für das Austausch-Korrelations-Funktional eingeführt. Dabei werden die Gradienten der Dichte in das Funktional eingebaut. Es existiert eine Vielzahl dieser Funktionale [2, 3], die Teils empirische Parameter enthalten. Eines der bekanntesten ist das BLYP-Funktional [7, 8], das auch in vorliegender Arbeit verwendet wurde. Es besteht aus dem Austausch-Funktional von Becke, das empirische Parameter enthält, und dem Korrelations-Funktional von Lee, Yang und Parr. Die GGA-Funktionale geben die Strukturen der Moleküle meist sehr gut wieder. In einzelnen Fällen, wie auch in dieser Arbeit am N-N-Abstand in NTO beobachtet, sind die Bindungslängen etwas zu lang. Oft sehr gute Strukturen liefern die sogenannten Hybridfunktionale, wie z.B. B3LYP [8, 9], das Terme für Hartree-Fock-Austausch enthält.

In der Praxis werden die Kohn-Sham-Orbitale aus einem Satz von Basisfunktionen $\{\chi_r\}$ entwickelt:

$$\Theta_i^{KS} = \sum_{r=1}^b c_{ri} \chi_r \quad (1.16)$$

Diese Basisfunktionen können aus atomzentrierten Funktionen bestehen, wie z.B. Gauss-Orbitalen (GTO) oder Slater-Orbitalen (STO), die sehr effektiv für Moleküle sind, allerdings bei zu kleiner Wahl der Basis zu einer artifiziellen Absenkung der Energie nahe der Gleichgewichtsstruktur führen. Dieser auf der Lokalisierung der Basisfunktion basierende Effekt wird als BSSE bzw. Basissatz-Superpositions-Fehler bezeichnet. Ein weiteres Problem bei lokalisierter Basis ist, dass bei der Berechnung der Kräfte nicht nur die Ableitung des Hamilton-Operators nach dem Ort berücksichtigt werden muss, wie nach

dem Hellmann-Feynman-Theorem, sondern auch noch Terme, die eine Ableitung der Basisfunktionen nach dem Ort enthalten. Diese von Pulay beschriebenen Korrekturen [10] müssen in Moleküldynamiken berücksichtigt werden.

Eine weitere Form für Basisfunktionen sind die ebenen Wellen, die vor allem in der Festkörpertheorie Anwendung finden. Diese nicht-lokalisierten Funktionen, die durch den ganzen Raum gehen, sind jedoch für Molekülberechnungen aufwendiger als lokalisierte Funktionen und werden meist in Kombination mit Pseudopotentialen verwendet. Da eine große Anzahl an ebenen Wellen oft nötig ist zur Beschreibung der inneren Elektronen, die für chemische Reaktionen nicht wichtig sind, werden diese durch Pseudopotentiale genähert und nur die Valenzelektronen mit ebenen Wellen beschrieben [11, 12, 13]. Es existiert eine Vielzahl an Pseudopotentialen für viele Elemente [14]. Um die Konvergenz der Kohn-Sham-Energie zu optimieren ist es wichtig die gewählten Pseudopotentiale mit einem geeigneten Cutoff der Energie anzuwenden. Dieser Energiecutoff gibt die maximale kinetische Energie der ebenen Wellen in Rydberg an. Ein Ansatz aus ebenen Wellen und Pseudopotentialen wird auch im CPMD-Programmpaket eingesetzt. Bei einem Energiecutoff von 70 Ry und einer Größe der Einheitszelle von $(15 \text{ a.u.})^3$ besteht der Basissatz aus 16686 ebenen Wellen. Basissätze aus ebenen Wellen stellen eine elegante Methode dar, um BSSE und Pulay-Kräfte zu vermeiden.

1.3. Angeregte Zustände

In diesem Absatz sollen die wichtigsten quantenmechanischen Methoden zur Untersuchung von angeregten Zuständen besprochen werden. Dabei wurden im Wesentlichen die Literaturstellen [1, 2, 15, 16] benutzt. Eine für eine komplette Basis exakte Lösung des Elektronenstrukturproblems liefert die sogenannte full-CI-Methode, mit der neben dem Grundzustand eines Systems aus N Elektronen auch alle angeregten Zustände berechnet werden können. In der Anwendung würden bei einer full-CI-Berechnung zunächst aus einem endlichen Basissatz über den SCF-Ansatz die Molekülorbitale – besetzte und virtuelle – bestimmt werden, und damit die Konfiguration. Aus dieser Referenz-Konfiguration lassen sich weitere Konfigurationen erzeugen, indem Elektronen von besetzten in die virtuellen Orbitale angeregt werden. Im full-CI werden dabei alle möglichen Einfach-, Doppel-, bis N -fachanregungen berücksichtigt. Eine Linearkombination aus diesen Konfigurationen $\{\Phi_i\}$ wird als Wellenfunktion des Systems angesetzt und über eine Variation der Koeffizienten der einzelnen Konfigurationen optimiert.

$$\Psi_{CI} = \sum_i b_i \Phi_i \quad (1.17)$$

Neben den SCF-Molekülorbitalen können bei full-CI beliebige Molekülorbitale, die aus den Basisfunktionen berechnet wurden, und damit eine beliebige Referenz als Ausgangspunkt für die Konfigurationen der Anregungen verwendet werden. Die Anzahl der möglichen Konfigurationen ist etwa proportional zu b^N (b Basisfunktionen, N Elektronen). Auch im Rahmen einer endlichen Basis wird deutlich, dass sich full-CI nur für sehr kleine Moleküle und einigermaßen kleine Basissätze anwenden lässt.

Deswegen sind in der Praxis vor allem Rechnungen mit beschränktem CI-Raum zu finden. Dabei werden nur die Einfach- und eventuell Doppelanregungen bei der Linearkombination der Konfigurationen berücksichtigt. Ist der CI-Ansatz nur auf Einfachanregungen beschränkt spricht man von CI-Singles bzw. CIS oder auch von der Tamm-Dancoff-Näherung. Dieser Ansatz liefert semiquantitative Anregungsenergien, die meist um 1 eV zu niedrig sind. Die CIS-Wellenfunktion für einen angeregten Zustand beinhaltet nicht mehr die Referenzwellenfunktion des Grundzustands und ist orthogonal zum Grundzustand um einen Kollaps im Rahmen des Variationsprinzips zu vermeiden. Die Beschränkung der Wechselwirkung auf bestimmte Konfigurationen führt dazu, dass der energetische Fehler durch unzureichende Beschreibung der Korrelation abhängig ist von der Größe des Systems und nicht linear zunimmt. Insgesamt ist CIS zwar variationell, d.h. die Energie ist eine obere Schranke der exakten Energie des Systems, aber nicht größenkonsistent. Hinzunahme der Doppelanregungen, wie in CISD, führt zu einer besseren Beschreibung der Korrelation im Grundzustand.

Ein weitere Ansatz, der insbesondere für angeregte Zustände verwendet wird, ist der MCSCF-Ansatz. Dabei werden bei der Optimierung der CI-Wellenfunktion nicht nur wie bei den CI-Methoden die Koeffizienten der Konfigurationen, sondern auch die Orbitale über die Koeffizienten der Basisfunktionen variiert. Da dadurch der Rechenaufwand steigt, werden in der Praxis lediglich Anregungen in einem bestimmten (aktiven) Orbitalraum berücksichtigt. Die restlichen (inaktiven) Orbitale bleiben für alle Konfigurationen

doppelt besetzt. Die aktiven Elektronen, die dem aktiven Raum angehören, üblicherweise die Valenzelektronen, werden nun in der CASSCF-Methode auf jede mögliche Art und Weise auf die aktiven Orbitale verteilt. Die daraus entstandenen möglichen Konfigurationen werden als Ansatz für die Wellenfunktion linearkombiniert und mit Koeffizienten gewichtet. Durch die aufgrund des beschränkten aktiven Raums oft unausgewogene Beschreibung der Korrelation sind die Energien nicht mehr quantitativ und können, wie bei Butadien zu einer falschen Abfolge der Zustände führen. Eine Verbesserung der Energien wird durch eine Kombination mit störungstheoretischen Ansätzen, wie Møller-Plesset, erreicht. Die dadurch erhaltenen Werte für Anregungen liegen sehr nah am Experiment. Aufgrund des großen Rechenaufwands werden Methoden wie CASPT2 meist bei kleineren Molekülen eingesetzt.

Eine Kombination von MCSCF und CI wird als MRCI bezeichnet. Dabei wird zunächst in einer MCSCF-Rechnung eine Linearkombination aus Konfigurationen mit jeweils relaxierten Orbitalen bestimmt. Im nächsten Schritt werden aus den Konfigurationen analog zum CI, Anregungen erzeugt, die keine Orbitalrelaxation enthalten. Dabei werden nur bestimmte Konfigurationen als Referenz verwendet. Nach der Erweiterung der Wellenfunktion um die so erzeugten neuen Konfigurationen werden die Koeffizienten der Linearkombination optimiert. Gebräuchlich sind Einfach- und Doppelanregungen als Referenzen und Einfach- und Doppelanregungen aus den Referenzen, so dass eine MRCISD-Matrix auch Dreifach- und Vierfchanregungen enthält. Dieser sehr aufwendige Ansatz führt ebenso zu sehr genauen Anregungsenergien, ist aber nur für sehr kleine Moleküle praktikabel.

Es gibt ebenso auf Dichtefunktionaltheorie basierende Ansätze zur Beschreibung elektronisch angeregte Zustände. Dafür musste die Gültigkeit der Dichtefunktionaltheorie für angeregte Zustände formuliert und gezeigt werden [17, 18, 19]. TDDFT-Methoden [20, 21] liefern je nach verwendetem Austausch-Korrelations-Funktional Werte für die Anregungsenergien nahe am Experiment. Meist wird zur Berechnung von Anregungsenergien der *linear-response*-Ansatz angewendet, bei dem die frequenzabhängige lineare Antwort auf eine zeitabhängige Störung die Anregungsenergien des ungestörten Systems wiedergibt [2].

ROKS, die Methode, die auch in vorliegender Arbeit verwendet wurde, ist ein auf dem Kohn-Sham-Formalismus basierender Ansatz, bei dem der erste angeregte Zustand über orbitalabhängige SCF-Gleichungen in selbstkonsistenter Weise optimiert werden kann. Der Formalismus zur Herleitung der ROKS-Gleichungen entspricht dem der ROHF-Gleichungen. Im nächsten Abschnitt soll näher auf diesen Ansatz eingegangen werden.

1.4. Restricted Open-Shell Kohn-Sham

ROKS [22, 23, 24, 25] – Restricted Open-Shell Kohn-Sham – ist ein Ansatz, bei dem in selbstkonsistenter Weise der erste angeregte Singulett-Zustand berechnet werden kann. Wird ein Elektron vom HOMO in das LUMO angeregt, gibt es vier mögliche Konfigurationen (Abb. 1.1). Zwei davon sind Eigenfunktionen von \hat{S}^2 (Spinoperator zum Quadrat) und haben Triplettsymmetrie (t). Die beiden anderen Konfigurationen in Abbildung 1.1 (m) sind keine Eigenfunktionen und haben einen Erwartungswert von eins für \hat{S}^2 (Abb. 1.1). Die m-Determinanten können über die Clebsch-Gordon-Gleichungen in eine

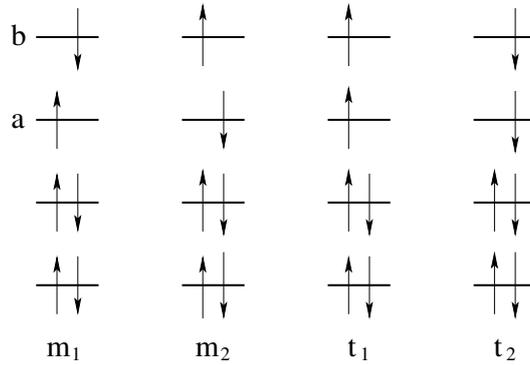


Abbildung 1.1.: Mögliche Konfigurationen bei Anregung eines Elektrons vom HOMO in das LUMO.

Triplettsymmetrie und eine Singulett-Funktion überführt werden.

$$t_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(m_1 - m_2) \quad (1.18)$$

$$s_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(m_1 + m_2) \quad (1.19)$$

Die Energie der m-Konfigurationen liegt aufgrund der Pauli-Abstoßung zwischen Teilchen mit entgegengesetztem Spin, energetisch höher als die Triplettsymmetrie-Funktionen (Abb. 1.2). Nach der Summationsmethode von Ziegler [26] lässt sich die Energie für den Singulett-Zustand konstruieren aus:

$$E(s) = 2E(m) - E(t) \quad (1.20)$$

$$E(s) = 2\langle m[\psi_i] | \hat{H} | m[\psi_i] \rangle - \langle t[\psi_i] | \hat{H} | t[\psi_i] \rangle \quad (1.21)$$

Der energetische Abstand zwischen den Energieniveaus der t- und m-Terme ist somit die halbe Singulett-Triplett-Aufspaltung. Anstatt die Energie des Singulett-Zustands durch zwei separate Optimierungen der m- und t-Energien zu bestimmen, wird in ROKS ein Satz an Orbitalen $\{\psi_i\}$ bestimmt, der die Energie des Singulett-Zustands minimiert. Dadurch wird ROKS zu einer Ein-Determinanten-Methode. Die Nebenbedingung, dass die Orbitale

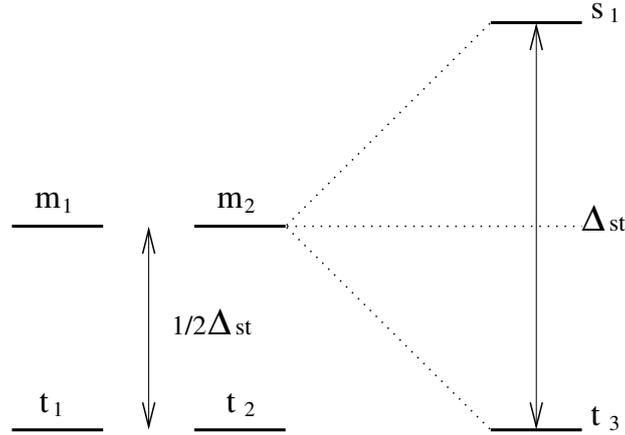


Abbildung 1.2.: Schema zur Konstruktion des Singulett-Zustands aus den m- und t-Konfigurationen.

orthonormal sind, wird über die Methode der unbestimmten Multiplikatoren eingeführt.

$$\tilde{E}[\{\psi_i\}] = 2\langle m|\hat{H}|m\rangle - \langle t|\hat{H}|t\rangle - \sum_{i,j=1}^{n+1} \epsilon_{ij}(\langle \psi_i|\psi_j\rangle - \delta_{ij}) \quad (1.22)$$

Die Variation von \tilde{E} liefert das Minimum für die Energie des Singulett-Zustands. Durch Einsetzen der Hartree-Fock-Terme für $\langle m|\hat{H}|m\rangle$ und $\langle t|\hat{H}|t\rangle$ erhält man die ROHF-Gleichungen (Restricted Open-Shell Hartree-Fock) [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. Bei ROKS werden die Kohn-Sham-Ausdrücke eingesetzt, und man erhält drei Sätze von Gleichungen für den Energieoperator. Für die doppelt besetzten Orbitale gilt der Einelektronenoperator \hat{F}_c :

$$\begin{aligned} \hat{F}_c = & -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} dr + v(r) \\ & + v_{xc}^\alpha[\rho_m^\alpha, \rho_m^\beta] + v_{xc}^\beta[\rho_m^\alpha, \rho_m^\beta] - \frac{1}{2}v_{xc}^\alpha[\rho_t^\alpha, \rho_t^\beta] - \frac{1}{2}v_{xc}^\beta[\rho_t^\alpha, \rho_t^\beta] \end{aligned} \quad (1.23)$$

Für die einfachbesetzten Orbitale a und b gilt:

$$\begin{aligned} \hat{F}_a = & -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} dr + v(r) \\ & + v_{xc}^\beta[\rho_m^\alpha, \rho_m^\beta] - \frac{1}{2}v_{xc}^\alpha[\rho_t^\alpha, \rho_t^\beta] \end{aligned} \quad (1.24)$$

$$\begin{aligned} \hat{F}_b = & -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} dr + v(r) \\ & + v_{xc}^\alpha[\rho_m^\alpha, \rho_m^\beta] - \frac{1}{2}v_{xc}^\alpha[\rho_t^\alpha, \rho_t^\beta] \end{aligned} \quad (1.25)$$

Die ersten drei Terme der orbitalabhängigen Operatoren sind in allen drei Fällen analog. Die Unterschiede treten in den Termen für das Austausch-Korrelations-Potential auf. Die

Gesamtdichte ist für alle Determinanten gleich. Der Unterschied ist aus der Betrachtung der Spindichten $\rho_{t,m}^\alpha$ und $\rho_{t,m}^\beta$ (Abb. 1.3), beispielsweise für die Konfigurationen m_2 und t_1 , zu erkennen. In Orbital a tritt für die beiden Konfigurationen neben dem α -Spin auch

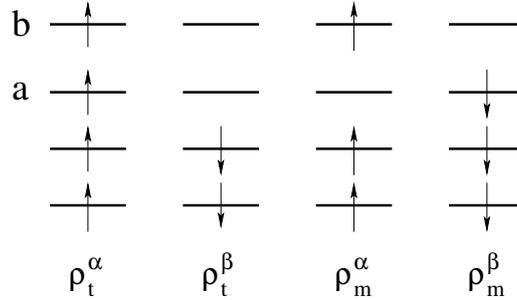


Abbildung 1.3.: Spindichten der Konfigurationen m_2 und t_1 aus Abbildung 1.1.

der β -Spin auf, während Orbital b nur α -Spin aufweist. Das bedeutet, dass die beiden Orbitale eine andere „elektronische Situation“ aufweisen, und deswegen nicht gleich zu behandeln sind.

Die Orbitalenergien werden über einen modifizierten direkten Minimierungsalgorithmus, wie ihn Goedecker und Umrigar [34] zur Optimierung der ebenso orbitalabhängigen SIC-Funktionale (Self Interaction Corrected) vorschlagen, erhalten. Ohne die Modifikation kam es bei Anregungen, bei denen die Orbitalsymmetrie sich nicht ändert, z.B. π - π^* , zu einem Kollaps der Energie des Singulettts auf die Energie des Triplett und die beiden obersten einfachbesetzten Orbitale zeigten die falsche Symmetrie [35]. Zu beachten ist dabei, dass orbitalabhängige Eielektronenoperatoren bestimmte variationelle Bedingungen erfüllen müssen. $\tilde{E}[\{\psi_i\}]$ muss stationär sein bezüglich einer beliebigen Variation der Orbitale.

$$\begin{aligned}
 \delta \tilde{E}[\{\psi_i\}] &= \delta \left[E[\psi_i, \psi_i^*] - \sum_{i,j=1} \epsilon_{ji} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \right] \\
 &= \sum_i \langle \delta \psi_i | \left[\hat{F}_i | \psi_i \rangle - \sum_j | \psi_j \rangle \epsilon_{ji} \right] \\
 &\quad + \sum_i \left[\langle \psi_i | \hat{F}_i - \sum_j \epsilon_{ij} \langle \psi_j | \right] | \delta \psi_i \rangle \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{1.26}$$

Da $\langle \delta \psi_i |$ und $| \delta \psi_i \rangle$ beliebig sind, müssen die Ausdrücke in den eckigen Klammern gleich Null sein, und somit gilt:

$$\hat{F}_i | \psi_i \rangle = \sum_j | \psi_j \rangle \epsilon_{ji} \tag{1.27}$$

$$\langle \psi_i | \hat{F}_i = \sum_j \epsilon_{ij} \langle \psi_j | \tag{1.28}$$

Subtraktion des komplex konjugierten von Gleichung (1.28) von (1.27) ergibt:

$$\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij}^* = 0 \quad (1.29)$$

Die Lagrange-Multiplikatoren können alternativ geschrieben werden:

$$\epsilon_{ij} = \langle \psi_i | \hat{F}_j | \psi_j \rangle \quad (1.30)$$

Damit folgt:

$$\epsilon_{ij}^* - \epsilon_{ji} = \langle \psi_j | \hat{F}_i - \hat{F}_j | \psi_i \rangle = 0 \quad (1.31)$$

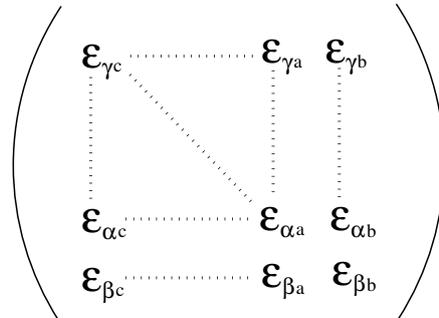
Im geschlossenschaligen Fall ist diese Bedingung immer erfüllt, da es nur einen Operator gibt. Außerdem ist die Matrix der Lagrange-Multiplikatoren bzw. Kohn-Sham-Matrix hermitisch. Im offenschaligen Fall mit orbitalabhängigen Operatoren ist darauf zu achten, dass diese Bedingung erfüllt ist, um eine korrekte SCF-Energie zu erhalten. In der Literatur [33, 28] wird dafür eine Erweiterung der SCF-Gleichungen vorgeschlagen, um diese Bedingung einzubauen:

$$\begin{aligned} \hat{F}_i | \psi_i \rangle &= \sum_j | \psi_j \rangle \epsilon_{ji} + \lambda_{ji} (\epsilon_{ij}^* - \epsilon_{ji}) \\ &\text{mit } \epsilon_{ij}^* - \epsilon_{ji} = 0 \\ &= \sum_j | \psi_j \rangle [(1 - \lambda_{ji}) \epsilon_{ji} + \lambda_{ji} \epsilon_{ij}^*] \\ &= \sum_j | \psi_j \rangle \epsilon_{ji} + \lambda_{ji} (\epsilon_{ij}^* - \epsilon_{ji}) | \psi_j \rangle \end{aligned} \quad (1.32)$$

$\{\lambda_{ji}\}$ sind beliebige reale Zahlen, die wenn alle auf 0,5 gesetzt, die Gleichungen des Goedecker-Umrigar-Algorithmus ergeben. Um die Orthogonalität zwischen den Orbitalen a und b zu erzwingen, ist es nötig die Multiplikatoren λ_{ji} so zu wählen, dass gilt [28]:

$$\lambda_{ji} \neq \lambda_{ij} \quad (1.33)$$

Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Elemente der Kohn-Sham-Matrix außerhalb der Diagonalen nicht aufgrund von Symmetrie verschwinden, wie bei den π - π^* -Übergängen. Kritisch sind dabei die Elemente zwischen dem geschlossenschaligen Teil



und den Elementen der beiden einfachbesetzten Orbitale ($\epsilon_{\alpha c}$, $\epsilon_{\gamma a}$, $\epsilon_{\beta c}, \epsilon_{\gamma b}$) und zwischen den beiden einfachbesetzten Orbitalen ($\epsilon_{\alpha b}$ und $\epsilon_{\beta a}$). Deshalb wurden die SCF-Gleichungen von ROKS unter Anwendung der Erweiterung in Gleichung 1.32 und unter der Bedingung der Hermitizität der Kohn-Sham-Matrix folgenderweise umgeformt:

$$\begin{aligned} \hat{F}'_c |\psi_c\rangle &= \sum_{\gamma}^{N-2} |\psi_{\gamma}\rangle \epsilon_{\gamma c} + |\psi_{\alpha}\rangle \epsilon_{\alpha c} + \lambda_{\alpha c} (\epsilon_{c\alpha}^* - \epsilon_{\alpha c}) |\psi_{\alpha}\rangle \\ &\quad + |\psi_{\beta}\rangle \epsilon_{\beta c} + \lambda_{\beta c} (\epsilon_{c\beta}^* - \epsilon_{\beta c}) |\psi_{\beta}\rangle \end{aligned} \quad (1.34)$$

$$\begin{aligned} \hat{F}'_a |\psi_a\rangle &= \sum_{\gamma}^{N-2} [|\psi_{\gamma}\rangle \epsilon_{\gamma a} + \lambda_{\gamma a} (\epsilon_{a\gamma}^* - \epsilon_{\gamma a}) |\psi_{\gamma}\rangle] \\ &\quad + |\psi_{\alpha}\rangle \epsilon_{\alpha a} + |\psi_{\beta}\rangle \epsilon_{\beta a} + \lambda_{\beta a} (\epsilon_{a\beta}^* - \epsilon_{\beta a}) |\psi_{\beta}\rangle \end{aligned} \quad (1.35)$$

$$\begin{aligned} \hat{F}'_b |\psi_b\rangle &= \sum_{\gamma}^{N-2} [|\psi_{\gamma}\rangle \epsilon_{\gamma b} + \lambda_{\gamma b} (\epsilon_{b\gamma}^* - \epsilon_{\gamma b}) |\psi_{\gamma}\rangle] \\ &\quad + |\psi_{\alpha}\rangle \epsilon_{\alpha b} + \lambda_{\alpha b} (\epsilon_{b\alpha}^* - \epsilon_{\alpha b}) |\psi_{\alpha}\rangle + |\psi_{\beta}\rangle \epsilon_{\beta b} \end{aligned} \quad (1.36)$$

Anstatt alle $\lambda = 0,5$ zu setzen, analog zum Goedecker-Umrigar-Algorithmus, ist es ausreichend, im modifizierten Algorithmus $\lambda_{\alpha b} = -0,5$ und $\lambda_{\beta a} = 0,5$ zu setzen [25], um eine unphysikalische Rotation der beiden einfachbesetzten Orbitale zu verhindern, die zu einem Kollaps der Energie auf die Triplettenergie führen [35]. Anwendung dieser modifizierten SCF-Gleichungen auf die Anregung von 1,3-Butadien liefert Orbitale a und b (SOMO 1 und SOMO2) die die richtige Symmetrie besitzen (Abschnitt 3.2.1). Der Rechenaufwand entspricht in etwa dem des Goedecker-Umrigar-Algorithmus, so dass es möglich ist, im Rahmen der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik photochemische Prozesse für den ersten angeregten Zustand zu untersuchen.

Probleme in der Konvergenz treten allerdings bei Punkten der Potentialfläche auf die energetisch sehr nahe an einem anderen Zustand liegen. Dies entspricht der Tatsache, dass ROKS sich per Konstruktion nicht für entartete Zustände eignet.

2. Moleküldynamik

2.1. Klassische Moleküldynamik

Es sollen in diesem Abschnitt die wichtigsten Aspekte der Moleküldynamik wiedergegeben werden und darüberhinaus auch auf praktische Konzepte eingegangen werden, die nicht nur für klassische Ansätze gelten, sondern auch in den *First-Principles*-Methoden (Abschnitte 2.2.1 und 2.2.2) Anwendung finden. Als Grundlagen wurden die Literaturstellen [11, 14, 36, 37, 38] verwendet.

Zwei Konzepte aus der klassischen Mechanik dienen als Basis für die Beschreibung der Teilchenbewegung: Die Newton- und die Hamilton-Dynamik. Aus Sicht der Newton-Dynamik wird Bewegung auf das Wirken einer Kraft zurückgeführt, die im zweiten Axiom mit der Beschleunigung zusammenhängt:

$$F = ma \tag{2.1}$$

Bei der Hamilton-Dynamik wird über die Hamilton-Funktion \mathcal{H} ein Zusammenhang zwischen der Gesamtenergie E und ihren einzelnen Komponenten, also der kinetischen Energie \mathcal{T} und potentiellen Energie \mathcal{V} hergestellt. Für ein isoliertes System gilt:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}(p^N) + \mathcal{V}(r^N) = E \tag{2.2}$$

Die kinetische Energie ist eine Funktion von N Impulsvektoren p_i und die potentielle Energie \mathcal{V} eine Funktion von N Ortsvektoren r_i . Diese Vektoren spannen einen $6N$ -dimensionalen Raum auf, den Phasenraum. Beide Konzepte sind deterministisch, d.h. bei Kenntnis der Startbedingungen lässt sich die zeitliche Entwicklung im Phasenraum und damit die Trajektorie vorhersagen. Die Funktion \mathcal{H} hängt von den Ortskoordinaten r_i und Impulskoordinaten p_i der einzelnen Teilchen ab. Ableitung nach der Zeit ergibt:

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \dot{p}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_i} \dot{r}_i = 0 \tag{2.3}$$

Ableitung der kinetischen Energie nach dem Impuls führt zu:

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{1}{m} \sum_i p_i \dot{p}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_i} \dot{r}_i = 0 \tag{2.4}$$

Außerdem entspricht die partielle Ableitung der Hamiltonfunktion nach dem Ort der Ableitung des Potentials nach dem Ort. Daraus ergeben sich die Bewegungsgleichungen

2. Moleküldynamik

der Hamilton-Dynamik:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m} = \dot{r}_i \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_i} = \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial r_i} \quad (2.6)$$

Einsetzen der ersten Beziehung in 2.4 ergibt:

$$\sum_i (\dot{p}_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_i}) \dot{r}_i = 0 \quad (2.7)$$

Da die Geschwindigkeiten der Teilchen unabhängig voneinander sind muss gelten:

$$-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_i} = \dot{p}_i \quad (2.8)$$

Es lässt sich einfach zeigen, dass obige Gleichung lediglich eine alternative Schreibweise der Newton-Gleichung ist:

$$F_i = m\ddot{r}_i = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial r_i} \quad (2.9)$$

ist. Die zeitliche Integration der Bewegungsgleichung geschieht in numerischer Form. Im Verlet-Algorithmus [39] wird die Gleichung über eine Taylorreihe bis zum dritten Glied in zeitlicher vor- und rückwärts Richtung näherungsweise gelöst. Addition der beiden Talorreihen ergibt:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \ddot{r}^2(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.10)$$

Der Index i wurde hier aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Beschleunigung $\ddot{r}(t)$ ist über die Ableitung des Potentials \mathcal{V} nach dem Ort zugänglich.

Die explizite Berechnung der Geschwindigkeit ist z.B. für die Bestimmung der Temperatur notwendig, die im Verlet-Algorithmus jedoch nicht auftaucht. Deshalb wird häufig der Velocity-Verlet-Algorithmus, bei dem die Geschwindigkeiten über Halbschritte berechnet werden, verwendet.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \dot{r}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{r}(t)\Delta t^2 \quad (2.11)$$

$$\dot{r}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \dot{r}(t) + \frac{1}{2}\ddot{r}(t + \Delta t)\Delta t \quad (2.12)$$

$$\ddot{r}(t + \Delta t) = -\frac{\nabla \mathcal{V}(r(t + \Delta t))}{m} \quad (2.13)$$

$$\dot{r}(t + \Delta t) = \dot{r}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\ddot{r}(t + \Delta t)\Delta t \quad (2.14)$$

Die kinetische Energie aus dem Mittelwert der Geschwindigkeiten, liefert die Temperatur:

$$\mathcal{T} = \frac{3}{2}Nk_B T \quad (2.15)$$

2. Moleküldynamik

Wie bereits erwähnt, ist in der Newton-Dynamik die Energie die Konstante der Bewegung, d.h. es kommt zu keinem Energieaustausch mit der Umgebung. Ist die Teilchenzahl N , das Volumen V und die Energie E (NVE-Ensemble) konstant, handelt es sich um ein mikrokanonisches Ensemble. Durch die Näherung einer numerischen Lösung der Bewegungsgleichung mit Zeitschritten Δt kann es zu Schwankungen oder sogar einer Drift der Energie eines Ensembles kommen. Ist die Drift sehr stark, ist das System unter Umständen nicht die ganze Zeit über im gleichen thermodynamischen Zustand, was zu einer Verfälschung der thermodynamischen Größen führt (Mittelwert über zwei oder mehr Zustände). Im Verlet-Algorithmus geht der Fehler mit Δt^4 ein. Somit kann eine Minimierung des Zeitschritts zu einer Verkleinerung des Fehlers beitragen, allerdings wird dadurch die Simulation des gleichen Zeitraums aufwendiger.

Neben dem mikrokanonischen Ensemble wird auch das kanonische Ensemble [40, 41, 42, 43] zur Simulation chemischer Systeme verwendet. Dabei wird die Temperatur durch Reskalierung der Geschwindigkeiten konstant gehalten (NVT-Ensemble). Im isenthalpisch-isobaren (NPH-) Ensemble [44] ist die Enthalpie und der Druck in $H = E + pV$ konstant. Dies wird durch Einführen eines zusätzlichen Freiheitsgrades, dem Volumen als dynamische Größe, erreicht. Eine Variante von Parrinello und Rahman [45] ermöglicht die Änderung der Zelle über neun zusätzliche Freiheitsgrade (dreimal drei Komponenten der Vektoren der Einheitszelle) zu simulieren, so dass Kristallstrukturänderungen in Festkörpern untersucht werden können.

Eine weitere interessante Größe, die aus der Trajektorie im Phasenraum extrahiert werden kann, ist das mittlere Betragsquadrat der Auslenkungen (Mean Square Displacement MSD):

$$MSD = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (2.16)$$

Das MSD nimmt während einer Moleküldynamik für einen Festkörper einen endlichen Wert an und steigt linear für eine Flüssigkeit. Somit lässt sich überprüfen, ob die feste oder flüssige Phase einer Verbindung simuliert wurde. Aus der Steigung des MSD lässt sich der Diffusionskoeffizient einer Flüssigkeit ermitteln.

Ein Ensemble an Teilchen, z.B. Moleküle, wird in einer Zelle simuliert mit den Kantenlängen a, b und c . Da das Verhältnis zwischen Teilchen im inneren der Zelle zu Teilchen am Rand der Zelle in den in der Praxis verwendeten Zellgrößen zu klein ist, kommt es zu unerwünschten Oberflächeneffekten. Eine Möglichkeit, dies zu vermeiden stellen periodische Randbedingungen (Periodic Boundary Conditions, PBC) dar. Dabei wird die Zelle unendlich oft in alle Richtungen des Koordinatensystems fortgesetzt, so dass für jedes Teilchen unendlich viele Bildteilchen entstehen:

$$\vec{r}_n = \vec{r}_0 + na\vec{x} + nb\vec{y} + nc\vec{z} \quad (2.17)$$

Der Skalar n geht von 0 bis unendlich, die Einheitsvektoren \vec{x} , \vec{y} und \vec{z} verschieben die Zelle um den Betrag der Kantenlängen der Zelle. Jedes Teilchen kann nun mit unendlich vielen Bildteilchen, inklusive seinen eigenen, wechselwirken.

Zur Beschreibung von Oberflächen wird eine periodische Fortsetzung nur in einer Ebene vorgenommen. Gilt lediglich die Periodizität in einer Dimension, können eindimensionale Systeme simuliert werden, wie z.B. eindimensionale Festkörper.

2. Moleküldynamik

Zentraler Punkt in den Moleküldynamiken ist das Potential, das letztendlich die Kraft liefert, die zur Bewegung führt (Newton'sche Sichtweise). In den klassischen Kraftfeldern wird eine Beschreibung des Potentials durch Funktionen genähert. So werden für das Potential zwischen zwei Atomen häufig Lennard-Jones-Potentiale verwendet. Diese Zweiteilchen-Potentiale liefern

aber lediglich für Edelgase annehmbare Resultate. Systeme von chemischer Relevanz beinhalten Aspekte die nur über Mehrteilchenpotentiale beschrieben werden können, z.B. Dreiteilchenpotentiale zur Beschreibung der Biegung eines Winkels. Die Potentiale sind nicht beliebig transferierbar auf andere Systeme, da bei ihrer Erzeugung eine Parametrisierung an experimentellen oder theoretischen Werten notwendig ist. Auch den quantenmechanischen Eigenschaften mikroskopischer Teilchen werden die Kraftfelder nicht gerecht. So ergibt sich die Forderung nach einer Möglichkeit, die Potentiale in einer exakteren und universelleren Form zu entwickeln. Dies geschieht in den sogenannten *First-Principles*- oder *ab initio*-Methoden, die im nächsten Abschnitt besprochen werden.

Festzuhalten ist, dass die klassische Moleküldynamik nichts von ihrer Aktualität eingebüßt hat, da sie die Simulation von bis zu einer Million Teilchen (Atome) über einen Zeitraum von wenigen Nanosekunden erlaubt und damit sehr starke Anwendung für große Moleküle, wie Proteinen, findet, z.B. bei der Simulation von Proteinfaltungen. *Ab initio*-Moleküldynamik ermöglicht es zwar chemische Reaktion zu simulieren, ist aber beschränkt auf etwa 1000 Teilchen und einen Zeitraum von wenigen Pikosekunden.

2.2. Quantenmechanische Ansätze

In den *First-Principles*-Methoden für Moleküldynamik wird das Potential mit einer Methode zur Lösung des Elektronenstrukturproblems bestimmt. Grundlage für diesen Ansatz ist die Born-Oppenheimer-Näherung [46]. Aufgrund des großen Masseunterschieds zwischen Elektronen und Kernen, wird den Elektronen eine wesentlich schnellere Bewegung als den Kernen zugeschrieben:

$$\frac{\omega_e}{\omega_K} \approx \sqrt{\frac{M_K}{m_e}} \approx 100 \quad (2.18)$$

Die Elektronen bewegen sich um einen Faktor 100 schneller als die Kerne. Die Wellenfunktion lässt sich über einen Produktansatz formulieren:

$$\Psi(R_I, r_i) = \chi(R_I) \cdot \psi(r_i, R_I) \quad (2.19)$$

Der Kernanteil $\chi(R_I)$ hängt nur von den Kernkoordinaten R_I ab, während der elektronische Anteil der Wellenfunktion explizit von den elektronischen Koordinaten r_i und parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lässt sich in zwei Probleme aufspalten, eines für die Elektronen und eines für die Kerne:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{KK} + \hat{V}_{ee})\psi(r_i, R_I) = E_e\psi(r_i, R_I) \quad (2.20)$$

$$(\hat{T}_K + E_e)\chi(R_I) = E_{ges}\chi(R_I) \quad (2.21)$$

Die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung liefert die elektronische Energie des Systems, wobei das Kern-Kern-Potential V_{KK} als Konstante für eine bestimmte Kernanordnung addiert wird. In der praktischen Anwendung kommt zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung häufig die Kohn-Sham-Methode zum Einsatz. Dabei wird, wie in Abschnitt 1.2 gezeigt, die elektronische Wellenfunktion durch einen Satz an orthonormierten Eielektronenorbitalen, den Kohn-Sham-Orbitalen, entwickelt ($\psi(r_i, R_I) \rightarrow \{\Theta_i^{KS}\}$). Die im Folgenden besprochenen moleküldynamischen Ansätze beruhen beide auf der Born-Oppenheimer-Näherung. Zur Beschreibung der Bewegung der Kerne wird der klassische Ansatz der Newton-Dynamik verwendet. Dies ist eine gute Näherung vor allem für schwerere Atome. Eine teilweise bzw. komplette quantenmechanische Beschreibung der Kerne ist dem Gebiet der Quantendynamik zuzuordnen. Hierbei kann auch die Kopplung zwischen Kernen und Elektronen berücksichtigt werden, die dann eine Rolle spielt, wenn die Born-Oppenheimer-Näherung nicht mehr erfüllt ist.

2.2.1. Born-Oppenheimer-Moleküldynamik

Die Born-Oppenheimer-Moleküldynamik (BOMD) ist eine *First-Principles*-Methode mit einer klassischen Beschreibung der Bewegung der Kerne. Eine Aufstellung der Bewegungsgleichungen erfolgt in den meisten *ab initio*-Moleküldynamik-Ansätzen über die Lagrange-Funktion $\mathcal{L}(R^N, \dot{R}^N)$. Sie erzeugt die Hamilton-Funktion über eine Legendre-Transformation und formuliert die kinetische Energie als Funktion der Geschwindigkeit anstatt des Impulses.

Im Folgenden sollen R_I die Kernkoordinaten und r_i die elektronischen Koordinaten sein. Die Lagrange-Funktion lautet für BOMD:

$$\mathcal{L}_{BO}(R^N, \dot{R}^N) = \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 - \min_{\{\Theta_i^{KS}\}} E^{KS}[\{\Theta_i^{KS}\}, R^N] \quad (2.22)$$

Der erste Term ist die klassische kinetische Energie der Kerne und der zweite Term ist das Potential der Kerne als Minimum der Kohn-Sham-Energie. Die assoziierte Euler-Lagrange-Gleichung:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{R}_I} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial R_I} \quad (2.23)$$

ergibt letztlich wieder die Newton'sche Gleichung:

$$M_I \ddot{R}_I = -\nabla_I \left[\min_{\{\Theta_i^{KS}\}} E^{KS}[\{\Theta_i^{KS}\}, R^N] \right] \quad (2.24)$$

Anstelle der Potentialfunktion \mathcal{V} , wie im Abschnitt 2.1, steht nun das Minimum der Kohn-Sham-Energie. Ein erweitertes Funktional der Energie, das die Nebenbedingung eines orthonormierten Satzes an Kohn-Sham-Orbitalen enthält, lautet:

$$\mathcal{E}^{KS} = E^{KS} + \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \Theta_i^{KS} | \Theta_j^{KS} \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.25)$$

Ableitung von \mathcal{E}^{KS} nach R_I ergibt für die optimierten Kohn-Sham-Orbitale eine Kraft:

$$F^{KS}(R_I) = -\frac{\partial E^{KS}}{\partial R_I} + \sum_{ij} \lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial R_I} \langle \Theta_i^{KS} | \Theta_j^{KS} \rangle \quad (2.26)$$

Die Genauigkeit der Kräfte hängt davon ab, wie nahe die Kohn-Sham-Energie am Minimum liegt.

Der Term für die Kraft, der die Orbitale enthält, fällt weg, wenn die Kohn-Sham-Orbitale in einer Basis aus ebenen Wellen entwickelt werden. Da diese im Gegensatz zu den lokalisierten Gaussfunktionen nicht von den Kernkoordinaten abhängig sind, ist nach Einsetzen der Orthonormalität der letzte Term in Gleichung 2.26 gleich Null. Weiter lässt sich unter Anwendung des Hellmann-Feynman-Theorems die Kraft berechnen mit:

$$F^{KS}(R_I) = -\frac{\partial E^{KS}}{\partial R_I} = -\sum_{i=1}^N \frac{\partial \epsilon_i^{KS}}{\partial R_I} = -\sum_{i=1}^N \langle \Theta_i^{KS} | \frac{\partial \hat{h}_i^{KS}}{\partial R_I} | \Theta_i^{KS} \rangle \quad (2.27)$$

2. Moleküldynamik

Aus der erhaltenen Kraft können die Kernpositionen des nächsten Moleküldynamikschritts ermittelt werden. Für jeden Schritt wird wiederum eine Minimierung der Kohn-Sham-Energie ausgeführt.

2.2.2. Car-Parrinello-Methode

Mit ihrem Ansatz für *First-Principles*-Moleküldynamik lieferten Car und Parrinello [47] ein Werkzeug um die Dynamik von größeren Systemen, wie Festkörpern oder ausgedehnten Molekülen, mit adäquatem Rechenaufwand zu simulieren. Anders als bei BOMD wird bei der Car-Parrinello-Moleküldynamik (CPMD) eine fiktive klassische Dynamik der Wellenfunktion bzw. der Orbitale durchgeführt. Die Kerne sind weiterhin im klassischen Ansatz beschrieben. In der Praxis wird die Car-Parrinello-Methode mit einem Basissatz aus ebenen Wellen und Pseudopotentialen für die inneren Elektronen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie angewendet.

Die Lagrange-Funktion für CPMD wird folgendermaßen aufgestellt:

$$\mathcal{L}_{CP}[R^N, \dot{R}^N, \{\Theta_i^{KS}\}, \{\dot{\Theta}_i^{KS}\}] = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\Theta}_i | \dot{\Theta}_i \rangle - \mathcal{E}^{KS}[\{\Theta_i^{KS}\}, R^N] \quad (2.28)$$

Neben dem Term der klassischen kinetischen Energie der Kerne taucht im zweiten Term die fiktive kinetische Energie der Orbitale auf, mit einer fiktiven Masse μ (Einheit Energie mal Zeit zum Quadrat) und der zeitlichen Ableitung der Orbitale $\dot{\Theta}_i^{KS}$, sowie das erweiterte Energiefunktional (vgl. Abschnitt 2.2.1). Die Kraft, die auf die Kerne wirkt, ergibt sich aus der Ableitung der Lagrange-Funktion nach den Kernkoordinaten. Ableitung der Lagrange-Funktion nach den Orbitalen, interpretiert als klassische Felder, liefert die Kraft auf die Orbitale. Die assoziierten Euler-Lagrange-Gleichungen lassen sich aufstellen nach:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \dot{R}_I} = \frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial R_I} \quad (2.29)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta \mathcal{L}_{CP}}{\delta \langle \dot{\Theta}_i |} = \frac{\delta \mathcal{L}_{CP}}{\delta \langle \Theta_i |} \quad (2.30)$$

Daraus ergeben sich die Car-Parrinello-Bewegungsgleichungen:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = - \frac{\partial E^{KS}}{\partial R_I} + \sum_{ij} \lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial R_I} \langle \Theta_i | \Theta_j \rangle \quad (2.31)$$

$$\mu \ddot{\Theta}_i(t) = - \frac{\delta E^{KS}}{\delta \langle \Theta_i |} + \sum_j \lambda_{ij} | \Theta_j \rangle \quad (2.32)$$

Die Kräfte, die sich aus der Nebenbedingung der orthonormierten Kohn-Sham-Orbitale ergeben (je zweite Terme auf der rechten Seite), fallen im Falle der Kerne für eine Entwicklung der Orbitale in ebenen Wellen wieder weg, allerdings nicht für das quasi-klassische System der Elektronen. Zur zeitlichen Integration der Bewegungsgleichungen wird in der Praxis der Velocity-Verlet-Algorithmus angewendet, wobei für die Kräfte, die auf die Orbitale wirken, der Term der Kraft aus der Nebenbedingung berücksichtigt werden muss [14]. Die Bewegungsgleichung der Orbitale lässt sich auch mit den Entwicklungskoeffizienten der ebenen Wellenbasis formulieren:

$$\mu \ddot{c}_i(G) = - \frac{\partial E^{KS}}{\partial c_i(G)} + \sum_j \lambda_{ij} c_j(G) \quad (2.33)$$

2. Moleküldynamik

Dabei lassen sich die Kohn-Sham-Orbitale entwickeln nach:

$$\Theta_i^{KS}(r) = \sum_G c_i(G) e^{iGr} \quad (2.34)$$

Die zeitlich konstante Gesamtenergie in der Car-Parrinello-Methode setzt sich zusammen aus:

$$E_{ges} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\Theta}_i | \dot{\Theta}_i \rangle + E^{KS}[\{\Theta_i\}, R^N] \quad (2.35)$$

Als zusätzlicher Term zu der kinetischen Energie der Kerne und der Kohn-Sham-Energie, wie in BOMD, taucht die fiktive kinetische Energie der Orbitale auf. Damit die Moleküldynamik in adiabatischer Näherung physikalisch von Bedeutung ist, müssen die Orbitale bzw. die Wellenfunktion in etwa der Wellenfunktion aus der Born-Oppenheimer-Näherung entsprechen, d.h. es darf nicht zu einem Austausch von kinetischer Energie zwischen den Kernen und Elektronen kommen. Für sehr lange Simulationszeiten ist dies jedoch nicht ganz zu vermeiden [48]. Systeme mit einem großen HOMO-LUMO-Abstand erfüllen bis zu einer Pikosekundenzeitskala die geforderte Adiabaticität zwischen Elektronen und Kernen. Steuerungsparameter hierfür sind die fiktive Masse der Elektronen und der Zeitschritt Δt für die zeitliche Integration der Bewegungsgleichungen. Es gilt folgende Proportionalität zwischen diesen Parametern und dem Cutoff der Energie E_c :

$$\Delta t_{max} \sim \sqrt{\frac{\mu}{E_c}} \quad (2.36)$$

Aus diesem Zusammenhang ist zu erkennen, dass bei kleinerer Elektronenmasse auch der maximale Zeitschritt kleiner wird. Typische Werte für Nichtleiter sind 500 bis 1500 a.u. für die fiktive Masse und 5 bis 10 a.u. für den Zeitschritt (0,12-0,24 fs) [14].

Eine Verletzung der Adiabaticität tritt vor allem bei metallischen Systemen auf. Das elektronische Subsystem kann kinetische Energie von den Kernen aufnehmen und es kommt zur Abweichung von der Born-Oppenheimer-Fläche. Um die Elektronen bzw. Orbitale möglichst „kalt“ zu halten, also nahe an der Born-Oppenheimer-Fläche, wird die Car-Parrinello-Methode durch Implementierung von Thermostaten für Kerne und Elektronen erweitert, so dass zwei kanonische Ensembles resultieren [48]. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um eine Adaption der Thermostaten von Nosé und Hoover [40, 41, 42, 43, 49]. Die Bewegungsgleichungen werden dabei erweitert:

$$\mu \ddot{\Theta}_i = -\frac{\delta E}{\delta \langle \Theta_i |} + \sum_j \lambda_{ij} |\Theta_j - |\Theta_i\rangle \dot{x}_e \mu \quad (2.37)$$

$$M_I \ddot{R}_I = F_I - M_I \dot{R}_I \dot{x}_R \quad (2.38)$$

Die letzten Terme der rechten Seite beinhalten \dot{x}_e und \dot{x}_R , die eine Art Reibungskoeffizient darstellen. Die letzten beiden Terme koppeln die Dynamik der beiden Subsysteme (Orbitale und Kerne) jeweils mit ihren Thermostaten, sie können positiv oder negativ sein, was zu einer Abbremsung bzw. Kühlung oder Beschleunigung bzw. Erwärmung der

2. Moleküldynamik

Systeme führt. Die Bewegungsgleichungen der Thermostaten lauten:

$$Q_e \ddot{x}_e = 2 \left[\sum_i \mu \langle \dot{\Theta}_i | \dot{\Theta}_i \rangle - E_{kin,0} \right] \quad (2.39)$$

$$Q_R \ddot{x}_R = 2 \left[\sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 - g k_B T \right] \quad (2.40)$$

Der Mittelwert der kinetischen Energie der Kerne $g k_B T$ mit g Freiheitsgraden legt die Temperatur des NVT-Ensembles der Kerne fest, und die mittlere kinetische Energie der Orbitale $E_{kin,0}$ ist ein Kontrollparameter für die Abweichung der Wellenfunktion von der Born-Oppenheimer-Wellenfunktion. Die Gesamtenergie als Konstante der Bewegung ergibt sich aus:

$$\begin{aligned} E_{ges} = & \sum_i \mu \langle \dot{\Theta}_i | \dot{\Theta}_i \rangle + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 + E^{KS} \\ & + \frac{1}{2} Q_e \dot{x}_e^2 + 2 E_{kin,0} x_e + \frac{1}{2} Q_R \dot{x}_R^2 + g k_B T x_R \end{aligned} \quad (2.41)$$

Orbitale und Kerne formen zwei separate kanonische Ensembles mit zwei unterschiedlichen Temperaturen, für den Fall, dass nur kleinere Wärmemengen ausgetauscht werden [48].

Um eine physikalisch sinnvolle Moleküldynamik zu erhalten, darf die kinetische Energie der Elektronen nicht zu klein sein, da sonst die Dynamik der Kerne artifiziell verlangsamt wird. Aber auch eine zu große kinetische Energie führt zu unphysikalischen Ergebnissen, da dadurch die Wellenfunktion nicht mehr nahe der Born-Oppenheimer-Fläche ist. Bei Anwendung von Thermostaten für die Elektronen ist deshalb darauf zu achten, dass die Energie $E_{kin,0}$ weder zu groß noch zu klein ist. Eine gute Wahl ist der am Anfang einer unthermostatisierten Dynamik für das System charakteristische Wert. Auch eine Abschätzung ist mit $E_{kin,0} \approx 2 E_{kin,ad}$ möglich. Die kinetische Energie, die nötig ist, um ein adiabatisches Verhalten während der Simulation zu erhalten, kann mit:

$$E_{kin,ad} = 2 k_B T \frac{\mu}{M} \sum_i \langle \Theta_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Theta_i \rangle \quad (2.42)$$

abgeschätzt werden. In der praktischen Anwendung von Thermostaten in Car-Parrinello-Moleküldynamiken werden neben der Temperatur der Kerne und der kinetischen Energie der Elektronen $E_{kin,0}$ noch die Masseparameter der Thermostaten Q_e und Q_R durch ihre Frequenzen bestimmt. Um eine gute Thermostatisierung zu erreichen, sollte die Frequenz der Thermostaten für die Kerne mit dem Phononspektrum des Systems möglichst gut überlappen. Darum ist eine typische Frequenz im System eine gute Wahl für die Thermostatenfrequenz, z.B. die O-H-Schwingung für ein Ensemble aus Wassermolekülen. Damit die Thermostaten für die Elektronen nicht mit dem Kernsystem koppeln, sollte ihre Frequenz zwei- bis dreimal so groß sein wie für die Kernthermostaten. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Thermostatisierung der Kerne und Elektronen in den Moleküldynamiken im Kapitel 4, in den Abschnitten 4.4.2 und 4.4.4 vorgenommen.

2. Moleküldynamik

Ein Vergleich zwischen Born-Oppenheimer- und Car-Parrinello-Moleküldynamik [14] zeigt, dass BOMD bei entsprechend kleiner Wahl des Zeitschritts zwar genauso schnell für die Simulation von einer Pikosekunde sein kann, allerdings dabei die Konservierung der Gesamtenergie teilweise verloren geht.

Teil III.

Rechenmethoden

Für die statischen Rechnungen wurde G03 [50] bzw. G98 [51] - im Folgenden als Gaussian bezeichnet - und das CPMD-Paket [52] verwendet. Die moleküldynamischen Rechnungen wurden alle mit dem CPMD-Paket [52] (Versionen 3.4 und 3.6) durchgeführt. Die Version 3.6 wurde für die Simulationen im angeregten Zustand und für die Wellenfunktionsoptimierungen der MD-Schritte eingesetzt. Es wurden periodische Randbedingungen mit einem Basissatz aus ebenen Wellen und Troullier-Martins-Pseudopotentialen [53], sowie das BLYP-Funktional [7, 8] verwendet. Der Cutoff der Energie betrug stets 70 Ry. Der Zeitschritt wurde für die Born-Oppenheimer-Moleküldynamiken auf 20 a.u. (0,484 fs) und für die Car-Parrinello-Moleküldynamiken auf 4 a.u. (0,097 fs) gesetzt, mit einer fiktiven Masse der Elektronen von 400 a.u. Der angeregte Zustand wurde mit Born-Oppenheimer-Moleküldynamik in Verbindung mit dem ROKS-Ansatz [22, 25] simuliert. Die Symmetrie für die Fortsetzung der Zelle wurde orthorhombisch gewählt. Die Kantenlängen der Zelle wurde in den Moleküldynamiken variiert, um unterschiedliche Dichten zu simulieren. In den statischen Rechnungen wurden die Boxgrößen so gewählt, dass es zu keiner Wechselwirkung mit den benachbarten Molekülen kommen konnte.

In den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 wurden die statischen Rechnungen mit einer Boxgröße von $15 \cdot 15 \cdot 15 \cdot (\text{a.u.})^3$ ($\sim (7,94 \text{ \AA})^3$) durchgeführt. Die Kantenlänge der Zelle wurde zur Überprüfung des Rydbergcharakters von Cyclobuten verdoppelt. Auch in den moleküldynamischen Rechnungen in der Gasphase von 1,3-Butadien und Cyclohexadien (3.3.1 und 3.3.2) betrug die Zellgröße $15 \cdot 15 \cdot 15 \cdot (\text{a.u.})^3$. In den Simulationen der Aggregate (3.3.3) wurde eine Kantenlänge der Zelle in alle drei Richtungen von 18 a.u. (9,53 Å) verwendet. Abschnitt 3.3.3 wurde als Basissatz der MP2-, HF-, BLYP- und B3LYP-Rechnungen mit Gaussian 6-31G** gewählt. Die CCSD- und CCSD(T)-Rechnungen mit Gaussian wurden mit dem 6-31G*-Basissatz durchgeführt.

Die statischen Rechnungen in Abschnitt 4.2.1 wurden mit CPMD und Gaussian durchgeführt. Die Größe der Zelle in den CPMD-Rechnungen betrug $16 \cdot 16 \cdot 16 (\text{a.u.})^3$ ($\sim (8,47 \text{ \AA})^3$) und die Moleküle wurden als isoliertes System behandelt (Symmetrie der Translation 0). Die Gaussian-Rechnungen wurden mit BLYP und B3LYP durchgeführt. Als Basissatz für die Geometrieoptimierungen der einzelnen Moleküle und der Potentialkurve der Dissoziation wurde eine cc-pVQZ-Basis verwendet. Zur Bestimmung des Übergangszustands der inneren Rotation von NTO wurde ein cc-pVTZ-Basissatz verwendet. Die Geometrien von MMH und seinen Folgeprodukten (4.2.2) wurden mit dem BLYP- und B3LYP-Funktional in einer cc-pVQZ-Basis optimiert. Der Scan der Rotation um die N-N-Bindung in MMH und die Optimierung der Extrema wurde mit B3LYP und einer 6-31+G**-Basis durchgeführt. Die Potentialkurve für die Dissoziation von zwei Methylhydrazylradikalen (4.2.4) wurde mit B3LYP/6-31G** berechnet und die Einzelpunkte nochmals mit 6-31+G**, cc-pVTZ und aug-cc-pVTZ bestimmt. Auch für die Geometrieoptimierungen der einzelnen Isomere wurde ein 6-31G**-Basissatz verwendet. In Abschnitt 4.3 wurde für die HF- und B3LYP-Rechnungen eine 6-31G**-Basis eingesetzt. Die Kantenlänge der Zelle in den Moleküldynamiken mit einem 1:1-Gemisch an MMH und NTO (4.4.1) betrug 15 a.u.. Die Optimierung jedes zehnten Punktes der Car-Parrinello-Trajektorie wurde mit einer Modifikation des CPMD-Pakets durch-

geführt, bei dem die Struktur des nächsten MD-Schritts nicht über die Kräfte bestimmt wird, sondern aus der MOVIE-Datei eingelesen wird (siehe Anhang A). Zur Thermostatisierung der Moleküldynamik mit salpetriger Säure (4.4.2) als Verunreinigung wurden Nosé-Hoover-Ketten-Thermostaten [49] verwendet. Eine mittlere Temperatur von 400 K und eine Schwingung von 4400 cm^{-1} der Kern-Thermostaten wurden eingesetzt. Die Thermostatisierung der Orbitale wurde um eine mittlere kinetische Energie von 0,015 a.u. und mit einer Schwingung der Thermostaten von 9000 cm^{-1} vorgenommen. Die Kantenlänge der Zellen in den Moleküldynamiken mit Verunreinigungen betrug 16 a.u.. In Abschnitt 4.4.3 wurde für alle Dynamiken eine Kantenlänge der Zelle von 15 a.u. gewählt. In den Moleküldynamiken mit einem Überschuss an MMH (4.4.4) wurde eine Zelle mit $17 \cdot 17 \cdot 17 \text{ (a.u.)}^3$ verwendet. Die Simulation der Dimethyltetrazanbildung wurde in einer Box mit einer Kantenlänge von 15 a.u. durchgeführt. Eine Thermostatisierung wurde ähnlich wie für Abschnitt 4.4.2 vorgenommen, allerdings mit einer Temperatur von jeweils 300 K und 350 K, und einer Schwingung der Orbital-Thermostaten von 10000 cm^{-1} . In den Abschnitten 4.4.5 und 4.4.6 wurde stets eine Kantenlänge der Zelle von 15 a.u. verwendet.

Teil IV.

Ergebnisse und Diskussion

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

3.1. 1,3-Butadien und 1,3-Cyclohexadien

Die Photochemie von Polyenen war und ist von großem Interesse, wegen ihres Modellcharakters für größere biologische Systeme, wie z.B. dem Chromophor von Rhodopsin oder Vitamin D. Die kleinsten Vertreter der offenkettigen und ringförmigen Polyene sind 1,3-Butadien und 1,3-Cyclohexadien. Trotz ihres gemeinsamen Chromophors zeigen sie unterschiedliche photochemische Reaktionen. Bei 1,3-Butadien – als isoliertes Molekül – kommt es im angeregten Zustand vor allem zu einer Isomerisierung der terminalen (Doppel-) Bindung und Zyklisierung zu Cyclobuten (Quantenausbeute 0,04) [54]. 1,3-Cyclohexadien wird photochemisch mit einer Quantenausbeute von 0,4 zu offenkettigem 1,3,5-Hexatrien umgesetzt.

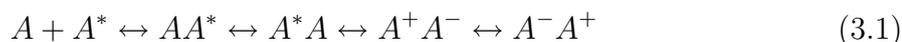
Zahlreiche experimentelle [55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66] und theoretische [67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80] Studien haben sich nicht nur mit dem UV-Spektrum von 1,3-Butadien beschäftigt, sondern auch dessen Photochemie untersucht. Senkrechte Anregung von trans-1,3-Butadien führt in den 1^1B_u -Zustand, der energetisch sehr nahe am photochemisch verbotenen 2^1A_g liegt. Diese Abfolge war lange Zeit umstritten, da Resonanz-Raman-Experimente [55, 56] im Gegensatz zu MPI- und EEL-Spektroskopie-Experimenten [57, 58, 59, 60] auf einen energetisch niedrigeren 2^1A_g -Zustand hinwiesen. Auch theoretische Ergebnisse ließen keine eindeutige Aussage zu [68]. Insbesondere zu erwähnen sei die CASSCF-Methode, die einen energetisch niedrigeren 2^1A_g -Zustand liefert. Die zu hohe Anregungsenergie für den ionischen ersten angeregten Zustand wird auf einen zu kleinen Basissatz und dem Fehlen von dynamischer Korrelation zurückgeführt [69, 75]. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass der 1^1B_u -Zustand unter dem 2^1A_g -Zustand liegt [74], um etwa 0.2 eV [76]. Femtosekunden-aufgelöste Experimente [65, 66] zeigen für den 1^1B_u -Zustand nur eine sehr kurze Lebensdauer von etwa 35-54 fs. Auch Wellenpaket-Rechnungen auf einer CASPT2-Potentialfläche [67], ergeben eine Lebensdauer von grob 30 fs für den photochemisch erlaubten Zustand. Die wesentlichen Geometrierelaxationen in Richtung des strahlungslosen Übergangs in den Grundzustand werden dem 2^1A_g -Zustand zugeschrieben. Eine Zeitspanne von 18 fs wird für die Dynamik in diesem Zustand bis zur konischen Durchschneidung zum Grundzustand angegeben [65]. In Rechnungen mit Extrapolation auf full-CI-Energien [73] zeigt sich, dass die beiden Valenzzustände in Richtung des Minimums mit einer um 90° verdrehten endständigen Methylengruppe sehr nahe beieinander liegen bzw. sich kreuzen. Im Minimum tritt ein Zustand mit einem starken ionischen Anteil auf, der ein Allyl-Methylen-System aufweist. Andere CI-Studien [70, 71] kommen für nicht-planare Relaxationen im angeregten Zustand von trans-1,3-Butadien zu ähnlichen Ergebnissen, wobei

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

die Geometrierelaxation im 1^1B_u -Zustand 0,15 eV beträgt.

Die Zyklisierung von cis-1,3-Butadien wurde theoretisch [78, 79, 72, 80] und experimentell [61, 62, 63, 64] ebenso untersucht. Der bevorzugte disrotatorische Weg des Ringschlusses zu Cyclobuten verläuft nach den Woodward-Hoffmann-Regeln [81] unter Beibehaltung der Orbitalsymmetrie bezüglich der Spiegelebene, die die beiden Molekülhälften aufeinander abbildet. Oosterhoff und van der Lugt [82] zeigten anhand semiempirischer Berechnungen, dass der zweite angeregte Zustand in Richtung des Photoprodukts Cyclobuten stabiler als der erste angeregte Zustand wird und ein Minimum im angeregten Zustand bildet, von dem aus bei Rückkehr in den Grundzustand das Photoprodukt entsteht. In einer Studie mit CASSCF [80] ergibt sich für den konrotatorischen Weg im zweiten angeregten Zustand eine Barriere, im Gegensatz zum bevorzugten disrotatorischen, der keine Barriere aufweist. Die Topologie der Potentialfläche für den kovalenten Zustand der Doppelanregung wird durch dynamische Korrelation, wie sie in CASPT2 enthalten ist, nicht wesentlich verändert. Es existiert ein Minimum im ersten angeregten Zustand, das nahe an der konischen Durchschneidung zwischen 1^1B_2 und 2^1A_1 liegt. Celani et al. [80] schließen nicht aus, das auch ein möglicher Reaktionspfad auf der 1^1B_2 -Fläche existiert, der allerdings zur Doppelbindungsisomerisierung führt. Squillacote et al. [61] schlagen vor dass die Barriere im ersten angeregten Zustand für die Zyklisierung durch einen asynchronen Mechanismus, dessen Zwischenstufe wieder ein Allyl-Methylen-System besitzt, umgangen werden kann.

Bei höheren Konzentrationen von Butadien tritt vor allem die Dimerisierung und Polymerisierung in den Vordergrund. Eine Hochdruckchemie-Studie [83] zeigt für Butadien im Grundzustand die Bildung von 4-Vinylcyclohexen und im angeregten Zustand die Polymerisation als Hauptreaktion. Letztere wurde einem Zwei-Photonen-Prozess zugeschrieben, also einer Doppelanregung in den 2^1A_g -Zustand. Eine Singulett-Anregung, die zu einer Polymerisation führen kann, müsste entsprechend langlebiger sein als bei der Photochemie der isolierten Moleküle in der Gasphase oder aus einer Art Komplex heraus stattfinden, um eine effektive Chance für eine Verbindung zweier Moleküle zu besitzen. So wird für eine bimolekulare Reaktion eine Lebensdauer des angeregten Zustandes im Pikosekundenbereich vorgeschlagen [65]. Ein Konzept das eine bimolekulare Reaktion im angeregten Zustand erklären könnte, ist die Bildung von Excimeren [84, 85]. Dabei handelt es sich um Dimere, die nur im angeregten Zustand stabil sind, wobei sich die Bezeichnung Excimer auf ein Dimer aus zwei identischen Molekülen bezieht und ein Komplex aus zwei unterschiedlichen Molekülen einen Exciplex darstellt. Daneben existiert auch das Konzept eines Absorptionskomplexes, bei dem zwei oder mehrere Moleküle kooperativ angeregt werden [86]. In Supersonic-Jet-Experimenten [87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96] wurden die Geometrien und Wechselwirkungen von angeregten Clustern aus Benzol und Naphthalin untersucht. Dabei wurden nicht nur homogene Cluster, sondern auch heterogene Cluster studiert [88, 94, 96]. Bei der Bildung eines Excimers ist eine parallele Ausrichtung der aromatischen Moleküle zu beobachten [90, 91, 92, 93]. Förster schlägt eine Stabilisierung des Excimers über Anregungs- und Ladungs-Resonanz vor [85]:



3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

Eine Delokalisation der Anregung über zwei Benzol-Moleküle ergibt die Studie von Börnsen et al. [89]. Experimentell dürfte eine Unterscheidung, ob ein Excimer aus einem Absorptionskomplex resultiert, nicht immer ganz einfach sein. Neben diesen Beobachtungen, die zusätzliche Banden im Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektrum von konzentrierteren Lösungen photochemischer Moleküle erklären, die für die isolierten Moleküle in der Gasphase nicht auftreten, werden Exciplexe auch als Intermediate von Photocycloadditionen vorgeschlagen [97]. Auch theoretische Studien sind zu diesem Thema in der Literatur zu finden. Eine Delokalisation der Molekülorbitale ist in Hückel-Studien [98, 99, 100, 101] und in semiempirischen Untersuchungen [102] zu finden. Die Excimere von Cytosin [102] und Thymin [103] wurden im Zusammenhang mit der photochemischen Zyklisierung von benachbarten DNA-Basen untersucht, die zur Bildung von Knoten im DNA-Strang führt. Konjugierte Polyene eignen sich als Quencher für die Fluoreszenz von Naphthalin, dabei werden intermediär Exciplexe vermutet [104].

Neben der Eigenschaft von konjugierten Verbindungen Absorptions- und Emissionskomplexe zu formen, ist ein Transfer der Anregung in konzentrierteren Lösungen von Farbstoffmolekülen bekannt [105, 106, 107].

1,3-Cyclohexadien als kleinstes zyklisches Polyen ist ein Lehrbeispiel für perizyklische Ringöffnungen. Nach Woodward und Hoffmann ist unter Beibehalten der C_2 -Symmetrie die konrotatorische Öffnung nur im angeregten Zustand erlaubt. Experimentell wurde die Dynamik im angeregten Zustand von 1,3-Cyclohexadien in kondensierter Phase und in der Gasphase untersucht. Neben Resonanz-Raman-Spektroskopie- [108, 109, 110, 111] und Femtosekunden-Kurzzeit-Absorptions-Spektroskopie-Studien [112], wurden die Geschehnisse der photochemischen Ringöffnung von 1,3-Cyclohexadien auch mit REMPI-Experimenten (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization) mit einer zeitlichen Auflösung von 100 fs [113, 114, 115] untersucht. Ebenso wie bei Cyclobuten wird bei dieser Ringöffnung vom van der Lugt-Oosterhoff-Modell ausgegangen, das die eigentliche Photoreaktion dem kovalenten Zustand zuschreibt. In CASSCF/CASPT2-Studien [116, 117] konnte gezeigt werden, dass die Ringöffnung bei Cyclohexadien im spektroskopischen Zustand ($1 B_2$) ohne eine Barriere entlang des MEP abläuft, bevor ein Übergang in den $2 A_1$ -Zustand stattfindet. CASSCF-Ergebnisse und REMPI-Experimente [113, 114, 115, 117] betonen stets die Kurzlebigkeit des erlaubten $1 B_2$ -Zustands ($\tau \approx 50$ -60 fs), dessen oberstes Grenzorbital mit dem HOMO des Grundzustands korreliert. Diese Orbitalkorrelation leitet sich aus den Woodward-Hoffmann-Regeln ab. Die experimentell beobachtete geringe Fluoreszenzausbeute spricht für eine Rückkehr in den Grundzustand aus einem dunklen angeregten Zustand ($2 A_1$). Resonanz-Raman-Experimente schreiben dem ersten angeregten Zustand lediglich eine kurze (10 fs), aber entscheidende Rolle [110, 111] zu, da er die „Richtung vorgibt“, also für die experimentell bestätigte bevorzugte konrotatorische Ringöffnung sorgt.

REMPI-Studien [114, 115] geben für den $2 A_1$ -Zustand eine Lebensdauer von etwa 80 fs an. Diese extrem kurze Lebensdauer des angeregten Zustands konnte mit der relativ flach verlaufenden $2 A$ -Fläche in der Nähe der energetisch niedrigeren konischen Durchschneidung zum Grundzustand [117] nicht in Einklang gebracht werden. Sie wird letztlich auf einen Saum an konischen Durchschneidungen zurückgeführt, auf dem Weg zum adiabatischen Minimum [117].

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

Quantendynamische Simulationen [118, 119, 120] untersuchen die Bewegung eines Wellenpakets auf einer Potentialfläche des $2A_1$ -Zustands, die durch reaktive Koordinaten aufgespannt wird und beobachten dabei den Übergang auf die Potentialfläche des Grundzustands.

Eine insgesamt Reaktionszeit für die Bildung des Photoprodukts c-HT (all-cis-Hexatrien) wird mit 6 ps in den Resonanz-Raman-Studien [108, 109, 110, 111], weniger als einer Pikosekunde in der UV-Kurzzeit-Absorptions-Spektroskopie [112] und 200 fs in den REMPI-Experimenten [115] angegeben. Die im Grundzustand stattfindenden Einfachbindungsisomerisierungen sind nach etwa 600 fs (nach der Anregung) abgeschlossen [114]. Ramanschwingungsdatenanalysen [108, 111, 121] zeigen eine CH_2 - CH_2 -Streckschwingung und konrotatorische Drehung der Methylengruppen als Hauptmerkmal für die Bewegung bei der Ringöffnung. Diese Bewegung soll im photochemisch erlaubten Zustand zu einer Barriere führen. Eine CASPT2-Studie [117] findet in der Nähe des $1 B-2 A$ -Übergangs eine bereits offenkettige Struktur mit einem CH_2 - CH_2 -Abstand von 2 Å, die entlang einer Reaktionskoordinate mit mehreren inneren Koordinaten erreicht wird.

3.2. Statische Rechnungen

3.2.1. 1,3-Butadien

Um die Symmetrie von π - π^* -Anregungen zu bestimmen, werden im Rahmen der MO-Theorie die π -Orbitale betrachtet. Die σ -Orbitale sind für Symmetriebetrachtungen nicht von Bedeutung. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung der π -Molekülorbitale

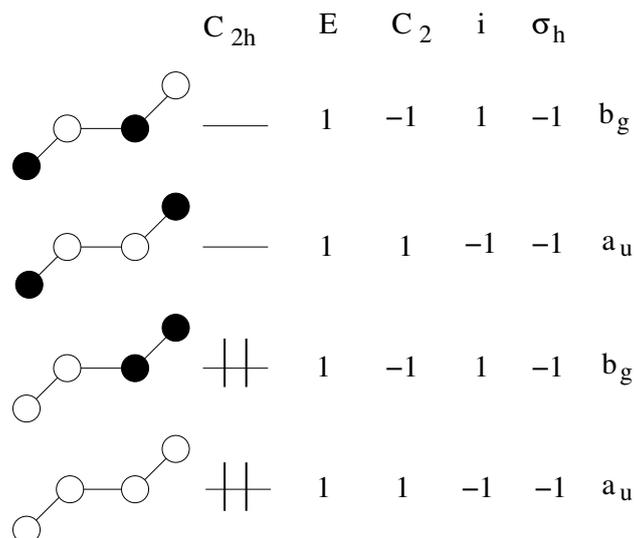


Abbildung 3.1.: Schema der Orbitalsymmetrien von 1,3-Butadien in C_{2h} -Symmetrie.

le von trans-Butadien. Die Symmetrieeoperationen Identität (E), Drehung um 180° (C_2), Inversion (i), und Spiegelung an der Ebene (σ_h) werden auf die einzelnen Orbitale angewendet. Aus der Charaktertafel für die C_{2h} -Punktgruppe folgt je nachdem ob das Orbital symmetrisch (1) oder antisymmetrisch (-1) bezüglich der jeweiligen Symmetrieeoperation ist, die Symmetrie des Orbitals. Das direkte Produkt aus der Orbitalsymmetrie für die einzelnen Elektronen ergibt die Symmetrie des Zustands. Im Grundzustand sind alle Orbitale doppelt besetzt, so dass im direkten Produkt jede auftretende Orbitalsymmetrie zweimal enthalten ist und sich somit der totalsymmetrische 1^1A_g -Zustand ergibt.

$$a_u \otimes a_u \otimes b_g \otimes b_g = A_g \quad (3.2)$$

Wird ein Elektron aus dem obersten besetzten Orbital (HOMO) angeregt in das unterste unbesetzte (LUMO) ergibt sich die Symmetrie wie folgt:

$$a_u \otimes a_u \otimes b_g \otimes a_u = B_u \quad (3.3)$$

Somit ist die Einfachanregung (HOMO-LUMO-Übergang) als 1^1B_u -Zustand charakterisiert. Experimentell beobachtet man für den Übergang in den 1^1B_u -Zustand die größte Intensität (spinerlaubt und dipolerlaubt). Bei Anregung eines zweiten Elektrons ergibt das direkte Produkt wieder einen A_g -symmetrischen Zustand (2^1A_g). Für die

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

Erzeugung eines A_g -symmetrischen Zustands existieren insgesamt drei energetisch nahegelegene Konfigurationen (Abb. 3.2), die miteinander mischen können, so dass der 2^1A_g -Zustand eine Linearkombination aus diesen Konfigurationen darstellt. Der ROKS-Ansatz beschreibt den HOMO-LUMO-Übergang, so dass für trans-1,3-Butadien der 1^1B_u -Zustand untersucht werden kann.

Der für die Lösung der ROKS-Gleichungen verwendete ursprüngliche Goedecker-Umrigar-

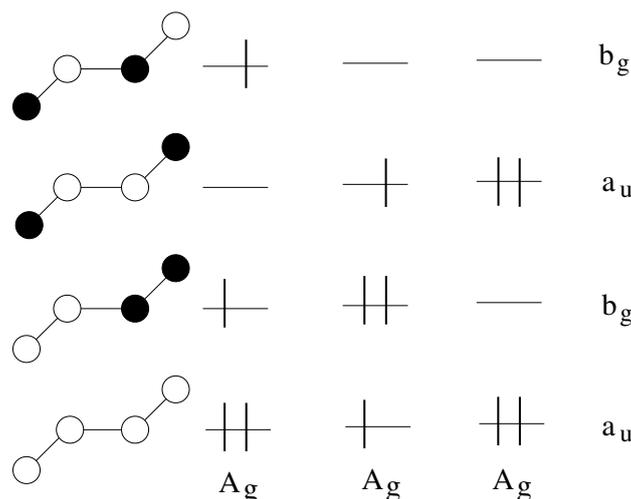


Abbildung 3.2.: Schema der niedrigsten Anregungen von 1,3-Butadien die einen Zustand mit A_g -Symmetrie erzeugen.

Algorithmus führte bei π - π^* -Anregungen durch unphysikalische Rotation der Kohn-Sham-Orbitale während der Energieminimierung zu einem Kollaps der Energie auf den Wert des Triplett-Zustandes [35]. Nachdem dieses Problem durch eine Modifikation behoben wurde (siehe Abschnitt 1.4) sollte erneut geprüft werden, ob ROKS [22] die wesentlichen Aspekte der Photochemie von Polyenen am Beispiel von 1,3-Butadien wiedergeben kann. Dafür wurden die Energien entlang der Reaktionskoordinate der Isomerisierung einer Doppelbindung von trans-1,3-Butadien für unterschiedliche Zustände berechnet. Der Grundzustand (S_0) zeigt ein Maximum bei 90° mit einer Energie von 1,35 eV (Abb. 3.3), bezogen auf das Minimum mit planarer C_{2h} -Struktur. Die Energie des Grundzustandes für die im angeregten Zustand optimierten Geometrien ($S_0/S_{1,geo}$) weist ebenso bei etwa 90° ein Maximum auf (3,03 eV). Der erste angeregte Zustand (HOMO-LUMO-Übergang) der Grundzustandsgeometrien ($S_{1,vert}$) verläuft qualitativ analog zu den Grundzustandskurven, ist jedoch abgeflachter. Die Anregungsenergie ist mit 4,47 eV um etwa 1,5 eV rotverschoben, im Vergleich zum experimentellen Wert von 5.92 eV [122]. Es zeigt sich hier, dass ROKS nicht geeignet ist um Spektren zu berechnen. TDDFT-Rechnungen sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert, und zeigen, dass die BLYP-Ergebnisse zu den B3LYP-Ergebnissen rotverschoben sind [74]. Die vertikale Anregung für den Triplett-Zustand ($T_{1,vert}$) kann mit ROKS nahezu quantitativ wiedergegeben werden (ROKS:3,10 eV, Exp.:3,22 eV [123]). Die ROKS-Energie

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

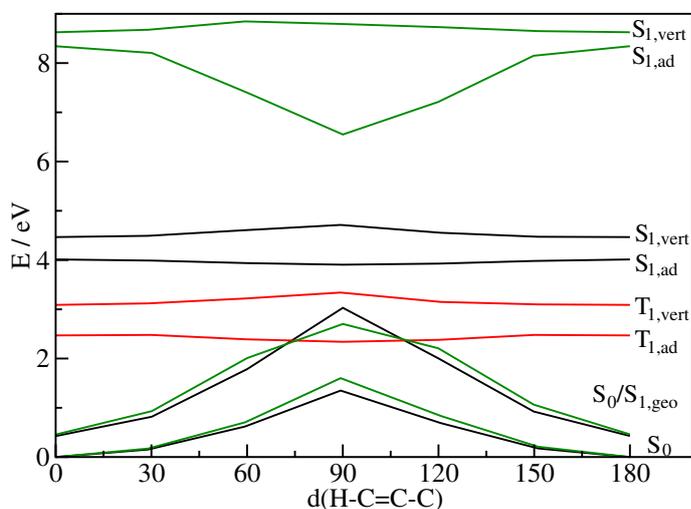


Abbildung 3.3.: Relative Energien in eV (bezogen auf das Minimum im Grundzustand) für die Isomerisierung einer Doppelbindung von trans-1,3-Butadien; schwarze Kurven: RKS bzw. ROKS für die Singulettzustände, rote Kurven: ROKS für den ersten Triplettzustand, grüne Kurven: CASSCF (Gaussian) für die Singulettzustände mit RKS bzw. ROKS-Geometrien.

für den ersten angeregten Singulett-Zustand liegt zwar stets über der Triplett-Energie, jedoch unterhalb der experimentellen Singulett-Energie. Die zu kleine Singulett-Triplett-Aufspaltung in ROKS führt vor allem an Punkten, wo diese groß ist, zu einer starken Rotverschiebung. Durch die Verwendung eines Funktionals mit Hartree-Fock-Austausch könnte die Aufspaltung zwischen Singulett und Triplett besser beschrieben werden. Allerdings ist die Implementierung eines Funktionals, das Hartree-Fock-Austausch enthält, z.B. B3LYP, mit ebenen Wellen nicht trivial. Anstrengungen eine solche Erweiterung in das CPMD-Paket einzubauen sind aktuell im Gange.

Die Kurve für die optimierten Geometrien im ersten angeregten Zustand ($S_{1,ad}$) besitzt ein flaches Minimum bei etwa 90° mit einer relativen Energie von 3,91 eV. Durch geometrische Relaxation senkt sich der erste angeregte Zustand um 0,56 eV ab. Die CASSCF-Energien der ROKS- bzw. RKS-Strukturen sind in Abbildung 3.3 als grüne Linien dargestellt. Für die Grundzustandsenergien (S_0 , $S_0/S_{1,geo}$, grün) stimmen die Kurven in etwa mit den RKS-Werten überein. Auch die Energiekurve der vertikalen Anregung in den 1^1B_u -Zustand ($S_{1,vert}$, grün) ist in guter qualitativer Übereinstimmung mit den ROKS-Energien, wenn auch stark blauverschoben. Dies liegt an der falschen Abfolge der Zustände in CASSCF, bei der der erste angeregte 1^1B_u -Zustand über dem 2^1A_g -Zustand liegt. Die CASSCF-Kurve der adiabatischen ROKS-Geometrien ($S_{1,ad}$, grün) zeigt eine stärkere Absenkung der Energie bei einer um etwa 90° rotierten Bin-

dung. Die Differenz zwischen der senkrechten Anregung des planaren Butadien-Moleküls und dem adiabatischen Minimum beträgt etwa 2 eV. Dies scheint für die ROKS-Kurve zu bedeuten, dass die Franck-Condon-Region zu niedrig liegt im Vergleich zum adiabatischen Minimum, das eine kleinere Singulett-Triplett-Aufspaltung besitzt. Damit wären die ROKS-Potentialflächen nicht konstant rotverschoben.

In Abbildung 3.4 sind die Bindungslängen der Einfachbindung, sowie der Doppelbin-

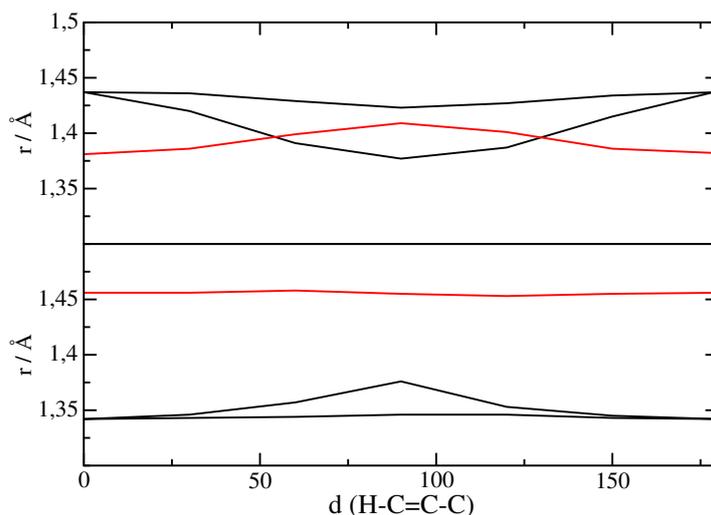


Abbildung 3.4.: Bindungslängen während der Isomerisierung einer Doppelbindung in 1,3-Butadien, der Einfachbindung (rot) und der Doppelbindungen (schwarz) im Grundzustand (unten) und im angeregten Zustand (oben).

dungen für den Grundzustand (unten) und den ersten angeregten Zustand (oben) dargestellt. Im Grundzustand bleibt die nichtrotierende Doppelbindung konstant bei einer Länge von knapp 1,35 Å, während die isomerisierende Bindung bei etwa 90° um etwa 0,03 Å länger wird. Die Einfachbindung bleibt bei der Isomerisierung im Grundzustand auch in etwa konstant. Anders sieht das Bild im angeregten Zustand aus, dabei verkürzt sich nach Relaxation der Geometrie bei einem Dieder von 0° die mittlere Bindung von etwa 1,45 Å auf 1,38 Å, wohingegen die beiden äußeren Bindungen um etwa 0,1 Å länger werden. Im Verlauf der Isomerisierung zeigt sich eine starke Verkürzung der nichtisomerisierenden Bindung bis auf etwa 1,38 Å und eine Angleichung der Länge der mittleren und der rotierenden Bindung zu einem Wert von 1,4 Å und 1,42 Å. Die einfach besetzten Orbitale (SOMO1 und SOMO2) der vertikalen Anregung des Grundzustandsminimums (a) und des Minimums im angeregten Zustand (b), sind in Abbildung 3.5 zu sehen. Das ehemalige HOMO bzw. LUMO des planaren trans-1,3-Butadiens entspricht erwartungsgemäß den π -Orbitalen mit einem bzw. zwei Knoten. Die einfach besetzten Orbitale der adiabatischen Struktur bei 90° (b) weisen eine Wechselwirkung zwischen σ - und π -Gerüst auf. Neben dieser Struktur, die nur ein schwaches Minimum ergibt existiert eine weitere Struktur bei 90° , die eine starke Verlängerung der rotierenden Bindung aufweist im Vergleich zu den anderen Rotationswinkeln. Das daraus resultierenden Orbitalmuster

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

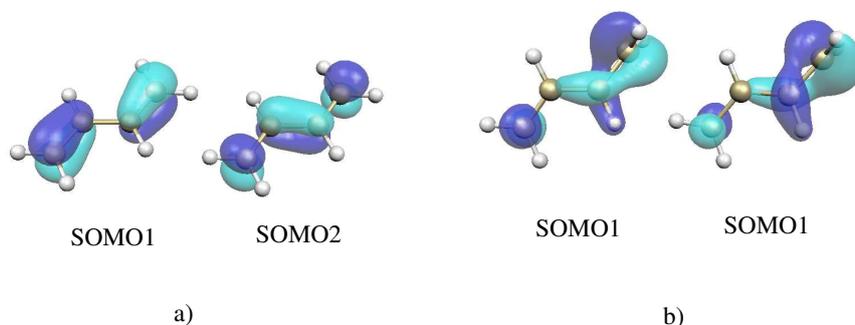


Abbildung 3.5.: Einfachbesetzte Orbitale von 1,3-Butadien der vertikalen Anregung (a) und des adiabatischen Minimums mit einer um etwa 90° rotierten Doppelbindung.

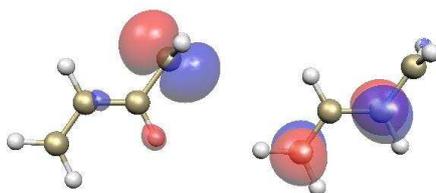


Abbildung 3.6.: Einfachbesetzte Orbitale von 1,3-Butadien bei 90°-Isomerisierung einer äußeren Bindung mit Allyl-Methylen-Biradikalmuster.

der einfachbesetzten Orbitale entspricht einem Allyl- und einem Methylen-Radikal (Abb. 3.6). Die relative Energie dieser Struktur entspricht der adiabatischen Triplett-Energie ($T_{1,ad}$) für 90°. Die energetische Absenkung ergibt für ROKS in diesem Fall ebenso etwa 2 eV, und damit eine parallele Rotverschiebung der ROKS-Kurve zur CASSCF-Kurve.

In der Literatur wird vielfach darauf verwiesen [65, 66, 77], dass der 2^1A_g -Zustand für die Photochemie von 1,3-Butadien eine wichtige Rolle spielt. Für die Doppelbindungs-isomerisierung zeigt sich jedoch, dass diese Reaktion auch im 1^1B_u -Zustand stattfinden kann.

Die zweite wichtige Photoreaktion von 1,3-Butadien ist die Zyklisierung mit einer Quan-

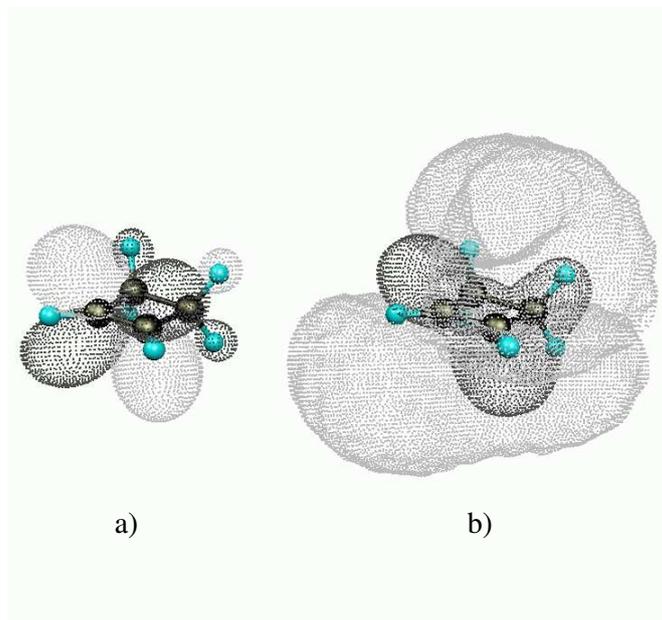


Abbildung 3.7.: LUMO von Cyclobuten mit unterschiedlicher Basissatzgröße; (a) Boxgröße von $(15 \text{ a.u.})^3$ bzw. 16686 ebenen Wellen, (b) $(30 \text{ a.u.})^3$ bzw. 133590 ebenen Wellen.

tenausbeute von 0,04. Das LUMO von Cyclobuten (Abb. 3.7) zeigt bei größerer Box bzw. größerem Basissatz an ebenen Wellen diffusen Rydberg-Charakter, der vermutlich noch nicht ausreichend gut durch die verwendete Basis wiedergegeben werden kann. Analog zum Ethen liegen die Rydbergzustände näher an der Einfachanregung, deren langreichweitige Wechselwirkungen nicht mit Dichtefunktionalmethoden verlässlich beschreibbar sind. Abbildung 3.8 zeigt die Energien bei Verkürzung des Abstands zwischen den beiden terminalen C-Atomen in cis-1,3-Butadien. Im Grundzustand (Kreise) zeigen die optimierten Strukturen eine konrotatorische Bewegung der endständigen Methylengruppen, entsprechend der Woodward-Hoffmann-Regeln unter Beibehaltung der Orbitalsymmetrie bezüglich der C_2 -Achse. Die erhaltenen ROKS-Energien für die senkrechte Anregung (Sterne) sind im Bereich von kürzeren Distanzen zwischen den beiden terminalen C-Atomen – zum Cyclobuten hin – nicht mehr verlässlich, aufgrund des Rydbergcharakters, den diese Zustände aufweisen, wie dies die Orbitale in Abbildung 3.7 belegen. Die im angeregten Zustand optimierten Geometrien (Vierecke, gefüllt) weisen eine disrotatorische Bewegung der Methylengruppen auf, wie sie wiederum für den angeregten Zustand von Woodward und Hoffmann vorhergesagt wird. Daneben finden sich allerdings energetisch tiefer liegende Geometrien (Vierecke, nicht gefüllt), bei der die Rotation der Methylengruppen nicht mehr synchron ist. Abbildung 3.9 zeigt oben den energetisch höheren Punkt bei $2,2 \text{ \AA}$ und unten das Minimum der adiabatischen Strukturen. Die beiden einfachbesetzten Orbitale der energetisch günstigeren Struktur bei $2,2 \text{ \AA}$ sind in Abbildung 3.10 zu sehen. Die beiden einfachbesetzten Orbitale zeigen ein Allyl-Methylen-Muster. Für trans-Butadien wurde ein solches System im angeregten

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

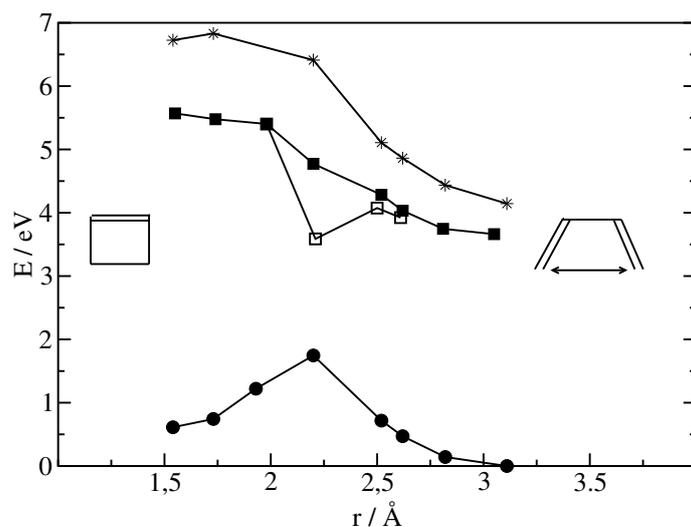


Abbildung 3.8.: Energien bei Verkürzung des Abstandes zwischen den beiden terminalen C-Atomen in cis-1,3-Butadien zu Cyclobuten; Grundzustand (Kreise), vertikale Anregung (Sterne), adiabatische Anregung (Vierecke).

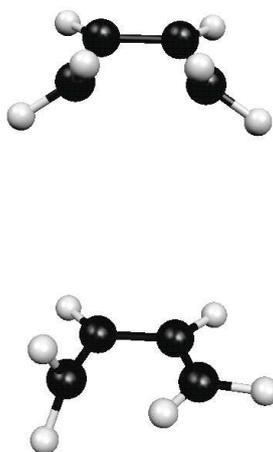


Abbildung 3.9.: Optimierte Strukturen im angeregten Zustand bei einem $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Abstand von 2,2 Å für die Zyklisierung von cis-1,3-Butadien; oben synchrone Rotation, unten asynchrone Rotation.

Zustand vorgeschlagen und auch für cis-Butadien wird es als mögliche Zwischenstufe bei der Zyklisierung postuliert [61].

Es wurde keine Zyklisierung in den Moleküldynamiken mit ROKS beobachtet. Dies könnte bedeuten, dass eine Berücksichtigung der Doppelanregung unumgänglich ist. Wie

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

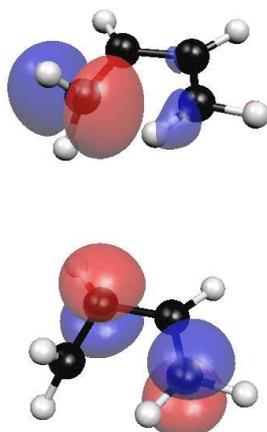


Abbildung 3.10.: Einfachbesetzte Orbitale von cis-1,3-Butadien bei einem CH_2 - CH_2 -Abstand von 2,2 Å.

bereits Van der Lugt und Oosterhoff [82] und später Grimbert [124] zeigten, destabilisiert sich der erste angeregte Zustand während der Reaktion, wohingegen die Doppelanregung energetisch günstiger wird und letztlich ein Energieminimum bildet (Abb. 3.11). Andererseits weist die niedrige Quantenausbeute der Zyklisierung auf ein selteneres Ereignis für die moleküldynamischen Simulationen hin. Insgesamt belegen die statischen Rechnungen zur Photochemie von 1,3-Butadien, dass eine Beobachtung der wichtigsten Reaktion – der Doppelbindungsisomerisierung im angeregten Zustand – mit ROKS möglich ist. Die Zyklisierung von cis-Butadien im angeregten Zustand ist mit ROKS in der momentanen Implementierung nicht zugänglich, da hierfür der erste angeregte Zustand vermutlich nicht ausreichend ist. Auch die Ringöffnung ist mit ROKS nicht zuverlässig zu berechnen, da Cyclobuten bereits zu starken Rydbergeinfluss aufweist.

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

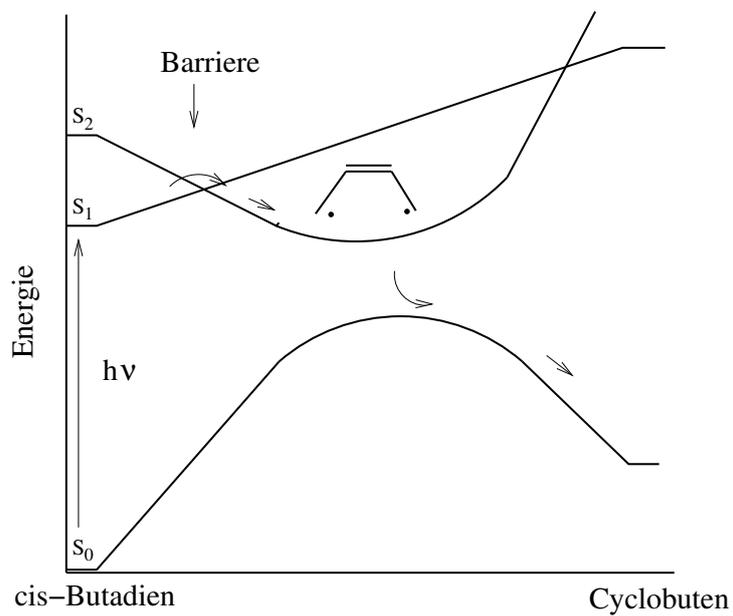


Abbildung 3.11.: Zustandskorrelationsdiagramm für die konzertierte, synchrone Zykalisierung von cis-1,3-Butadien, wie sie von van der Lugt und Oosterhoff vorgeschlagen wird.

3.2.2. 1,3-Cyclohexadien

Bei Anregung von 1,3-Cyclohexadien liefert ROKS analog zum 1,3-Butadien eine Verlängerung (1,43 Å) der beiden äußeren Bindungen und eine Verkürzung (1,39 Å) der zentralen C-C-Bindung des Butadien-Chromophors. Die pericyclische Ringöffnung von 1,3-Cyclohexadien verläuft nach Woodward-Hoffmann im angeregten Zustand konrotatorisch. Die ROKS-Energien im angeregten Zustand der optimierten Strukturen mit festgehaltenem Abstand zwischen den beiden sp^3 -hybridisierten C-Atomen sind in Abbildung 3.12 dargestellt. Es ist entlang dieser Reaktionskoordinate ein leichter Anstieg der

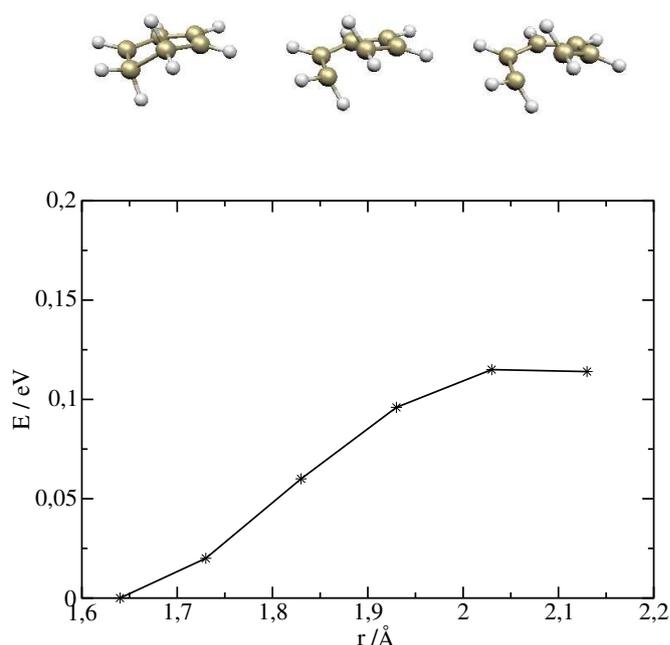


Abbildung 3.12.: Energien für die Ringöffnung von 1,3-Cyclohexadien durch Dehnung der CH_2 - CH_2 -Bindung im ersten angeregten Zustand.

Energie zu erkennen. Aufgrund der relativ großen Quantenausbeute der Ringöffnung in kondensierter Phase von 0,4 und der experimentell bestimmten raschen Reaktionszeit, ist ein Reaktionspfad ohne Barriere für diese Reaktion zu erwarten. In den moleküldynamischen Simulationen von 1,3-Cyclohexadien ist eine Öffnung des Rings im ersten angeregten Zustand mit ROKS nach etwa 400 fs zu beobachten. Eine Schwingungsanalyse der ROKS-Struktur für den ersten angeregten Zustand für Cyclohexadien mit BLYP/6-31G** (G98 [51]) zeigt eine Gerüstschwingung bei 84 cm^{-1} , was einer Zeitspanne von 397 fs entspricht (Abb. 3.13). Im Wesentlichen kann diese Schwingung durch die Diederwinkel, die die beiden Molekülhälften in Cyclohexadien gegeneinander einnehmen, beschrieben werden, da die C-Atome des π -Systems nur leicht aus der Ebene ausgelenkt

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

werden, aufgrund der Verknüpfung der mittleren C-Atome im angeregten Zustand über eine Doppelbindung. Werden die Diederwinkel der beiden Hälften des Cyclohexadien-

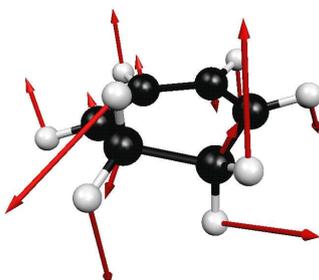


Abbildung 3.13.: Auslenkung der Atome von Cyclohexadien bei einer Gerüstschwingung bei 84 cm^{-1} ; Struktur optimiert für den angeregten Zustand mit ROKS, Schwingungsanalyse mit G98/BLYP/6-31G**.

Moleküls bei unterschiedlichen Werten fixiert und gleichzeitig die restlichen Freiheitsgrade relaxiert, ergibt sich eine zweidimensionale Potentialfläche die in [Abbildung 3.14](#) dargestellt ist. Die zyklische Form weist Diederwinkel auf, die die sp^3 -hybridisierten

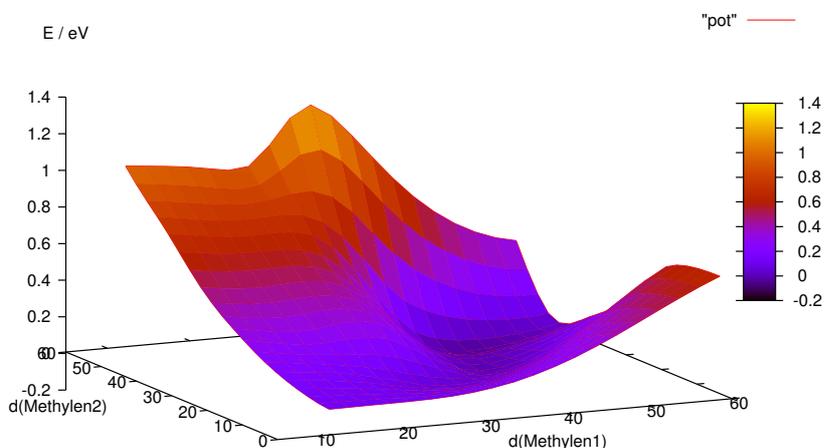


Abbildung 3.14.: Zweidimensionaler Plot der relativen Energien im einfach angeregten Zustand von Cyclohexadien; x- und y-Achse: Diederwinkel, z-Achse: relative Energie bezogen auf das Minimum des ersten angeregten Zustands in eV.

C-Atome nur leicht aus der Molekülebene heraus schauen lassen. Zur geöffneten *all-cis*-

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

Hexatrien-Struktur (Spitze des Pfeils in Abb. 3.14) werden die C-Atome immer weiter aus der Molekülebene herausgebogen, d.h. die Diederwinkel nehmen in Richtung des energetischen Minimums nahezu synchron zu. Dabei findet sich keine Barriere im ersten angeregten Zustand. Die Wellenzahl ist nur als Anhaltspunkt zu sehen, da die Schwingungsanalyse für den Grundzustand auf einer Geometrie des angeregten Zustands zu Abweichungen führen kann. Es konnte gezeigt werden, dass eine Gerüstschwingung nicht nur zeitlich eine Ringöffnung nach wenigen hundert Pikosekunden erklären kann, sondern auch zu einer Bewegung führt, die die Bindung zwischen den beiden sp^3 -Atomen des Ringgerüsts aufdehnt.

3.3. Moleküldynamische Rechnungen

3.3.1. Doppelbindungsisomerisierung von 1,3-Butadien

Der modifizierte Goedecker-Umrigar-Algorithmus für den ROKS-Ansatz sollte nun auch in dynamischen Rechnungen getestet werden. Da der Algorithmus nicht für Car-Parrinello-Moleküldynamik implementiert ist, wurde fortan für den angeregten Zustand stets Born-Oppenheimer-Moleküldynamik verwendet. In Abbildung 3.15 sind die wichtigsten strukturellen Parameter während der gesamten Born-Oppenheimer-Moleküldynamik dargestellt. Dabei wurde 1,3-Butadien nach etwa 100 fs angeregt und nach weiteren 150 fs wieder in den Grundzustand gesetzt. Die Temperatur ist im Mittel zunächst bei etwa 300 K und steigt nach Verlassen der Franck-Condon-Region auf durchschnittlich etwa 500 K. Nach dem Zurücksetzen in den Grundzustand liegt die Temperatur mit starken Schwankungen um einen Wert von 1500 K. Experimentell würde diese Wärme an die Umgebung (Lösemittel, Matrixmoleküle, etc.) abgeführt werden, bevor es zur Zersetzung kommt. Es wurden bei jedem Wechsel des Zustandes die aktuellen Kerngeschwindigkeiten übernommen. Abbildung 3.15 zeigt oben die Diederwinkel der äußeren C-C-Bindungen. Unmittel-

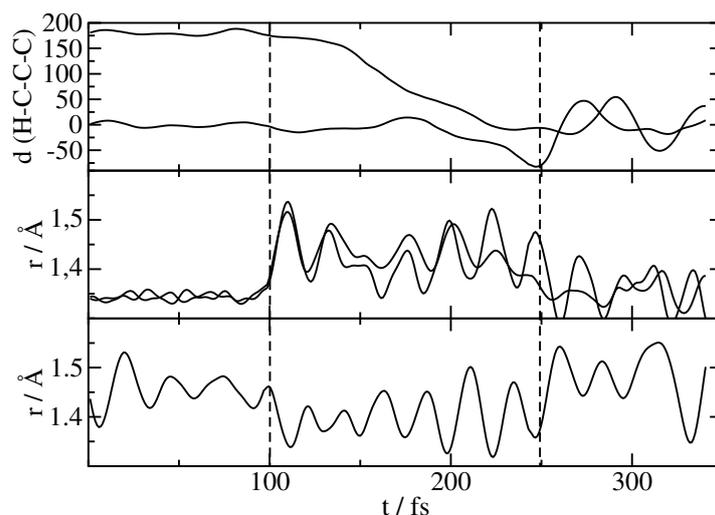


Abbildung 3.15.: Strukturelle Parameter während einer Moleküldynamik von isoliertem 1,3-Butadien im Grundzustand (links von erster senkrechter Strichelung), angeregten Zustand (Mitte) und wieder Grundzustand (rechts); Dieder der isomerisierenden Bindungen (oben), äußere C-C-Bindungen (Mitte) und mittlere C-C-Bindung (unten).

bar nach Anregung von trans-1,3-Butadien beginnt eine der beiden äußeren Bindungen zu isomerisieren. Nachdem die erste Isomerisierung abgeschlossen ist (etwa 200 fs bzw. nach 100 fs im angeregten Zustand), beginnt die andere Doppelbindung zu isomerisieren. Nach Zurücksetzen in den Grundzustand zeigen sich starke Schwankungen bei allen Parametern, die auf die extrem hohe Temperatur zurückzuführen sind. Die äußeren Bindungen verlängern sich im angeregten Zustand erwartungsgemäß (vgl. 3.2.1) von 1,35

Å auf einen um etwa 1,4 Å schwankenden Wert. Auch hier zeigen sich starke Schwankungen aufgrund der Temperatur. Nach Rückkehr in den Grundzustand verkürzen sich diese Bindungen im Mittel wieder auf einen Wert um 1,35 Å. Die Einfachbindung oszilliert um etwa 1,45 Å im Grundzustand. Die stärkere Oszillation im Vergleich zu den Doppelbindungen ist bildlich durch die höhere Flexibilität eines elastischen Stranges im Vergleich zu einem elastischen Doppelstrang vorstellbar. Nach Anregung zeigt sich eine leichte Verkürzung auf im Mittel 1,4 Å und eine Verlängerung nach Rückkehr in den Grundzustand. Bei genauer Betrachtung ist in den Bindungslängen der äußeren Bindungen bei einem Diederwinkel von etwa 90° zu erkennen, dass eine der beiden Bindungen bei etwa 1,35 Å und die andere bei etwas über 1,4 Å liegt. Diese Konstellation wurde bereits in den statischen Rechnungen zur Isomerisierung der Doppelbindung in Abschnitt 3.2.1 angesprochen und findet sich in reproduzierbarer Form in den Dynamiken wieder. Abbildung 3.16 enthält die Diederwinkel der äußeren Bindungen während mehrerer Mo-

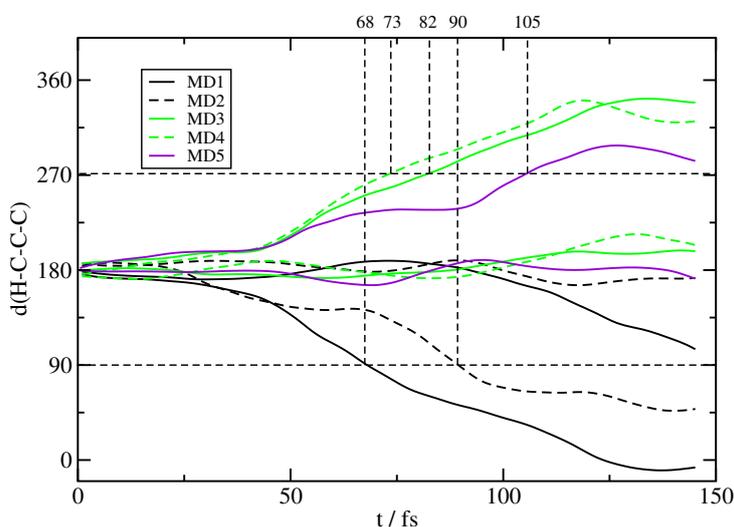


Abbildung 3.16.: H-C-C-C-Diederwinkel in trans-1,3-Butadien während der Moleküldynamik im angeregten Zustand von mehreren Läufen mit unterschiedlicher Startgeometrie.

leküldynamiken mit unterschiedlicher Startgeometrie im angeregten Zustand. Die Zeit, die nötig ist um eine Rotation um 90° auszuführen, wurde als Reaktionszeit im angeregten Zustand für die Doppelbindungsisomerisierung von 1,3-Butadien genommen. Der Mittelwert von etwa 80 fs entspricht den experimentell [65] gefundenen 72 fs bis zum Minimum im 2^1A_g -Zustand.

In Abbildung 3.15 ist die Reaktionszeit für die Isomerisierung um 90° bei etwa 70 fs und für die Rotation der Methylengruppe um 180° bei etwas über 120 fs. In einem Film, der die dynamische Entwicklung des energetisch niedrigeren einfach besetzten Orbitals (ehemals HOMO) darstellt [125], ist bei der Rotation einer Methylengruppe um etwa 90° die Ausbildung des in Abschnitt 3.2.1 gezeigten Orbitalmusters aus Abbildung 3.5 zu beobachten. Nach einer weiteren Rotation um den gleichen Betrag und in gleicher Richtung,

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

ist aus dem Orbitalmuster des ehemaligen HOMO, dass es zum LUMO geworden. Nach einer Rotation der anderen Bindung um 180° , also nach weiteren 120 fs, erhält man wieder das ehemalige HOMO als einfach besetztes Orbital. Bei Rotation der Methylengruppe um 180° ist also ein Kreuzen der beiden einfach besetzten Orbitale zu beobachten.

Um zumindest eine Abschätzung des möglichen Einflusses des zweiten angeregten Zustandes auf die Photochemie bei dieser Reaktion machen zu können, wurde entlang der Trajektorie des angeregten Zustandes die Wellenfunktion für den Grundzustand optimiert. Bei einer Isomerisierung von etwa 90° zeigt sich ein starker Energieanstieg, wie bereits in den statischen Ergebnissen gezeigt (3.2.1, Abb. 3.3). Da HOMO und LUMO an dieser Stelle in etwa gleiche Energie besitzen und gleichzeitig eine Doppelbesetzung von einem der beiden Orbitale erzwungen wird, tritt Entartung von 1^1A_g (Grundzustand) und 2^1A_g (Doppelanregung) auf, wenn die Doppelanregung in einem Eindeterminantenbild als doppelte Besetzung des LUMO angenommen wird. Im weiteren Verlauf wird die Entartung der beiden Orbitale wieder aufgehoben und es kommt neben einer Besetzung des energetisch niedrigeren Orbitals, was dem Grundzustand entspricht, zu einer Besetzung des höheren Orbitals mit einem Loch im niedrigeren, eigentlichen HOMO. Dieses lokale Minimum der Wellenfunktion stellt in grober Näherung in einem Eindeterminanten-Ansatz eine Doppelanregung dar. Abbildung 3.17 zeigt diese Energie-

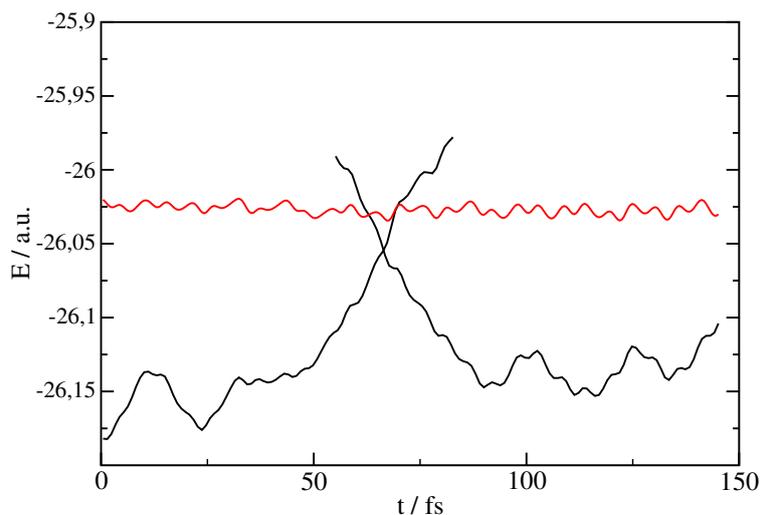


Abbildung 3.17.: Energie des ersten angeregten Zustands (rot) und des Grundzustands mit diabatischer Kreuzung zwischen dem zweiten angeregten Zustand und dem Grundzustand (schwarz) entlang der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik-Trajektorie des ersten angeregten Zustand.

kurven. Unterhalb des Schnittpunktes der schwarzen Kurven liegt der eigentliche Grundzustand. Der Bereich den die Linien des zweiten angeregten Zustandes umschließen ist nicht sehr groß. Unter Verwendung dieser RKS-Kurven würde sich das System rund 10 fs im 2^1A_g befinden. Zeitlich liegt dies in der Nähe der experimentell gefundenen Zeitfenster für die beiden Zustände bei der Photochemie von trans-1,3-Butadien, bei dem

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

die Einfachanregung die ersten 54 fs eine Rolle spielt, und danach die Doppelanregung für 18 fs relevant wird [65]. Die dynamischen Geschehnisse können für die Photochemie im zweiten angeregten Zustand mit ROKS nicht in einfacher Weise beschrieben werden. Es ist jedoch letztlich kein wesentlicher Unterschied für diese Photoreaktion zu erwarten. Die im Experiment gefundenen zwei Zeitfenster, bei denen sich das Fragmentierungsmuster der erzeugten Ionen ändert, sind auch im ersten angeregten Zustand zu erkennen. In Abbildung 3.16 zeigen die Dieder in den ersten 50 fs nahezu keine Änderung, um dann in durchschnittlich 30 fs bis auf 90° zu rotieren.

Zusammenfassend ist eine Doppelbindungsisomerisierung im ersten angeregten Zustand mit ROKS in Born-Oppenheimer-Moleküldynamiken zu beobachten. Es ist sogar eine gute Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Zeit gegeben, die 1,3-Butadien im angeregten Zustand benötigt um das Minimum zu erreichen, von dem aus es in den Grundzustand übergehen kann.

3.3.2. Ringöffnung von 1,3-Cyclohexadien

1,3-Cyclohexadien als prominentes Beispiel einer konrotatorischen Ringöffnung im angeregten Zustand wurde mit unterschiedlichen Startgeometrien und Temperaturen in den ersten angeregten Zustand gesetzt und dort in einer Born-Oppenheimer-Moleküldynamik mit ROKS zirka 600 fs simuliert. In Abbildung 3.18 ist der Abstand zwischen den beiden C-Atomen, deren Bindung bei der Ringöffnung bricht, dargestellt. Bei sechs von 20 Moleküldynamiken ist eine Öffnung des Cyclohexadienringes zu beobachten. Dies entspräche einer Quantenausbeute von 0,3 in der Gasphase. Der experimentelle Wert liegt bei 0,4 für die kondensierte Phase.

Auffallend ist, dass die Zeit bis zur Ringöffnung bei allen Dynamiken trotz unterschiedlicher Startgeometrie und Temperatur mit etwa 400 fs gleich lang ist. Die Ringöffnungen finden zumeist bei höheren Temperaturen statt. Wie in Abschnitt 3.2.2 bereits erwähnt,

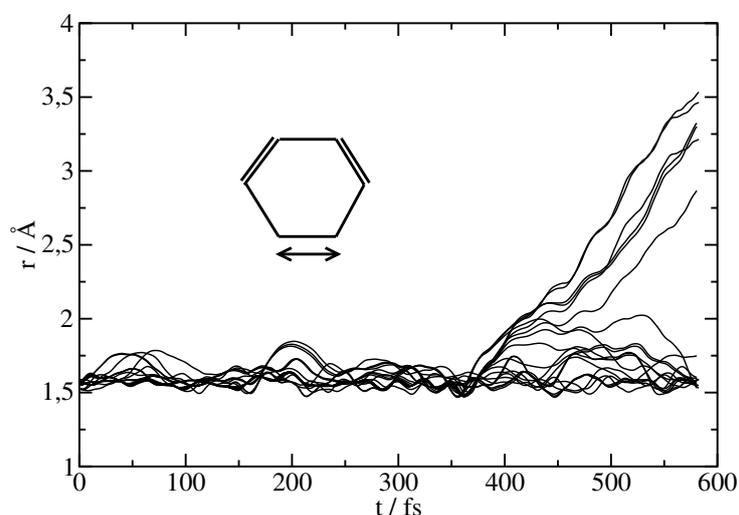


Abbildung 3.18.: Länge der Bindung zwischen den zwei sp^3 -hybridisierten C-Atomen in 1,3-Cyclohexadien während 20 Moleküldynamiken mit unterschiedlicher Temperatur und Startgeometrie.

liegt die beobachtete Zeit von 400 fs im Bereich von langsamen Gerüstschwingungen und eine BLYP-Schwingungsanalyse ergibt eine Schwingung mit 84 cm^{-1} bzw. 397 fs. Da dies die einzige in diesem Bereich liegende Schwingung ist, wurde der Dieder, der im Wesentlichen diese Gerüstschwingung beschreibt ($d(\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2)$), für alle Moleküldynamiken geplottet (Abb. 3.19). Dabei zeigt sich, dass bei einer Auslenkung der CH_2 -Gruppen aus der Molekülebene mit einem Betrag von 25° , meist eine Ringöffnung zu beobachten ist. In Fällen, die nahe diesem Wert liegen, kommt es zu einer Dehnung der CH_2-CH_2 -Bindung von etwa $1,7\text{ \AA}$ bzw. einer kurzen Öffnung des Ringes. Eine weitere Reaktion, die aus dem Graph der Diederwinkel zu erkennen ist, ist in Abbildung 3.20 schematisch dargestellt. Dabei vertauschen die CH_2 -Gruppen ihre Lage bezüglich der Molekülebene. Die in Abbildung 3.13 dargestellte Schwingung ist an dieser Inversion beteiligt. Eine aus experimentellen Daten ermittelte Barriere wird mit $3,23\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

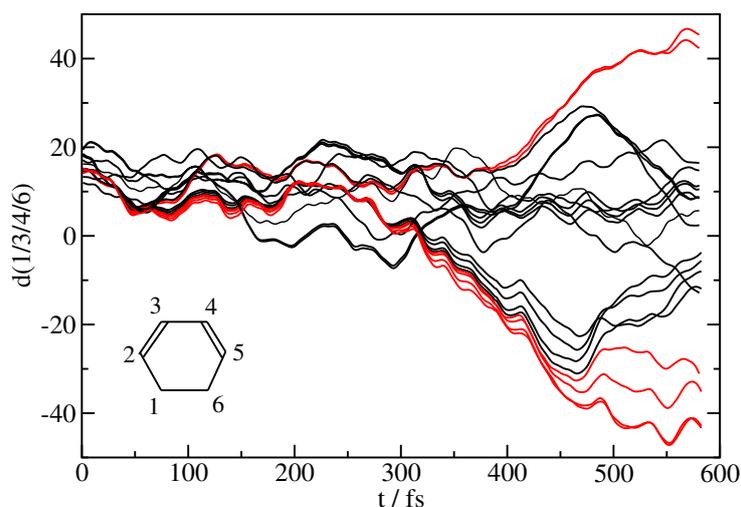


Abbildung 3.19.: Diederwinkel, der die Bewegung der Molekülhälften beschreibt, die zur Ringöffnung im ersten angeregten Zustand führt.

angegeben [126].

Bereits in den statischen Rechnungen zu 1,3-Cyclohexadien (3.2.2) wurde mit ROKS

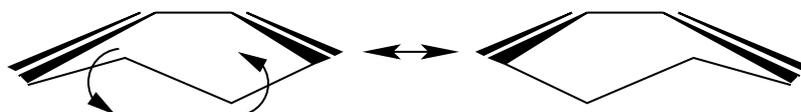


Abbildung 3.20.: Schematische Darstellung der Gerüstisomerisierung von 1,3-Cyclohexadien.

gezeigt, dass ein barriereloser Reaktionspfad für die Ringöffnung im ersten angeregten Zustand existiert, in Übereinstimmung mit anderen theoretischen Studien [116,117]. Die Energie des Grundzustandes entlang der Trajektorie im angeregten Zustand ist in Abbildung 3.21 zu sehen. Im oberen Feld zeigt der Grundzustand eine starke Annäherung an den angeregten Zustand nach etwa 400 fs. Bei 500 fs verringert sich der energetische Abstand auf etwa 0 eV. In dieser Region kann es also zu einem nahezu strahlungslosen Übergang in den Grundzustand kommen.

Das SOMO, dessen Muster dem ehemaligen HOMO des Cyclohexadiens entspricht, korreliert nach der Ringöffnung mit dem LUMO des Hexatrien. Dies entspricht der Orbitalkorrelation, die durch die Woodward-Hoffmann-Regeln vorhergesagt wird (Abb. 3.22).

Nachdem die Gerüstschwingung zu einem Riss der CH_2 - CH_2 -Bindung geführt hat, rotieren die CH_2 -Gruppen dementsprechend in konrotatorischer Weise. Zusammenfassend liefert ROKS mit Born-Oppenheimer-Moleküldynamik eine konrotatorische photochemische Ringöffnung von 1,3-Cyclohexadien, entsprechend der Woodward-Hoffmann-Regeln. Dabei ist eine starke Annäherung der Grundzustandsenergie der angeregten Trajektorie

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

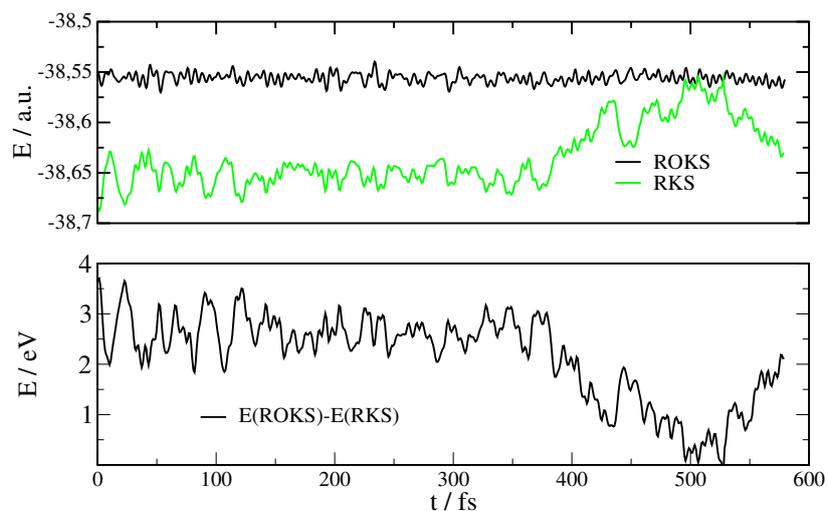
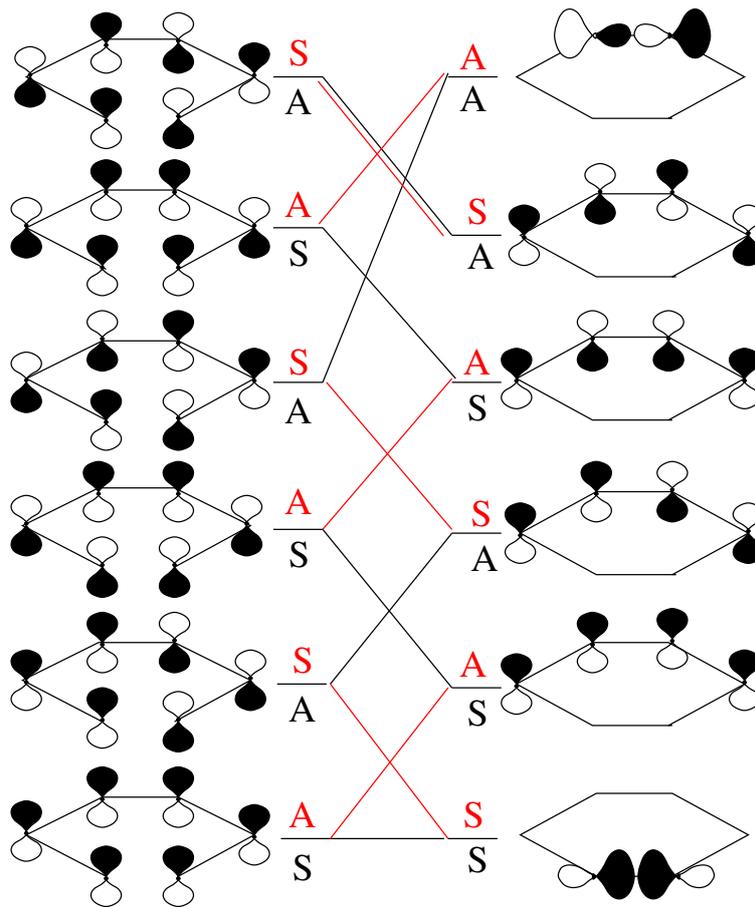


Abbildung 3.21.: Kohn-Sham-Energien der angeregten Zustandstrajektorie für angeregten und Grundzustand (ROKS und RKS) (oben) und Differenz der beiden Energien (unten) für die Ringöffnung von Cyclohexadien.

an die Energie des angeregten Zustands zu beobachten, die einen Übergang in den Grundzustand nahezu strahlungslos ermöglicht. Die identifizierte Bewegung, die zur Öffnung des Ringes führt, stellt eine Gerüstschwingung dar, die in einer BLYP-Frequenzanalyse bei etwa 400 fs liegt, und bei der die CH_2 -Gruppen aus der Molekülebene gebogen werden. Gleichzeitig ist in den Moleküldynamiken ebenso eine Isomerisierung des Ringes zu beobachten, bei der die Methylengruppen ihre Position bezüglich der Molekülebene tauschen. Die im Vergleich zum Experiment (200 fs [115]) zu lange Reaktionszeit bis zum offenkettigen Hexatrien mit ROKS (400 fs) könnte an einer zu flachen Franck-Condon-Region liegen, da der Shift der ROKS-Fläche nicht unbedingt linear ist. Insgesamt liegt die Reaktionszeit jedoch in einem vernünftigen Rahmen. Experimentell liegt die beschriebene Schwingung bei 199 cm^{-1} [126]. Die Reaktion findet insbesondere bei höheren Temperaturen statt, bei der eine Besetzung der höheren Schwingungsniveaus dieser speziellen Gerüstschwingung möglich ist. Die in einem Bereich von etwa $170\text{-}120 \text{ cm}^{-1}$ (200-280 fs) ermittelten höheren Schwingungsübergänge [126] der Gerüstschwingung könnten für eine Ringöffnung entscheidend sein.

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen



konrotatorisch/disrotatorisch

Abbildung 3.22.: Schematische Darstellung der Woodward-Hoffmann-Regeln für die Ringöffnung von 1,3-Cyclohexadien.

3.3.3. Molekülaggregate

Bei photochemischen Absorptions- bzw. Strahlungsprozessen, die mehr als ein Molekül umfassen, bilden sich Absorptionskomplexe und Exciplexe bzw. Excimere (Komplex aus zwei gleichen Molekülen). Bei Ersteren handelt es sich um Aggregate die kooperativ ein Photon absorbieren, bei Letzteren um Komplexe, die als ganzes ein Photon emittieren. Dabei zeichnen sich diese Komplexe dadurch aus, dass sie im Grundzustand schwach über van der Waals-Wechselwirkungen ($1-3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) oder gar nicht gebunden sind. Das Absorptions- bzw. Emissionsspektrum eines solchen Molekülaggregats weist eine neue Absorptions- bzw. Emissionsbande auf, die die Einzelmoleküle nicht besitzen. Die Intensität der neuen Bande ist abhängig von der Konzentration der Moleküle [86]. Dynamiken mit mehreren 1,3-Butadien-Molekülen zeigen die Bildung von Komplexen, bei denen das oberste besetzte Molekülorbital über mehr als ein Molekül delokalisiert ist. Bei einer Simulation von zwei 1,3-Butadien-Molekülen im Grundzustand mit einer Dichte von $0,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei durchschnittlich 320 K treten diese Aggregate kurzzeitig immer wieder auf. Abbildung 3.23 zeigt die Kohn-Sham-Energie während dieser Moleküldynamik und kennzeichnet einzelne Punkte, an denen das HOMO des Systems geplottet wurde (Abb. 3.24). Die Energie im Grundzustand des Ensembles oszilliert mit einer Differenz zwischen den Extremwerten von etwa $2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es zeigt sich, dass das Gleichgewicht zwischen dem Aggregat und dem Einzelmolekül sehr kritisch ist, da der energetische Unterschied nicht groß ist. So ist der Punkt **b** in Abbildung 3.23 höher gelegen und zeigt Delokalisation des HOMO über beide Moleküle (Abb. 3.24). Dagegen ist das Aggregat bei Punkt **f** energetisch niedriger als Punkt **d**, der keine Delokalisation aufweist.

Experimentell ist es oft schwer zu entscheiden, ob ein Excimer aus einem Absorptionskomplex ($(AA) \rightarrow (AA)^*$) resultiert, oder sich erst im angeregten Zustand als stabiles Dimer ($A + A^* \rightarrow (AA)^*$) bildet.

Saigusa et al. [96] zeigen, dass ein Excimer aus unterschiedlichen Startgeometrien eines Benzolclusters resultieren kann. Allerdings zeigen die Excimere meist parallele Ausrichtung. Dagegen existieren für die van der Waals-Cluster im Grundzustand auch orthogonale Strukturen [87, 96]. Auch im Fall von Butadien treten neben den parallelen Ausrichtungen (Abb. 3.24 **f**) senkrecht zueinander stehende Butadien-Moleküle auf, die eine Delokalisation der Orbitale über beide Moleküle aufweisen (Abb. 3.24 **b**). Das verwendete Funktional BLYP ist nicht zur Beschreibung langreichweitiger Wechselwirkungen geeignet [127]. In neuerer Zeit finden sich erweiterte Austausch-Korrelations-Funktionalen, die eine Beschreibung von van der Waals-Wechselwirkungen erlauben [127, 128, 129, 130]. Um zumindest entscheiden zu können, ob die in dieser Arbeit erhaltenen Strukturen in einem sinnvollen Rahmen liegen, wurde ein Vergleich mit anderen Methoden gemacht. Dabei wurde die Wellenfunktion von Struktur **f** aus Abbildung 3.24 bei unterschiedlichen Abständen zwischen den am nächsten gelegenen C-Atomen der beiden Hälften des Absorptionskomplexes mit unterschiedlichen Methoden optimiert. In Abbildung 3.25 sind die erhaltenen Energiekurven dargestellt. BLYP liefert ein sehr schwaches Energieminimum bei $4,05 \text{ \AA}$. B3LYP zeigt ein nur etwas stärker ausgeprägtes Minimum bei $3,85$ bis $4,05 \text{ \AA}$. Für HF ist ebenso nur eine sehr schwache Stabilisierung des van der Waals-Komplexes bei $4,15 \text{ \AA}$ zu beobachten. Mit MP2 ist ein Minimum bei $3,55 \text{ \AA}$ zu finden, das

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

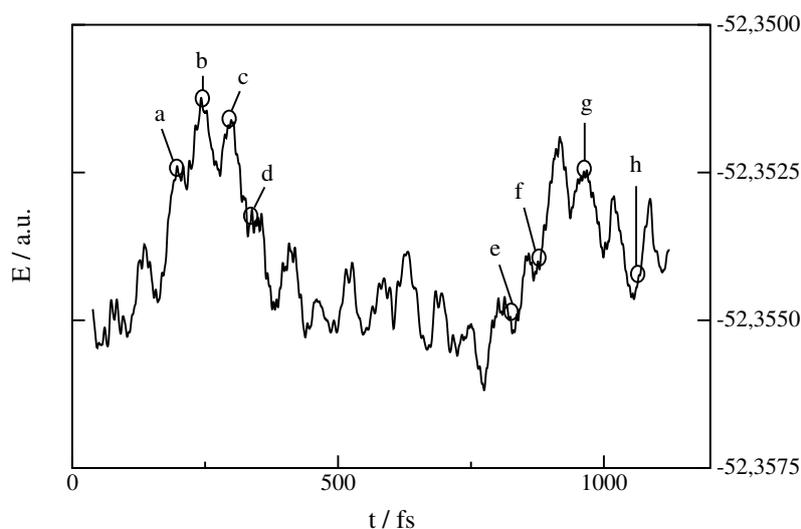


Abbildung 3.23.: Kohn-Sham-Energie während der Moleküldynamik eines Ensembles aus zwei 1,3-Butadien-Molekülen im Grundzustand, mit einer Dichte von $0,21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$; Punkte a-h: Ausschnitte der Trajektorie eines Aggregats, die in [Abbildung 3.24](#) dargestellt sind.

etwa um $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber den isolierten Molekülen stabilisiert ist. Für die beiden Strukturen bei $3,55$ und $5,45 \text{ \AA}$ wurden die CCSD- und CCSD(T)-Werte berechnet. Sie liegen mit $0,48$ bzw. $0,65 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen den Werten von HF, B3LYP und BLYP, und dem Wert von MP2. Insgesamt liegen die Abstände, bei denen Aggregatbildung auftritt, in einem vernünftigen Rahmen. Auch ein Plot des HOMO mit HF, AM1 und B3LYP zeigt eine Delokalisation über beide 1,3-Butadien-Moleküle.

Erfolgt eine Anregung des Systems aus einem Aggregat heraus, ist eine rasche Bindungsbildung zwischen den beiden Hälften des Absorptionskomplexes möglich. Die Effektivität der Bildung von Excimeren wird durch die Geometrie des van der Waals-Clusters beeinflusst [91], d.h. je mehr die Ausrichtung der Moleküle im Absorptionskomplex der Orientierung im Excimer entspricht, desto effektiver ist die Excimerbildung. Auch in den Moleküldynamiken kann eine rasche Bindungsbildung vor allem dann erfolgen, wenn die beiden Moleküle parallel „Kopf an Fuß“ ausgerichtet sind, so dass im angeregten Zustand eine Überlappung der Orbitale rascher erfolgen kann. [Abbildung 3.26](#) zeigt die strukturellen Parameter während des Grundzustandes (links vom senkrechten Strich) und des ersten angeregten Zustandes (rechts). Nach der Anregung kommt es, wie bereits bei den Moleküldynamiken des Einzelmoleküls zu sehen war, zur Verlängerung der ehemaligen Doppelbindungen und zur Verkürzung der Einfachbindungen (unten und Mitte). Der Abstand zwischen den beiden 1,3-Butadien-Molekülen (oben) verkürzt sich stetig und formt innerhalb von etwa 100 fs eine Bindung, die aufgrund der freiwerdenden Energie stark oszilliert. Während jeweils die beiden äußeren Bindungen in etwa ihre Länge beibehalten, verlängern sich die zur neuen Bindung benachbarten auf einen Wert, der einer Einfachbindung entspricht. Die Kohn-Sham-Energien für den Grundzustand und den

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

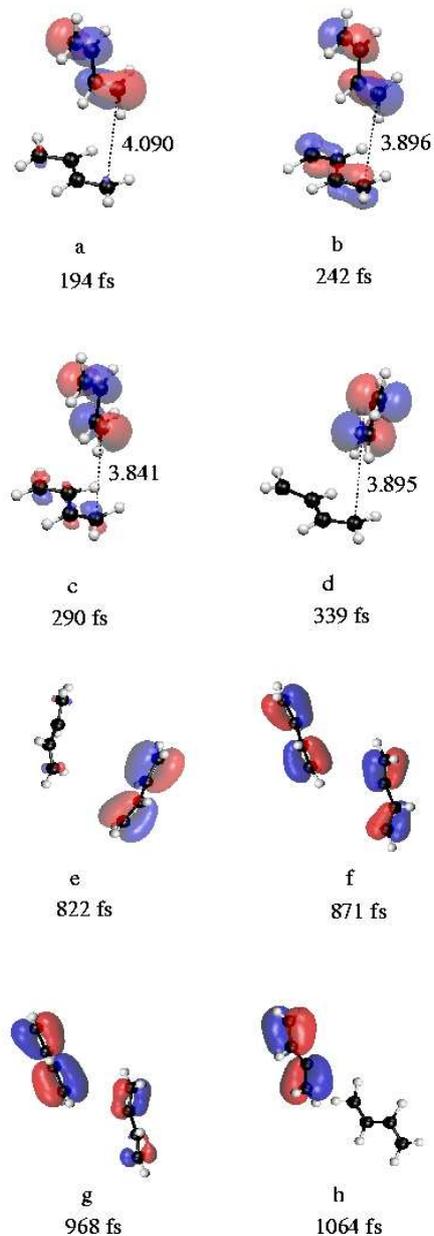


Abbildung 3.24.: Oberstes besetztes Orbital der Ausschnitte a-h aus einer Moleküldynamik mit zwei 1,3-Butadien-Molekülen (Abb. 3.23).

angeregten Zustand entlang der Trajektorie im angeregten Zustand, zeigen eine Annäherung nach etwa 80 fs (Abb. 3.27 oben). Die Differenz der beiden Energien spiegelt die Oszillation der neuen Bindung wieder (Abb. 3.27 unten). Bei Emission eines Photons aus dem energetischen Minimum des gebundenen Dimers wäre die Fluoreszenz rotver-

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

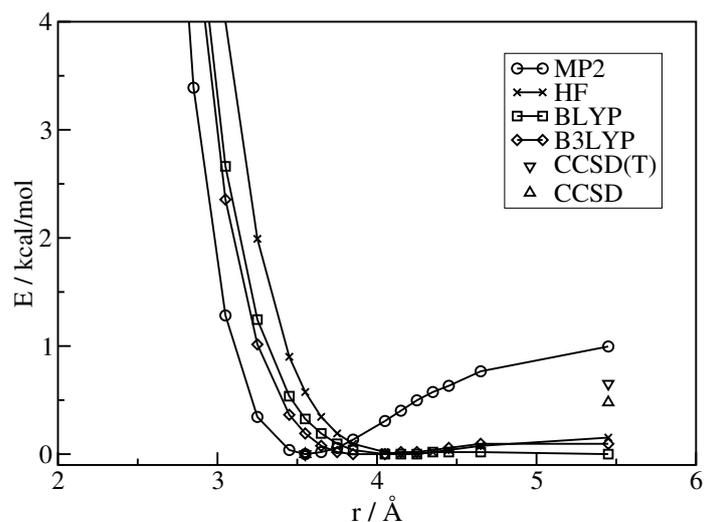


Abbildung 3.25.: Bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Butadien-Molekülen aus Abbildung 3.24 f als Funktion des Abstands zwischen den beiden am nächsten gelegenen C-Atomen der Aggregathälften.

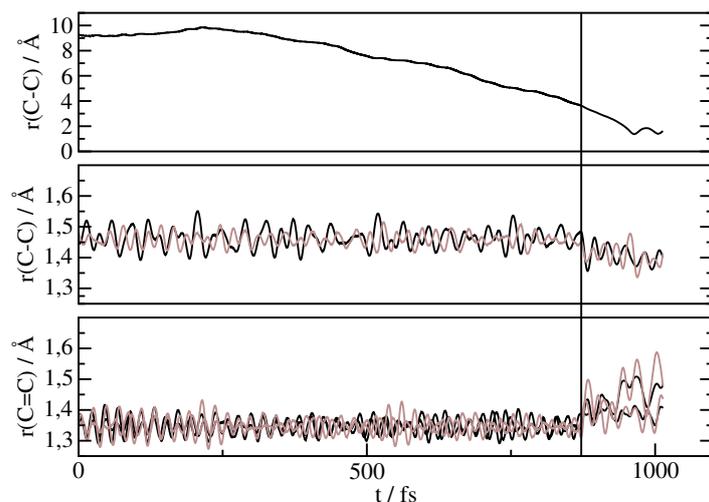


Abbildung 3.26.: Bindungslängen im Absorptionskomplex der Doppelbindungen (unten), Einfachbindungen (Mitte) und der sich bildenden intermolekularen Bindung (oben).

schoben. Dies ist im Einklang mit experimentellen Befunden für Moleküle mit höherer Fluoreszenzausbeute als Butadien, die die klassische rotverschobene Excimerenbande für höhere Konzentrationen zeigen.

Grund für die kurze Reaktionszeit ist zum Einen die günstige Ausrichtung der beiden Moleküle im Absorptionskomplex, und die nochmals in Abbildung 3.28 veranschaulichte

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

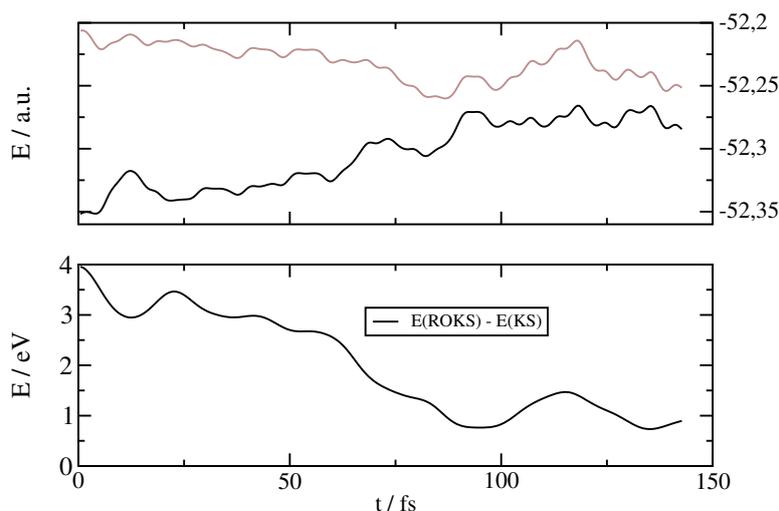


Abbildung 3.27.: Kohn-Sham-Energien des ersten angeregten Zustands (ROKS) und Grundzustands (RKS) entlang der Trajektorie des angeregten Zustands (oben) und Differenz zwischen den beiden Energien (unten) während einer Moleküldynamik, bei der zwei Butadien-Moleküle eine intermolekulare Bindung bilden.

bindende Überlappung des obersten einfachbesetzten Molekülorbitals. Anders als beim HOMO sind die Phasen zwischen den beiden Hälften des Komplexes zueinander attraktiv ausgerichtet.

Eine Bindungsbildung ist nicht immer nach der Anregung zu beobachten. Wird eine

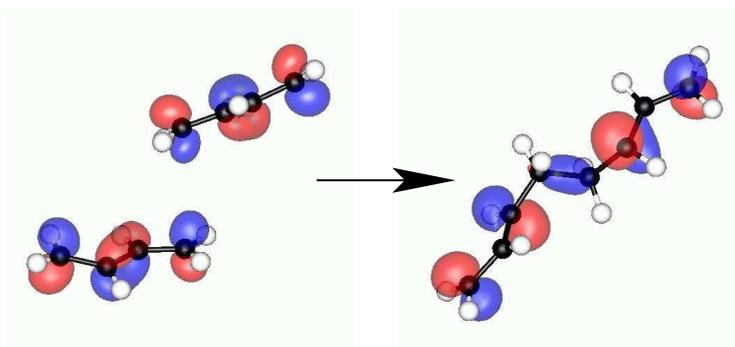


Abbildung 3.28.: Höchstes einfachbesetztes Orbital vor und nach der Bindungsbildung zwischen den Absorptionskomplexhälften.

Struktur angeregt, bei der die Schwerpunkte der beiden obersten Molekülorbitale näher an einem der beiden Butadien-Moleküle liegen, also eher einer Monomer-Anregung entsprechen, entsteht keine Bindung im angeregten Zustand. Die Kohn-Sham-Energie entlang der Trajektorie des angeregten Zustands und die Energie des Grundzustands zeigen in diesem Fall keine Verkleinerung der Energiedifferenz (Abb. 3.29). Allerdings ist

auch für diese Systeme eine Delokalisierung der Orbitale über beide Moleküle zu beobachten. Abbildung 3.30 zeigt den Abstand der beiden Schwerpunkte dieser Orbitale

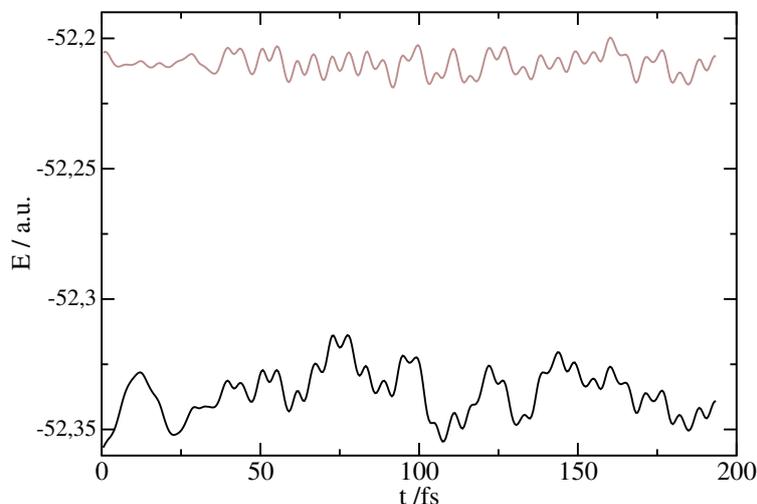


Abbildung 3.29.: Kohn-Sham-Energien des ersten angeregten Zustands und des Grundzustands entlang der Trajektorie im angeregten Zustand während einer Moleküldynamik ohne Bindungsbildung, bei der stattdessen ein Transfer der Anregung zu beobachten ist.

zum Schwerpunkt der mittleren Bindung in den Butadien-Molekülen während der Moleküldynamik im angeregten Zustand. Kurz nach der Anregung ist zu erkennen, dass beide einfachbesetzten Orbitale näher bei Hälfte 1 liegen. Nach etwa 20 fs sind sie bei Hälfte 2 lokalisiert. Dabei ist intermediär eine gleichgewichtete Delokalisation über beide Hälften aufgetreten. Anders als bei dem zuvor besprochenen Absorptionskomplex sind jedoch beide Orbitale in ihren Phasen zwischen den beiden Butadien-Molekülen abstoßend, und es kommt nicht zur Bindungsbildung. Auch die Energie des Grundzustands entlang der Trajektorie des angeregten Zustands zeigt keine Annäherung an den ersten angeregten Zustand. Der Prozess kann schematisch folgendermaßen dargestellt werden:



Der Transfer der Anregung entspricht dabei einem Dexter-Transfer [107] (Abb. 3.31) mit einem simultanen Transfer von zwei Elektronen zwischen den beiden Butadien-Molekülen.

Aus Abbildung 3.30 ist zu erkennen, dass es sich hierbei um einen sehr raschen Prozess handelt. Auch andere Systeme, die den Chromophor von Butadien besitzen zeigen die Bildung von Aggregaten im Grundzustand, wie z.B. 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien **1** und Cyclopentadien **2** (Abb. 3.32). Bei **1** ist zu erkennen, dass eine Delokalisierung auch mehr als zwei Moleküle beinhalten kann. Ein Absorptionskomplex aus 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien-Molekülen bildet im angeregten Zustand ebenso nach etwa 100 fs eine intermolekulare Bindung (Abb. 3.33). Die Doppel- und Einfachbindungen verhalten sich analog zum

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

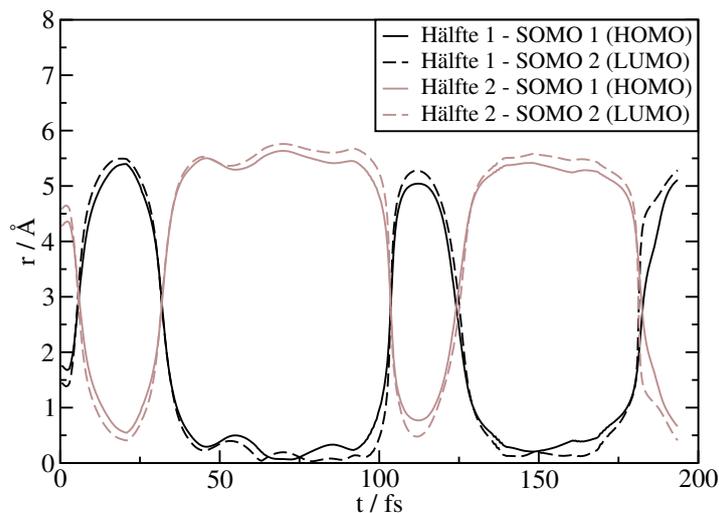


Abbildung 3.30.: Plot der Abstände zwischen den Schwerpunkten der mittleren Bindungen in den Butadien-Hälften des angeregten Absorptionskomplexes und den Ladungsschwerpunkten der lokalisierten Orbitale.

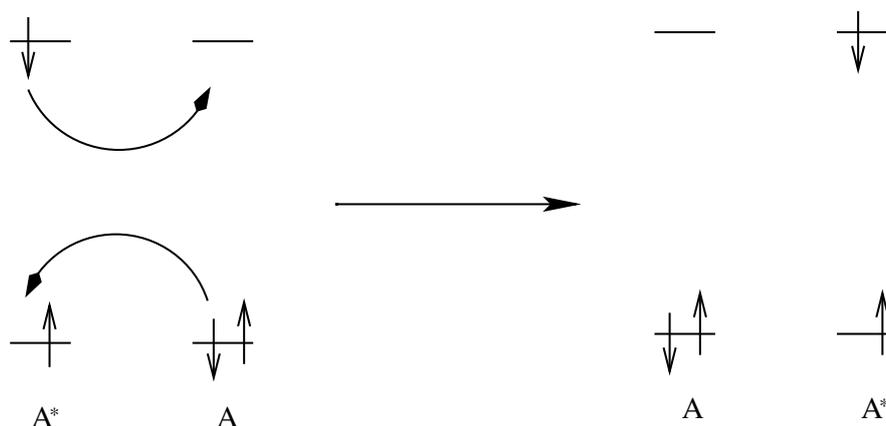


Abbildung 3.31.: Schematische Darstellung des Dexter-Transfers.

Komplex aus zwei Butadien-Molekülen. Auch hier oszilliert die neuentstandene Bindung zwischen 1,5 und 1,8 Å.

Da für die Anregung eines Absorptionskomplexes eine neue rotverschobene Bande im Vergleich zum Monomerenspektrum zu erwarten ist, wurden die Anregungsenergien von einzelnen Molekülen und Aggregaten von 1,3-Butadien und 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien berechnet. Die Wellenlängen der Übergänge in die jeweils niedrigsten Anregungen und die daraus resultierende Rotverschiebung sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Bei den offenkettigen Butadien-Chromophoren ist eine Rotverschiebung von etwa 40 nm zu beobachten, während die Anregung von Cyclopentadien nur etwa 30 nm rotverschoben ist.

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

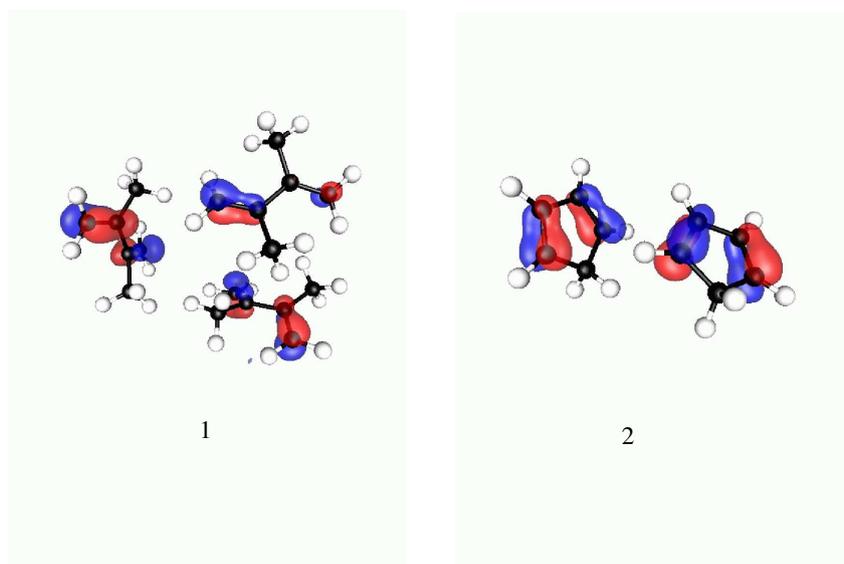


Abbildung 3.32.: Weitere Systeme, die in kondensierter Phase Absorptionskomplexe bilden und den Butadien-Chromophor enthalten.

Tabelle 3.1.: Anregungsenergien und Wellenlängen der Übergänge von Systemen mit Lokalisation der Anregung auf einem Molekül und über zwei Moleküle; Oszillatorstärken f ; Rotverschiebung $\Delta\lambda$ der Aggregate.

		E_x [eV]	λ [nm]	f	$\Delta\lambda$ [nm]
1,3-Butadien	Monomer	5.80	213.93	0.5471	
	Aggregat 1	4.94	251.19	0.0728	37.26
	Aggregat 2	4.82	257.35	0.0116	43.42
2,3-Dimethyl- 1,3-Butadien	Monomer	5.74	216.06	0.4459	
	Aggregat	4.77	259.66	0.0085	43.6
Cyclopentadien	Monomer	5.15	240.78	0.0814	
	Aggregat	4.59	269.97	0.0421	29.19

Die kleinen Oszillatorstärken weisen auf eine relativ zur Monomerabsorption niedrige

3. Photochemie von π - π^* -Anregungen

Intensität der neuen Banden hin, die in einem Spektrum lediglich als Schulter zu erkennen wären.

Nach dem Zurücksetzen der Excimere in den Grundzustand sind die Bindungen zwischen den beiden Hälften im angeregten Zustand nicht stabil und es kommt zur Dissoziation. Die beobachtete Reaktion im angeregten Zustand könnte jedoch den ersten Schritt einer Polymerisation oder Dimerisation darstellen.

Insgesamt ist mit ROKS für nichtisolierte photochemische Systeme mit einem Butadien-

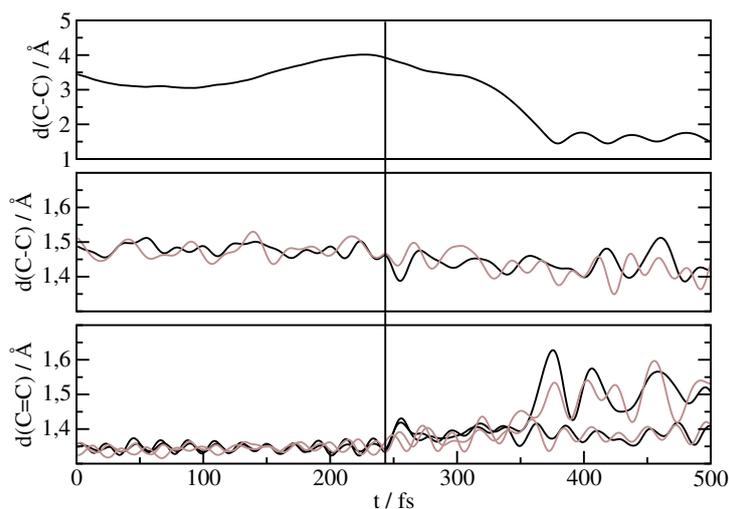


Abbildung 3.33.: Bindungslängen in den aus 2,3-Dimethylbutadien bestehenden Hälften eines Absorptionskomplexes während einer Moleküldynamik: Doppelbindungen (unten), Einfachbindungen (Mitte) und neuentstehende Bindung (oben).

Chromophor die Bildung von Aggregaten bzw. Komplexen zu beobachten, die kooperativ in den Singulett-Zustand angeregt werden können. In diesem zeigt sich die rasche Bildung einer Bindung, die allerdings nach Rückkehr in den Grundzustand wieder zerfällt. Wird ein System angeregt, dessen Molekülorbitale schwerpunktmäßig auf einem Molekül lokalisiert sind, ist ein Anregungstransfer zu beobachten, der analog zum Dexter-Transfer abläuft.

3.4. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass ROKS die wichtigsten Photoreaktionen von 1,3-Butadien und 1,3-Cyclohexadien in physikalisch sinnvoller Weise wiedergeben kann. Die Isomerisierung einer Doppelbindung im angeregten Zustand von Butadien ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment nach etwa 80 fs abgeschlossen. Wenn sich Grund- und angeregter Zustand nahe kommen, liegt der $2\ ^1A_g$ -Zustand unter dem $1\ ^1B_u$ -Zustand. Eine signifikante Beeinflussung des Reaktionsablaufs ist in diesem Fall jedoch nicht zu erwarten. Dagegen ist denkbar, dass die Zyklisierung von cis-1,3-Butadien aufgrund der Vernachlässigung des $2\ ^1A_g$ -Zustands in den Simulationen nicht beobachtet wird. Dies könnte allerdings auch an der geringen Quantenausbeute dieser Reaktion liegen.

Es konnte anhand einer zweidimensionalen Potentialfläche ein Reaktionsweg im ersten angeregten Zustand identifiziert werden, der zur Ringöffnung von 1,3-Cyclohexadien führt. Diese Reaktion ist in den Moleküldynamiken bei höheren Temperaturen zu beobachten, in annähernd ähnlicher Quantenausbeute wie im Experiment. Die Bewegung, die zur Ringöffnung führt, kann durch eine Gerüstschwingung charakterisiert werden, die mit der Reaktionszeit von etwa 400 fs korreliert. Es konnte gezeigt werden, dass der Grundzustand nach der Ringöffnung dem ersten angeregten Zustand nahe kommt und damit ein Übergang in den Grundzustand existiert, der nahezu strahlungslos verlaufen kann, wie dies im Zusammenhang mit der niedrigen Fluoreszenzausbeute von Cyclohexadien sinnvoll erscheint. Die Reaktion verläuft nach den Woodward-Hoffmann-Regeln. Eine Isomerisierung einer Einfachbindung im Grundzustand führt nach 200 fs von all-cis-Hexatrien zu cis-trans-Hexatrien.

Moleküldynamiken im Grundzustand von zwei Butadien-Molekülen in einer Zelle zeigen die Bildung von van der Waals-Dimeren, die im ersten angeregten Singulett-Zustand eine intermolekulare Bindung ausbilden. Die Bindungsbildung im Absorptionskomplex ist innerhalb von 100 fs abgeschlossen. Grundzustand und erster angeregter Zustand sind nur 1 eV separiert für das Excimer-Molekül (gebundenes Dimer). Bei Zurücksetzen in den Grundzustand ist die gebildete Bindung nicht stabil. Die beobachtete photochemische Reaktion könnte den ersten Schritt einer bimolekularen Reaktion, wie z.B. der Dimerisierung von zwei Butadienen zu Vinyl-Cyclohexen, bzw. einer Polymerisation im Singulett-Zustand darstellen. Diese Reaktionen werden bei Butadien eigentlich vornehmlich im ersten Triplett-Zustand beobachtet. Daneben konnte ein Transfer der Anregung zwischen zwei Molekülen beobachtet werden, der intermediär zu einer Delokalisierung über beide Moleküle führt. Aufgrund des abstoßenden Phasenmuster der beiden einfachbesetzten Orbitale kommt es hierbei jedoch nicht zur Bindungsbildung.

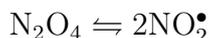
Die Anregung eines Absorptionskomplexes mit einem Butadien-Chromphor ergibt mit TDDFT eine um 30-40 nm rotverschobene Bande. Ausschlaggebend für diese Rotverschiebung dürfte die energetische Absenkung des angeregten Zustands sein. Bei der Emission eines Excimers aus zwei Butadien-Molekülen ist aufgrund der Absenkung der potentiellen Energie im angeregten Zustand und dem Anstieg der Energie für den Grundzustand durch Bindungsbildung eine rotverschobene Bande zu erwarten.

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

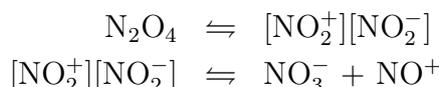
4.1. Distickstofftetroxid und Monomethylhydrazin

Flüssiges Stickstofftetroxid (NTO) ist weit verbreitet als Oxidationsmittel in Raketenantriebsstoffen. Dabei wird es häufig mit unsymmetrischem Dimethylhydrazin (UDMH) oder Monomethylhydrazin (MMH) umgesetzt. Neben der Anwendung in reiner Form kommt es auch im Gemisch mit Salpetersäure zum Einsatz. Da die reine Salpetersäure (WFNA - white fuming nitric acid) in der Handhabung nicht so zuverlässig ist, wird sie mit etwa 14 wt% NTO zu RFNA (red fuming nitric acid) gemischt. Der Prozentsatz an NTO kann etwa bis 44 wt% gesteigert werden, um die Schubkraft des Antriebs zu erhöhen, wie z.B. in der Agena Rakete [131].

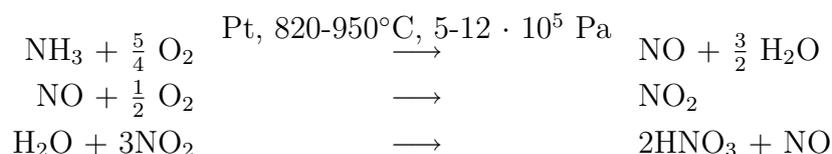
NTO gefriert bei $-11,2\text{ °C}$ und verdampft bei $21,15\text{ °C}$. Die Dichte zwischen 10 und -10 °C liegt bei $1,470\text{-}1,515\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Festes NTO ist farblos, während die Flüssigkeit am Schmelzpunkt hellgelb und am Kochpunkt rotbraun ist. Dies liegt an der Dissoziation zu NO_2 -Radikalen, die im sichtbaren Bereich stark absorbieren.



Neben dem homolytischen Zerfall führt der heterolytische Bindungsbruch zwischen den beiden NO_2 -Hälften zu Ionen, die allerdings nicht frei in flüssigem NTO beobachtbar sind. Stattdessen findet ein rascher Sauerstoffaustausch im Ionenpaar statt [131].



NTO wird über Stickstoffdioxid technisch durch katalytische Oxidation von Ammoniak hergestellt [132]. Der als Kühlmittel benutzte Wasserdampf wird durch Kondensation größtenteils wieder abgetrennt. Nach weiterem Kühlen wird das im ersten Schritt gebildete NO zu NO_2 oxidiert und das restliche Wasser weitestgehend (bis auf $< 0.1\%$) als Salpetersäure abgetrennt.



Mikroskopisch zeichnet sich NTO besonders durch die schwache, lange N-N-Bindung aus. Diese „quasi-van-der-Waals“ [133] Bindung und die daraus resultierenden Eigenschaften, wie Struktur, Dissoziationsenergie und innere Rotationsbarriere, sind Gegenstand zahlreicher theoretischer [133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140] und experimenteller [141, 142, 143, 144, 145, 146] Studien. Bei der Beschreibung der N-N-Bindung des stabilsten Isomers mit D_{2h} -Symmetrie, ist laut Literatur [133] ein Mehrdeterminanten-Ansatz nötig um die Eigenschaften möglichst exakt wiederzugeben. In einer weiteren Studie [136] zeigt sich, dass Methoden mit nur einer Referenzwellenfunktion, wie in der dort verwendeten CCSD(T) Methode, ausreichend gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten liefern. Auch Untersuchungen von NTO mit Dichtefunktionaltheorie wurden durchgeführt, insbesondere zu nennen sind Stirling et al. [139] und McKee [138]. Es zeigt sich, dass gerade lokale Funktionale (VWN) hier sehr gut die Struktur von NTO wiedergeben, jedoch die Dissoziationsenergie überschätzen. Diese wird von nicht-lokalen Funktionalen, wie BP oder PWP, etwas besser beschrieben, ist aber immer noch zu groß [139]. Ein weiteres Problem sind auch die insgesamt zu langen Bindungsabstände bei nicht-lokalen Funktionalen. Munakata et al. [135] und McKee [138] zeigen in ihren Studien, dass Dichtefunktionalrechnungen mit Hybridfunktionalen gute Übereinstimmung mit dem Experiment liefern. Desweiteren wird die Dissoziationsenergie von NTO mit Eindeterminanten-Methoden überschätzt [138]. Ornellas et al. [134] finden einen Übergangszustand für die Dissoziation von NTO (D_{2h}) mit CCSD(T), der für HF, MP2, B3LYP, CASSCF und CCSD nicht existiert. Neben dem in vorliegender Studie untersuchten NTO mit N-N-Verknüpfung, gibt es auch noch Isomere mit N-O-Verknüpfung (asym-NTO) und O-O-Verknüpfung [133, 138], die allerdings instabiler sind.

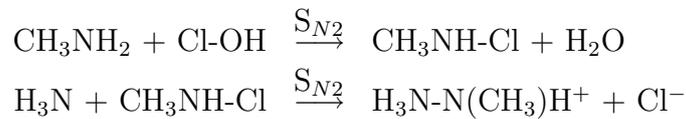
Die experimentellen Werte für die Länge der N-N-Bindung zeigen starke Schwankungen. So liegt der Wert aus Elektronenbeugungsexperimenten bei 1,774 bis 1,782 Å [142, 143, 146], während schwingungsaufgelöste IR-Experimente [144] und Neutronenbeugung [145] einen Abstand der beiden Stickstoffe von 1,756 Å ergeben. Der Grund für die verschiedenen gemessenen Bindungslängen liegt vermutlich an den großen Schwingungsamplituden dieser Bindung. Die N-O-Bindungen und der O-N-O-Winkel entsprechen bei allen Studien in etwa den Werten für NO_2 (1,19 Å, $134,5 \pm 0,3^\circ$). Die Barriere für die Rotation der NO_2 -Hälften zur D_{2d} -Konfiguration liegt bei $5,43 \pm 0,57 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ [147]. Die Abschätzung der Reaktionsenthalpie bei 0K für die Dissoziation in zwei radikalische Hälften ergibt einen Wert von $12,69 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ [148]. Mit Hilfe der Fundamentalschwingungen von NTO lässt sich eine Nullpunktsschwingungskorrektur von $3,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ abschätzen [137], so dass die aus experimentellen Daten erhaltene abgeschätzte Bindungsenergie der N-N-Bindung bei $16,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt.

Methylhydrazin – oder Monomethylhydrazin (MMH) – ist in seinen Eigenschaften dem Hydrazin ähnlich, jedoch etwas stabiler. Als lagerbare Flüssigkeit findet es z.B. als Raketenantriebsstoff breite Anwendung [149]. Daneben zeichnet es sich durch eine bessere Nutzleistung als UDMH aus. MMH hat einen Schmelzpunkt von $-52 \text{ }^\circ\text{C}$ und einen Verdampfungspunkt von $87 \text{ }^\circ\text{C}$. Die klare farblose Flüssigkeit bildet wie H_2O Wasserstoffbrücken aus und ist hygroskopisch. Typische Verunreinigungen sind Wasser und Methylamin. Durch Luft nimmt die Flüssigkeit nach einiger Zeit eine gelbliche Farbe

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

an.

MMH kann über einen modifizierten Raschig-Prozess dargestellt werden:



Es lässt sich auch aus Hydrazin mit Methylsulfat oder Methylchlorid darstellen [150]. MMH ist flüchtig und giftig. Es reagiert mit Hämoglobin [151, 152], wobei intermediär ein Hämoglobin-Fe(II)-Methyldiazen-Komplex entsteht. Auf ähnliche Weise reagiert es mit Cytochrom-P450-Fe(III) [153].

Als Reduktionsmittel kann es sich auch spontan an Sauerstoff entzünden bzw. bei Kontakt mit Metalloxiden explodieren. Studien über die Zersetzung von MMH mit Sauerstoff [154, 155, 156] und seine thermische Zersetzung [157] unterstreichen die hohe Reaktivität. Auch kinetische Modelle für die Detonation von MMH-Dampf wurden aufgestellt [158]. MMH ist also eine sehr reaktive, gefährliche Substanz, deren Handhabung nicht unproblematisch ist.

4.2. Statische Rechnungen

Die in den moleküldynamischen Simulationen gefundenen Zwischenstufen und Produkte wurden anhand von statischen Gasphasenrechnungen bei 0K untersucht. Dabei sollten die wesentlichen Moleküleigenschaften, wie Molekülstruktur und Dissoziations- bzw. Rotationsbarrieren, der Edukte, Zwischenstufen und Produkte überprüft werden. Darüberhinaus wurden die Energiebilanzen der wichtigsten Reaktionen gezogen.

4.2.1. NTO und seine Folgeprodukte

Es wurden statische Rechnungen für NTO mit dem BLYP-Funktional und dem Hybridfunktional B3LYP durchgeführt. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die erhaltenen strukturellen Parameter, die N-N-Bindungsenergie und die Barriere für die innere Rotation gelegt. Dabei konnte gleichzeitig die Verlässlichkeit des in den Moleküldynamiken eingesetzten BLYP-Funktionalen getestet werden. Die mit BLYP berechneten Bin-

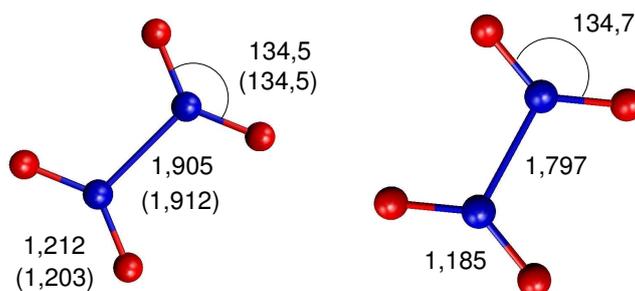


Abbildung 4.1.: Optimierte Gleichgewichtsstrukturen von NTO; links: CPMD/BLYP und Gaussian/BLYP/cc-pVQZ in Klammern, rechts: Gaussian/B3LYP/cc-pVQZ.

dungslängen sind, wie bereits im letzten Abschnitt erwähnt, zu lang (siehe Abbildung 4.1). Hierbei zeigt B3LYP eindeutig eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Bei BLYP weicht der Bindungsabstand der beiden Stickstoffe um etwa 0,12 Å vom experimentellen Wert der Elektronenbeugung ab, während B3LYP nur eine etwa 0,02 Å längere Bindung liefert. BLYP ergibt ebenso eine längere N-O-Bindung, etwa um 0,02 Å im Vergleich zum Experiment, wohingegen B3LYP eine um 0,005 Å kürzere N-O-Bindungslänge liefert. Daraus ist zu erkennen, dass die Abweichungen insbesondere in der N-N-Bindung auftreten. Sehr gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten werden insbesondere bei Dichtefunktionaltheorie mit lokalen Funktionalen erzielt [139] (N-N: 1,774 Å, N-O: 1,194 Å) oder mit CASPT2. Die dynamische Korrelation in CASPT2 führt gegenüber CASSCF zu einer Verkürzung der N-N-Bindung und zu einer Verlängerung der N-O-Bindung [137].

Der O-N-O-Winkel wird von BLYP und B3LYP gleichermaßen nah am Experiment wiedergegeben und entspricht in etwa dem Winkel von NO₂ (B3LYP: 134,4°, BLYP: 133,1°, Exp.: 133,8° [159]). Wie oben erwähnt, finden sich die strukturellen Parameter von NO₂

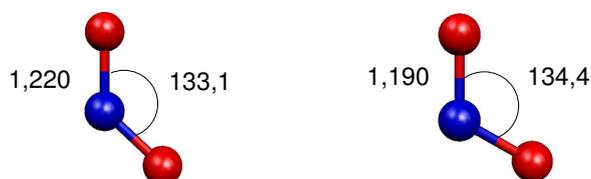


Abbildung 4.2.: Optimierte Struktur von NO_2 ; links: CPMD/BLYP, rechts: Gaussian/B3LYP/cc-pVQZ.

in den Hälften von NTO in guter Näherung wieder. Dies ist der Grund dafür, dass es auch als „quasi-van-der-Waals-Dimer“ bezeichnet wird. Der N-O-Abstand bei NO_2 ist für beide Funktionale etwas länger als bei NTO, während der O-N-O-Winkel etwas kleiner ist.

Bei der Oxidation bzw. Reduktion von NO_2 bildet sich NO_2^+ bzw. NO_2^- , Protonierung des Anions ergibt salpetrige Säure. Abbildung 4.3 zeigt die mit CPMD und dem BLYP-

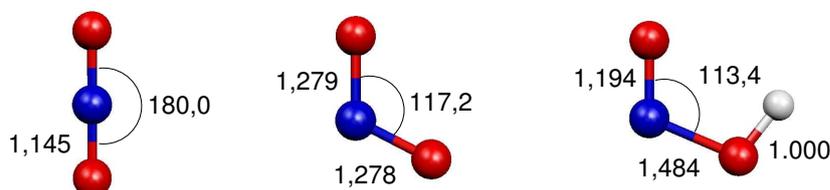


Abbildung 4.3.: CPMD/BLYP-optimierte Strukturen; von links: NO_2^+ , NO_2^- und HNO_2 .

Funktional optimierten Strukturen von NO_2^+ , NO_2^- und HNO_2 . Es zeigt sich im Wesentlichen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten für diese Moleküle. So ist das NO_2 -Kation linear und besitzt eine N-O-Bindungslänge von 1,15 Å [160], im Vergleich zu dem berechneten Wert von 1,145 Å (Abb. 4.3). In einer UV-Photoelektronenspektroskopie Studie [161] wird der N-O-Abstand im Anion mit $1,25 \pm 0,02$ Å und der O-N-O-Winkel zu $117,5 \pm 2^\circ$ ermittelt. Die BLYP-Struktur von NO_2^- besitzt C_{2v} -Symmetrie, bis auf eine konvergenzbedingte kleine Abweichung, und ist mit einem auf zwei Stellen gerundeten N-O-Abstand von 1,28 Å und einem O-N-O-Winkel von $117,2^\circ$ in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Struktur von salpetriger Säure als

Tabelle 4.1.: Energien in kcal·mol⁻¹ für die Dissoziation von NTO (D_{2h}) zu NO₂.

	CPMD/BLYP	Gaussian/BLYP/ cc-pVQZ	Gaussian/B3LYP/ cc-pVQZ	Exp.
D _e	14,61	17,80	13,90	16,3 ^a
D ₀	—	14,63	10,29	12,69 ^b

^aLit. [138] ^bLit. [148]

cis-Isomer ($r(\text{O-H})=0,975 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $r(\text{N-OH})=1,397 \pm 0,006$, $r(\text{N=O})=1,190 \pm 0,005$, $a(\text{ONO})=113,5 \pm 0,3^\circ$) [162] kann ebenso mit BLYP gut beschrieben werden. Abbildung 4.4 zeigt die Potentialkurve für die Dissoziation von NTO entlang einer Reaktionskoordinate für verschiedene Methoden. Der Unterschied zwischen den beiden BLYP-Kurven kommt aufgrund des BSSE zustande und beträgt etwa 3 kcal·mol⁻¹. Insgesamt stimmen die berechneten Energien von D_e und D₀ für die Dissoziation von NTO gut mit den experimentell zugänglichen Werten und Ergebnissen aus anderen Studien überein, so dass bei Anwendung des BLYP-Funktional ein entsprechend verlässliches Bild für die Dissoziationsreaktion erwartet werden kann (siehe Tabelle 4.1). Der von Ornellas et al. [134] angesprochene Übergangszustand für die Dissoziation von NTO existiert, wie dort ebenso gefunden, bei B3LYP nicht (Abb. 4.4). Auch mit BLYP ergibt sich das gleiche Bild.

Der Übergangszustand für die innere Rotation von NTO wurde mit dem BLYP-Funktional untersucht. Die Barriere für die Rotation der NO₂-Hälften liegt bei 5,43 kcal·mol⁻¹ (1899 cm⁻¹), 5,17 kcal·mol⁻¹ mit ZPE (1808 cm⁻¹) bzw. 4,77 kcal·mol⁻¹ für die Reaktionsenthalpie bei 298 K (1669 cm⁻¹). Ein aus Infrarot-Spektren [147] abgeschätzter Wert ist mit $1900 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit den BLYP-Ergebnissen. CMRCI- und CASPT2-Rechnungen bestätigen ebenfalls diesen Wert [133]. Die imaginäre Frequenz liegt bei $-75,98 \text{ cm}^{-1}$ und ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

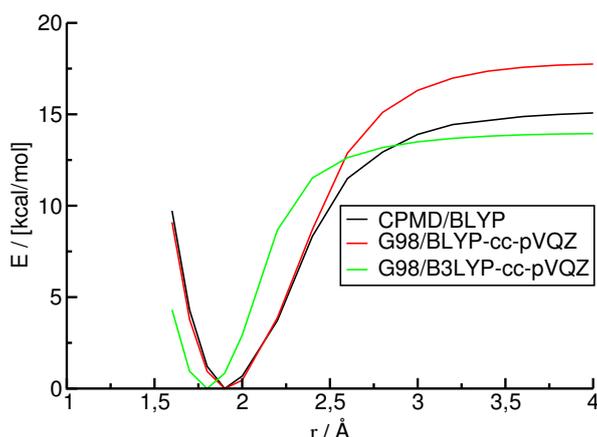


Abbildung 4.4.: Potentialkurve für die Dissoziation von NTO entlang einer Reaktionskoordinate mit dem BLYP-Funktional (schwarz: CPMD/BLYP; rot: Gaussian/BLYP-cc-pVQZ) und dem Hybridfunktional B3LYP (grün: Gaussian/B3LYP-cc-pVQZ).

Der N-N-Abstand für den Übergangszustand in D_{2d} -Symmetrie liegt bei 1,93 Å und der N-O-Abstand bei 1,207 Å. Es zeigt sich also eine Verlängerung der Bindung der beiden NO_2 -Hälften, die gleichzeitig zu einer Verkürzung der N-O-Bindung führt. Der O-N-O-Winkel mit $133,2^\circ$ entspricht mehr dem Monomer, was darauf zurückzuführen ist, dass aufgrund der Verdrillung die Wechselwirkung, bei der auch die Sauerstoffe ihren Beitrag leisten, abgeschwächt ist. Es ist denkbar, dass die Dissoziation mitunter aus einer Kombination einer Streckschwingung zwischen den beiden NO_2 -Hälften und der Biegeschwingung, die zur Rotation führt, besteht.

Auch hier zeigt sich das BLYP trotz der Abweichungen in der Struktur vor allem von NTO, die Energien für Dissoziation und Rotation in guter Übereinstimmung mit dem Experiment wiedergibt und eine Verwendung in moleküldynamischen Simulationen sinnvoll ist.

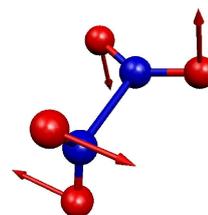


Abbildung 4.5.: Imaginäre Frequenz des mit BLYP/cc-pVTZ berechneten Übergangszustandes.

4.2.2. MMH und seine Folgeprodukte

Bei der stufenweisen Oxidation von MMH werden intermediär Monomethylhydrazylradikale gebildet. Ein Charakteristikum, das sich zur Auswertung einer Moleküldynamik eignet, ist der N-N-Abstand während der Oxidation. Dabei kommt es zu einer Verkürzung nach jedem Elektronentransfer, die durch die Abgabe eines Protons im darauffolgenden Schritt teilweise aufgehoben wird. Insgesamt verkürzt sich jedoch der N-N-Abstand, da es bei der Oxidation zur Bildung einer Doppelbindung kommt, einhergehend mit einer Umhybridisierung von sp^3 zu sp^2 (Abb. 4.6 und Tabelle 4.2). Elektronenbeugungsexperimente [163] ergeben einen N-N-Bindungsabstand von 1,433

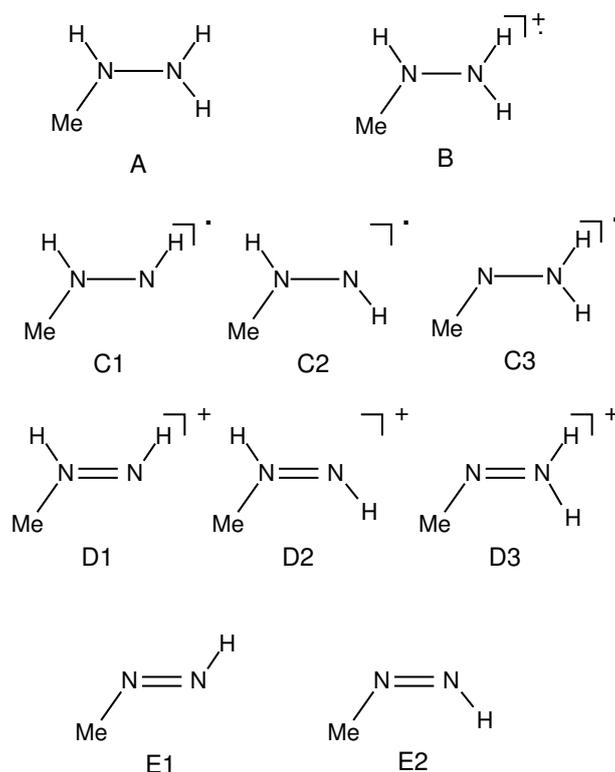


Abbildung 4.6.: MMH und seine Folgeprodukte der stufenweisen Oxidation zu Methyldiazenen.

Å im inneren Konformer, sowie einen C-N-N-Winkel von 113,47°. Diese Werte werden in guter Übereinstimmung durch die BLYP-optimierte Struktur von MMH – inneres Konformer – wiedergegeben. Die B3LYP-Werte stimmen ähnlich gut mit den experimentellen Werten überein, sind jedoch im Gegensatz zu BLYP zu klein. Auch bei den anderen Molekülen liefert B3LYP bis auf wenige Ausnahmen kleinere Werte als BLYP. So ist der N-N-Abstand für das trans-Methyldiazene 1,252 Å mit BLYP und 1,233 Å mit B3LYP. Der aus Experimenten [164] erhaltene Wert liegt bei 1,240 Å. Für den N-C-Abstand ergibt sich aus den spektroskopischen Untersuchungen ein Wert von 1,470 Å und ein N-N-C-Winkel von 110°. Eine theoretische Studie zu Azoalkanen [165] gibt

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

den N-N-Abstand im trans-Methyldiazen mit 1,264 und im cis-Isomer mit 1,262 Å an. Beide Werte scheinen zu lang, ergeben aber qualitativ, wie auch hier gefunden, einen kürzeren Abstand für das cis-Methyldiazen. Ebenso ist der N-N-C-Winkel für das trans-Isomer kleiner, da hier die sterische Abstoßung zwischen den beiden Substituenten der N-N-Doppelbindung wegfällt, und die freien Elektronenpaare für einen kleineren N-N-C- bzw. N-N-H-Winkel sorgen.

Es wurde untersucht, ob das BLYP-Funktional das Potential bei der Rotation um die

Tabelle 4.2.: Strukturelle Parameter von MMH und seinen Folgeprodukten der stufenweisen Oxidation; BLYP-Ergebnisse mit CPMD und Basissatz aus ebenen Wellen, B3LYP-Ergebnisse mit Gaussian und cc-pVQZ-Basissatz.

	r(N-N)		r(N-C)		a(N-N-C)	
	BLYP	B3LYP	BLYP	B3LYP	BLYP	B3LYP
A	1,454	1,424	1,475	1,454	114,8	114,5
B	1,333	1,317	1,471	1,455	122,1	121,6
C1	1,359	1,341	1,465	1,446	117,1	116,8
C2	1,359	1,340	1,471	1,450	123,2	123,1
C3	1,366	1,347	1,460	1,441	110,4	110,5
D1	1,240	1,221	1,491	1,474	121,4	121,8
D2	1,240	1,221	1,487	1,479	129,7	128,3
D3	1,245	1,225	1,441	1,449	118,3	118,0
E1	1,252	1,233	1,479	1,472	112,9	112,6
E2	1,244	1,228	1,481	1,461	119,3	119,1

N-N-Bindung im MMH richtig wiedergibt (Abb. 4.7). Die Minima (**a**, **b** und **d**) und das Maximum (**c**) wurden nochmals ohne fixierten Diederwinkel optimiert, und die Nullpunktsschwingungskorrektur sowie die Enthalpie berechnet. Die relativen Energien und die Enthalpiedifferenz bezogen auf das stabilste Isomer sind in Tabelle 4.2.2 zu sehen.

Eine Isomerisierung vom inneren Konformer (**d**) zum um 0,94 kcal·mol⁻¹ (Tab. 4.2.2) energetisch ungünstigeren äußeren Konformer (**b**), erfolgt am leichtesten über ein schwach

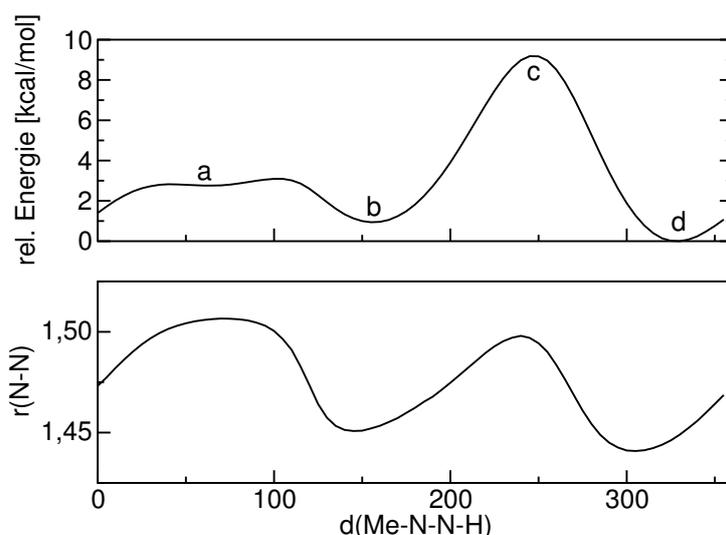


Abbildung 4.7.: Oben: Scan der potentiellen Energie während der inneren Rotation von MMH um die N-N-Bindung (BLYP/6-31+G**). Unten: N-N-Bindungsabstand während der Rotation um die N-N-Bindung.

ausgeprägtes, um $2,74 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, höher gelegenes Minimum (**a**). Eine Isomerisierung über eine Struktur, bei der beide freien Elektronenpaare direkt auf Deckung stehen, ist hingegen mit einer höheren Barriere ($9,21 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) verbunden. Eine Studie [166] ergab eine Barriere für das syn-Rotamer (**c**) von etwa 3028 cm^{-1} bzw. $8,66 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Im Vergleich hierzu liefert BLYP einen Wert von 2920 cm^{-1} bzw. $8,35 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. In einer temperaturabhängigen FT-IR-Studie wurde eine Potentialkurve mit der MP2-Methode berechnet. [167] Auch hier wurde ein schwach ausgeprägtes Minimum für eine antiparallele Stellung der beiden freien Elektronenpaare gefunden. Der berechnete Enthalpieunterschied zum Minimum liegt bei 869 cm^{-1} ($2,48 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) (vorliegende Studie: 988 cm^{-1} bzw. $2,83 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Der experimentell ermittelte Wert für die Enthalpiedifferenz zwischen dem inneren und äußeren Konformer liegt bei etwa 323 cm^{-1} ($0,92 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und stimmt sehr gut mit dem hier gefundenen Wert von 319 cm^{-1} ($0,91 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) überein.

Ein Plot des N-N-Abstandes (Abb. 4.7 unten) zeigt eine Verlängerung der Bindung immer dann, wenn die freien Elektronenpaare parallel zueinander ausgerichtet sind, wobei die syn-Ausrichtung eine etwas kürzere N-N-Bindung aufweist. Desweiteren ist zu erkennen, dass der N-N-Bindungsabstand im äußeren Konformer etwas länger ist als im inneren. Dies entspricht einer theoretischen Studie von Ma et al. [168], die qualitativ für MP2, B3LYP und MM3 zum gleichen Ergebnis kommt, wenn auch die Bindungen in den vorliegenden BLYP-Ergebnissen für beide Rotamere länger sind. Der Widerspruch zum Experiment, das mittels Elektronenbeugung für das äußere Konformer einen N-N-Abstand von $1,431 \text{ \AA}$ und für das innere von $1,433 \text{ \AA}$ angibt [163], wird von Ma et al. auf die im Experiment schwer zu bestimmenden exakten Werte der einzelnen Rotamere

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

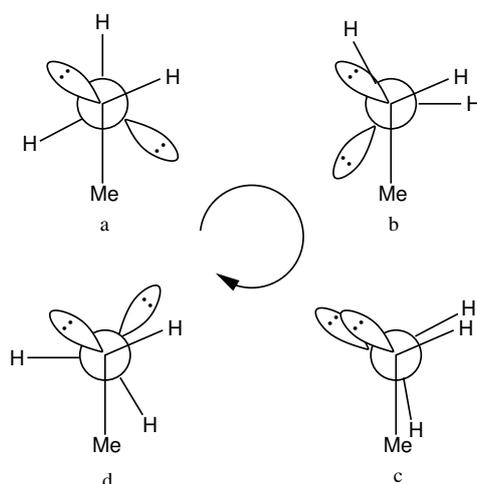


Abbildung 4.8.: Newman-Projektion der Strukturen von MMH während der inneren Rotation um die N-N-Bindung; a: anti-Konformer, b: äußeres Konformer, c: syn-Konformer, d: inneres Konformer.

zurückgeführt. Insgesamt werden die hier betrachteten strukturellen und energetischen

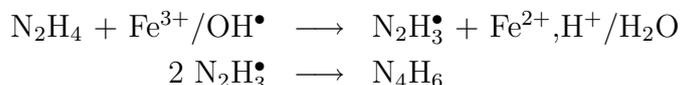
Tabelle 4.3.: Relative Energien und Enthalpie der optimierten stationären Punkte der inneren Rotation von MMH um die N-N-Bindung in kcal·mol⁻¹ (BLYP/6-31+G^{**}).

	ΔE	ΔE_0	ΔH_{298}
a	2,74	2,61	2,83
b	0,94	0,86	0,91
c	9,21	8,60	8,35
d	0,00	0,00	0,00

Eigenschaften von MMH mit BLYP in guter Übereinstimmung mit Experiment und anderen theoretischen Studien beschrieben.

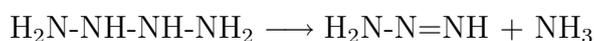
4.2.3. Tetrazan und seine Isomere

Eines der bisher nachweisbaren höheren Homologen der Reihe N_nH_{n+2} ist das Tetrazan N_4H_6 . Es lässt sich über Hydrazyl-Radikale im wässrigen Milieu darstellen [169]:



Die reine Stickstoffwasserstoffverbindung konnte bisher noch nicht isoliert werden. Es wurden allerdings perfluorierte, methylsubstituierte Derivate synthetisiert, z.B. Hexakis(trifluoromethyl)tetrazan [170,171]. Im alkalischen Milieu zerfällt Tetrazan sehr schnell (Halbwertszeit 0,1 s) [169]. Für den sauren pH-Bereich lässt sich ein noch rascherer Zerfall vermuten. Eine theoretische Studie ergab eine höhere Protonenaffinität für die Stickstoffatome im Tetrazan als für Ammoniak [172]. Weiterhin zeigen die Strukturen mit minimaler Energie stets minimale Überlappung der freien Elektronenpaare. Darüberhinaus sind durch die freien Elektronenpaare verzweigte N-Ketten ungünstiger als unverzweigte. Bei den Alkanen verhält es sich umgekehrt. Die Bildungsenthalpie von N_4H_6 liegt bei etwa $70 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ [172] und ist damit etwa dreimal so groß wie bei Hydrazin ($22,80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ [173]) und etwa vergleichbar zur Bildungsenthalpie der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 . Es handelt sich also hier um ein sehr instabiles, hochenergetisches Teilchen. Die Inversionsbarriere für ein stereoaktives N-Atom liegt bei etwa 11 bzw. 5 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, je nachdem ob die Reaktion vom energetisch niedrigeren Isomer startet oder nicht [172].

Ein Zerfall zu:



kann über Säurekatalyse stattfinden, was die moleküldynamischen Studien der vorliegenden Arbeit belegen.

Das beim Zerfall entstehende Triazen zersetzt sich wiederum zu Ammoniak und Stickstoff, jedoch nicht mehr so rasch (Halbwertszeit im Sauren: 0,01 s, im Basischen: 100 s) [169].

Tetrazan besitzt zwei Chiralitätszentren, während sein Derivat 1,4-Dimethyltetrazan bereits vier Chiralitätszentren aufweist. Letzteres bildet vier Enantiomerenpaare (RRRR/SSSS; RSRR/SRSS; RSSR/SRRS; RSSS/SRRR) und zwei Mesoverbindungen (RRSS, RSRS).

Durch Rekombination von zwei Methylhydrazyl-Radikalen ist die Bildung dieses Tetrazanderivats möglich. Dabei entsteht ein Gemisch aus unterschiedlichen Stereoisomeren. Der Unterschied zwischen (R,R,R,R)- und

(R,S,R,S)-1,4-Dimethyltetrazan beträgt $1,80 \text{ kcal/mol}$ (B3LYP/6-31G**). Desweiteren sind ebenso Verknüpfungsisomere, wie z.B. 1,3-Dimethyltetrazan denkbar.

Aufgrund der hohen Reaktivität von Tetrazan und seinen Derivaten, ist nur wenig über diese hochenergetische Verbindung bekannt. Deswegen soll zunächst auf strukturelle und energetische Aspekte am Beispiel von 1,4-Dimethyltetrazan eingegangen werden.

4.2.4. Dimethyltetrazan und seine Zersetzungsprodukte

Bereits im vorhergehenden Abschnitt wurde erwähnt, dass 1,4-Dimethyltetrazan eine Verbindung mit vier Chiralitätszentren ist. Da das Molekül aus zwei Hälften mit je gleicher Verknüpfung aufgebaut ist, wird die maximale Anzahl von 16 Stereoisomeren, bei vier Chiralitätszentren, nicht erreicht. Exemplarisch wurden die Strukturen von drei Stereoisomeren optimiert (siehe Abbildung 4.9). Die strukturellen Parameter sind in Ta-

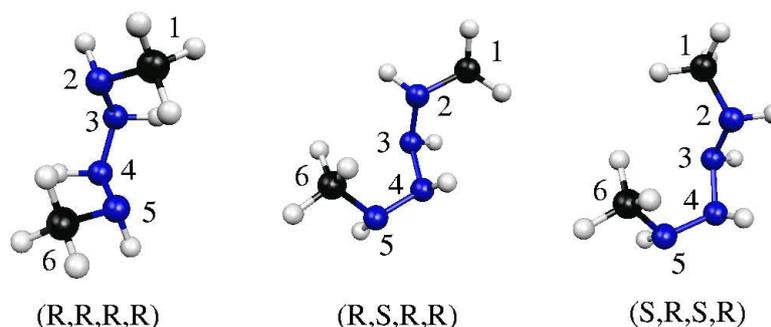


Abbildung 4.9.: Optimierte Strukturen von drei Stereoisomeren von 1,4-Dimethyltetrazan (B3LYP/6-31G**).

belle 4.4 enthalten. Entscheidend für die Struktur bei Tetrazan ist die Orientierung der freien Elektronenpaare. Ein Winkel von 90° ist am günstigsten und stellt ein strukturbestimmendes Merkmal dar. Das C_2 -symmetrische (R,R,R,R)-Isomer weist den kürzesten Abstand zwischen den beiden mittleren Stickstoffatomen auf. Die Winkel entlang der Kohlenstoff-Stickstoffkette sind alle etwas größer als im regulären Tetraeder aufgrund der sterische Wechselwirkung. Für das (R,R,R,R)-Isomer wurde die Potentialkurve für die Dissoziation der beiden Methylhydrazylhälften berechnet (siehe Abb. 4.10). Dabei wurden die Strukturen mit B3LYP und dem 6-31G**-Basissatz optimiert und weitere Einzelpunktrechnungen mit größeren Basissätzen gemacht (6-31+G**, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ). Je größer der Basissatz ist, desto kleiner wird die Potentialtiefe, was auf den BSSE zurückzuführen ist. Betrachtung der Potentialkurve von großen zu kleinen Abständen bzw. zum Gleichgewichtsabstand zwischen den beiden Molekülhälften, gibt die Bildung von Dimethyltetrazan wieder. Es kommt bei der linearen Annäherung der beiden Hälften gleichzeitig zu einer Änderung des Diederwinkels, den die beiden Teile gegeneinander einnehmen. Insgesamt zeigt sich eine kleine Barriere für alle hier verwendeten Basissätze. Der Wert ist allerdings mit $1-1,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tab. 4.5) sehr klein. Unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingung ergibt sich für B3LYP/6-31G** eine Dissoziationsenergie von $22,04 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es handelt sich bei der Addition zweier Methylhydrazylradikale zu Dimethyltetrazan um eine mäßig exotherme Reaktion.

Tabelle 4.4.: Strukturelle Parameter von verschiedenen Stereoisomeren von 1,4-Dimethyltetrazan.

		(R,R,R,R)	(R,S,R,R)	(S,R,S,R)
Bindung	1-2	1,464	1,461	1,460
	2-3	1,439	1,431	1,431
	3-4	1,410	1,437	1,437
	4-5	1,439	1,420	1,419
	5-6	1,464	1,464	1,464
Winkel	1-2-3	114,1	114,0	111,2
	2-3-4	114,6	113,2	113,0
	3-4-5	114,6	113,9	114,4
	4-5-6	114,1	116,4	116,6
Dieder	2-3-4-5	-49,5	97,3	97,8

Tabelle 4.5.: Energien in kcal·mol⁻¹ für die radikalische Addition von zwei Methylhydrozylhälften aus Abbildung 4.10, berechnet mit B3LYP unter Verwendung verschiedener Basissätze.

		6-31G**	6-31+G**	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ
D _e	25,74	24,27	23,45	22,83	
E _a	1,40	1,03	1,50	1,55	

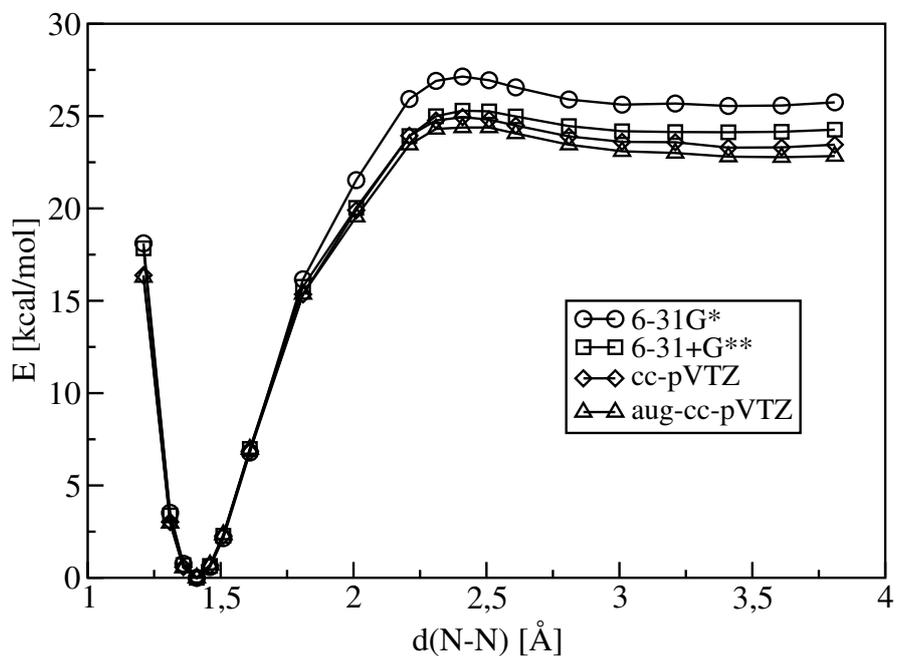


Abbildung 4.10.: Energieplot entlang der Dissoziation der beiden Methylhydrazylhälften von 1,4-Dimethyltetrazan (B3LYP/6-31G**-optimierte Strukturen und Einzelpunktrechnungen mit 6-31+G**, cc-pVTZ und aug-cc-pVTZ).

4.3. Reaktionsbilanzen in der Gasphase

Das Gemisch MMH-NTO ist als Kombination eines Reduktions- mit einem Oxidationsmittel sehr reaktiv. Unter Anwendung des Koopman-Theorems ergibt sich für die Oxidation von MMH durch NTO eine sehr hohe Barriere (Abb. 4.11). Es wurden hierfür B3LYP-Geometrien verwendet und eine Wellenfunktionsoptimierung mit der HF-Methode durchgeführt. In den Orbitalenergien der geschlossenschaligen HF-Wellenfunktion ist die Relaxation der Orbitale nach der Abgabe bzw. Aufnahme eines Elektrons noch nicht enthalten. Deshalb wurde in einem weiteren Schritt die vertikale Oxidation bzw. Reduktion mit HF und B3LYP berechnet, indem Ladung und Multiplizität von MMH auf den Wert +1 und 2 gesetzt wurde (NTO: Ladung -1, Multiplizität 2). Es zeigt sich, dass dies bei HF zu einer Absenkung der Barriere um etwa 40 kcal·mol⁻¹ führt. Die relativen Energien für die relaxierten B3LYP-Strukturen (NTO wird als dissoziiert in ein NO₂-Radikal und ein NO₂-Anion angenommen) führen bei HF zu einer weiteren Absenkung um etwa 80 kcal·mol⁻¹ während die Absenkung bei B3LYP nur etwa 50 kcal·mol⁻¹ beträgt. Insgesamt erhält man durch Relaxation der Geometrie und der Orbitale eine Absenkung der Barriere um etwa 120 kcal·mol⁻¹. Die Barrieren sind jedoch immer noch so hoch, dass

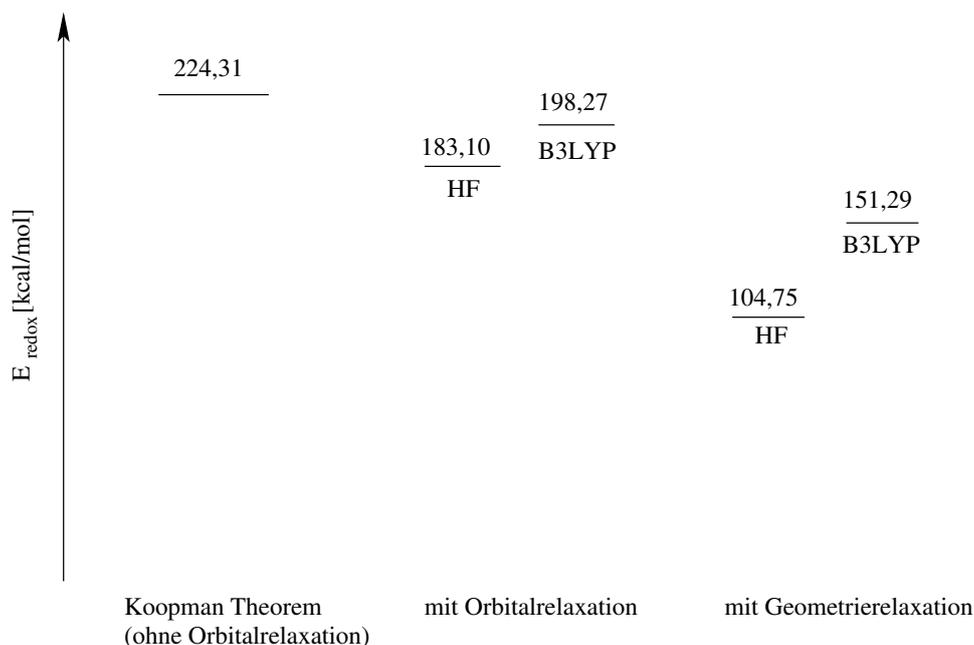


Abbildung 4.11.: Schema der relativen Energien mit HF/6-31G** und B3LYP/6-31G** für die Oxidation von MMH durch NTO (Strukturen B3LYP/6-31G**) bezogen auf die Edukte.

eine Oxidation von MMH durch NTO eher unwahrscheinlich bis unmöglich erscheint. Da es sich jedoch um Rechnungen der isolierten Moleküle in der Gasphase handelt, ist zu beachten, dass hierbei die Coulombwechselwirkung nicht berücksichtigt ist. Die Energie,

die durch die Wechselwirkung zweier Punktladungen nach der Coulombformel

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_{12}} \quad (4.1)$$

frei wird (Abb. 4.12), zeigt dass im Bereich von zwei bis drei Ångström die Barriere praktisch kompensiert wird. Diese Wechselwirkung ist in den Moleküldynamiksimula-

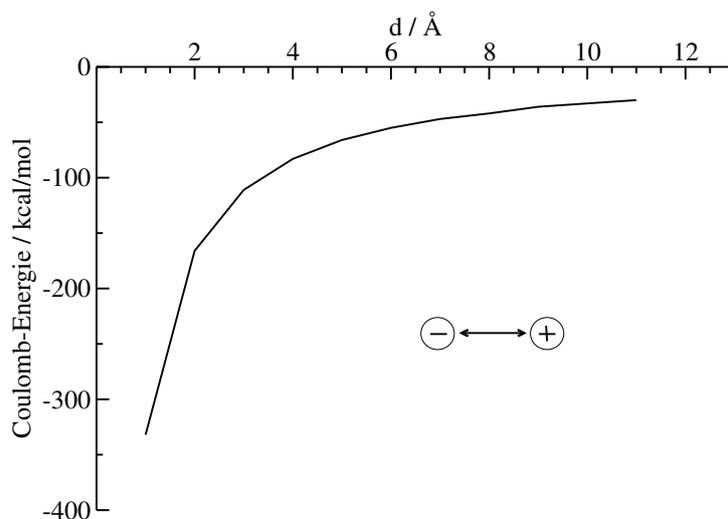


Abbildung 4.12.: Wechselwirkungsenergie zweier gegensätzlicher Punktladungen aufgetragen gegen den Abstand.

tionen enthalten, so dass eine spontane Redoxreaktion zu beobachten ist. Es wurden zwei Strukturen aus einer Moleküldynamik entnommen und die Wellenfunktion unter periodischen Randbedingungen optimiert. Die Strukturen zeigen einmal das System vor der Übertragung eines Elektrons und einmal nach der Redoxreaktion (Abb. 4.13). Dabei nimmt die potentielle Energie nur um $2,99 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu.

Die in dieser Studie beobachtete Reaktion in einem äquimolaren Gemisch aus MMH und NTO ist in Abbildung 4.14 schematisch dargestellt. Nach der Übertragung eines Elektrons von MMH auf NTO werden durch einen Protonentransfer die Ladungen neutralisiert. Eine zweite Redoxreaktion gefolgt von einem weiteren Säure-Base-Reaktionsschritt zur Neutralisierung der Ladungen führt letztlich zu den Produkten Methyldiazen (cis und trans) und salpetriger Säure. Die Energiebilanz aus den Gasphasenrechnungen der einzelnen Moleküle, für die jeweiligen Schritte, ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Dabei zeigen sich sehr hohe Barrieren für die Redoxschritte (**2** und **4a-4c**). Die Produkte der ersten Redoxreaktion mit den radikalischen Zwischenstufen (**3a-3c**) sind um 11,12, 13,82 und 13,83 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher in der Energie als die Edukte. Die bei 298 K berechnete Enthalpie ergibt um jeweils 12,21, 14,87 und 14,89 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ungünstigere Produkte und damit eine endotherme Reaktion. Die freien Enthalpien dieser Redoxreaktion ergeben bei 298 K -1,86 und zweimal 0,88 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es kommt also durch Entropiezunahme zu einer starken Absenkung der Barriere, die die Bildung von radikalischen Zwischenstufen

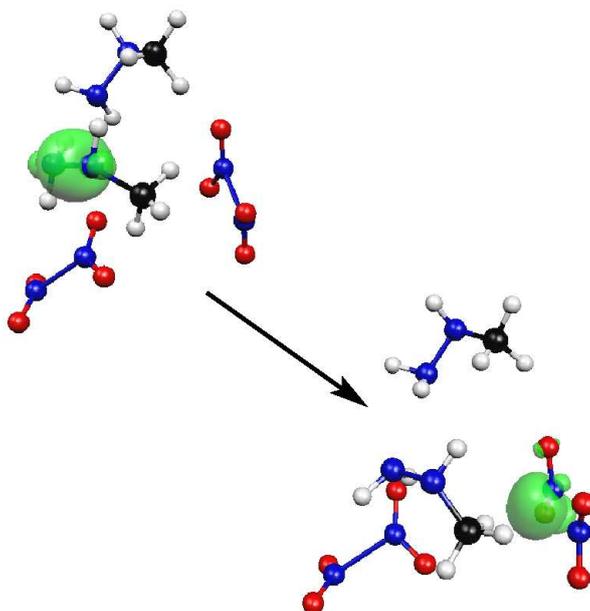


Abbildung 4.13.: Strukturen aus einer Moleküldynamik vor und nach der Elektronenübertragung von MMH auf NTO.

im ersten Redoxschritt darstellt. Da der Entropieterm der freien Enthalpie linear mit der Temperatur steigt, führen höhere Temperaturen, wie sie auch in den Moleküldynamiken auftreten, zu einer freiwilligen Reaktion von MMH und NTO zu Methylhydrazyl-, NO_2 -Radikalen und salpetriger Säure. Die relativen Energien der beobachteten Reaktion bis zum Methyl diazen sind in Tabelle 4.6 mit den anderen, im Folgenden besprochenen, Reaktionspfaden zusammengestellt.

Bezüglich der Stabilitäten der einzelnen Moleküle zeigt sich, dass das Methylhydrazyl-Radikal mit dem radikalischen Zentrum am mittleren N-Atom stabiler ist als die terminalen Radikale. Hierbei kann die positive Ladung durch den induktiven Effekt der Methylgruppe stabilisiert werden. Die niedrigere Energie für **4a** in Abbildung 4.14 kann teils durch einen sterischen, teils durch einen induktiven Effekt erklärt werden. Sterisch hat die sperrigere Methylgruppe in **4a** mehr Platz, da kein geminal gebundener Wasserstoff vorhanden ist wie in **4b** und **4c**. Des Weiteren wird bei einer Delokalisation der positiven Ladung auf beide Stickstoffe die positive Ladung am Stickstoff ohne Methylgruppe durch zwei Wasserstoffe besser stabilisiert als durch einen. Bei der Oxidation von MMH zu Methyl diazen wird bei der Bildung von trans-Methyl diazen mehr Energie frei, wobei das sterisch ungehindertere Isomer entsteht.

Bei einem Überschuss an MMH liegen nicht mehr genügend Oxidationsäquivalente vor, um MMH vollständig in Methyl diazen umzusetzen. Dabei können die entstandenen Methylhydrazyl-Radikale miteinander rekombinieren und Dimethyltetrazen-Derivate bilden (Abb. 4.16 **4a'**-**4c'**). Auch hier zeigt sich wieder eine hohe Barriere für die Redoxreaktion durch die intermediäre Bildung von Ionen in den Rechnungen der isolierten

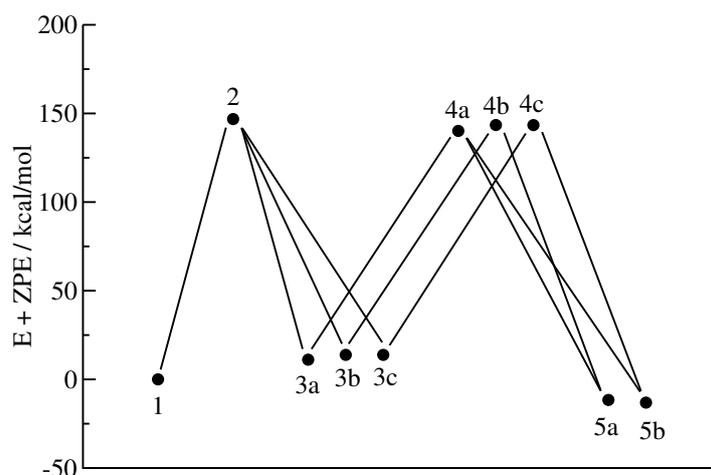


Abbildung 4.15.: Relative Energien der Reaktion aus Abbildung 4.14 berechnet mit B3LYP/6-31G**.

Protonierung existieren, bildet sich in einem nächsten Schritt entweder Methylamin und protoniertes Methyltriazen oder MMH und protoniertes Methyldiazen (**6a'** und **6b'**). Letztere Reaktion würde nicht zu einem neuen Reaktionsprodukt führen, da nach einem darauffolgenden Säure-Base-Schritt lediglich im Vergleich zur Reaktion von Abbildung 4.14 ein MMH nicht umgesetzt wurde. Erstere Reaktion liefert neben den stabilen Verbindungen Methylamin und salpetriger Säure das instabile Methyltriazen. Die relativen Energien in Tabelle 4.6 zeigen, dass eine Protonierung an einem endständigen Stickstoff im 1,4-Dimethyltetrazan günstiger ist. Hier kann die positive Ladung durch die Methylgruppe stabilisiert werden. Der Zerfall zum Methylamin und protonierten Methyltriazen ist um etwa $16 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger als zum MMH und protonierten Methyldiazen, da hier das stabile Methylamin gebildet wird. Dies ist wohl auch der Hauptgrund dafür, dass die Reaktion zu **7a'** exothermer ist als zu **7b'**. Um die Reaktionspfade zu Methyldiazen und salpetriger Säure bzw. zu Dimethyltetrazan und salpetriger Säure mit anschließendem Zerfall zu Stickstoff und Methylamin zu vergleichen, sollen nun nur ungeladene Produkte in der Reaktionsbilanz einbezogen werden, wie in Abbildung 4.20 dargestellt. Dabei muss die Teilchenzahl gleich sein, um die Reaktionsenergien bzw. -enthalpien vergleichen zu können. Die relativen Energien (ZPE-korrigiert) und Enthalpien sind Tabelle 4.7 zu entnehmen. Bei der Bildung des Tetrazanderivats wird weniger Energie frei als bei der Reaktion zu Methyldiazen. Insgesamt entsteht jedoch im darauffolgenden raschen Abbau sehr viel Energie. Die Ergebnisse für die Reaktionsenthalpien bei 298 K sind nochmal grafisch in Abbildung 4.21 dargestellt.

Zusammenfassend lassen sich die hohen Barrieren, insbesondere der Redoxschritte, bei der Reaktion von MMH mit NTO zu Methyldiazen bzw. Dimethyltetrazan und salpetriger Säure durch das Fehlen der Coulombwechselwirkung in den Gasphasenrechnungen erklären. Ein Graph der Energie, die durch die Wechselwirkung zweier gegensätzlicher Punktladungen freiwird (Abb. 4.12), zeigt im Bereich von zwei bis drei Ångström einen

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

Tabelle 4.6.: Relative ZPE-korrigierte Energien in kcal·mol⁻¹ aus den Abbildungen 4.15, 4.17 und 4.19.

Weg 1	$E_{rel,0}$	Weg 2 (1. Teil)	$E_{rel,0}$	Weg 2 (2. Teil)	$E_{rel,0}$
1	0,00	1'	0,00	4b'	0,00
2	146,84	2'	282,38	5a'	130,13
3a	11,12	3a'	10,95	5b'	136,65
3b	13,82	3b'	16,36	6a'	136,67
3c	13,83	3c'	13,66	6b'	153,37
4a	140,13	4a'	-12,25	7a'	-22,96
4b	143,45	4b'	-9,96	7b'	-3,17
4c	143,41	4c'	-12,57		
5a	-11,59				
5b	-13,12				

Tabelle 4.7.: Relative Energien bei 0 K und Reaktionsenthalpien bei 298 K der beiden Reaktionswege aus Abbildung 4.20 (B3LYP/6-31G**).

Reaktionsstufe	$E_{rel,0}$	$H_{R,298}$
1	0,00	0,00
2	-25,10	-26,24
2'	-9,87	-9,96
3'	-33,60	-34,67
4'	-81,02	-83,29

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

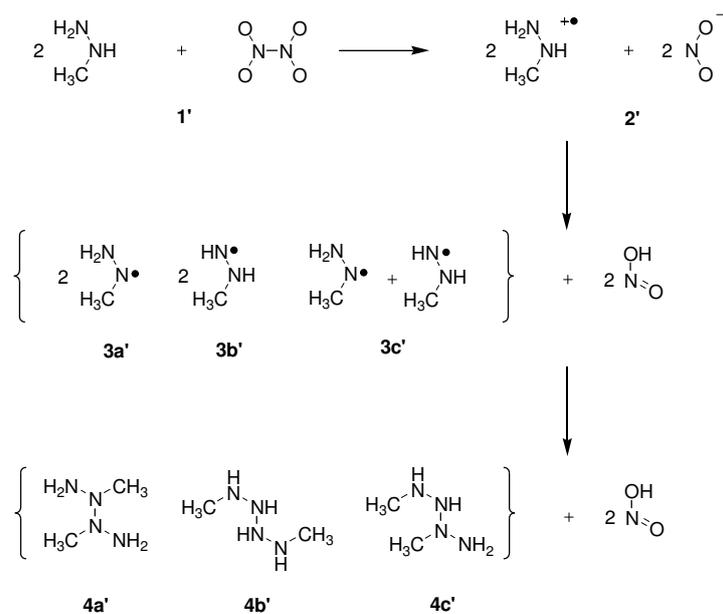


Abbildung 4.16.: Schema der Bildung von Dimethyltetraزان aus der Reaktion von NTO mit einem Überschuss an MMH.

Energiegewinn, der in etwa die Barrieren kompensieren kann, die durch ein Ionenpaar in der Gasphase entstehen. Desweiteren ist bei einem Überschuss an MMH eine Oxidation nur bis zur Stufe des Hydrazylradikals denkbar. Eine Weiterreaktion zweier Radikale zu z.B. Dimethyltetraزان ist thermisch um $3,17 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ΔE_0) bzw. $2,68 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta H_{R,298}$) ungünstiger als die Disproportionierung zu MMH und Methylidiazin. Hohe Drücke und tiefe Temperaturen können die Additionsreaktion günstiger werden lassen

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

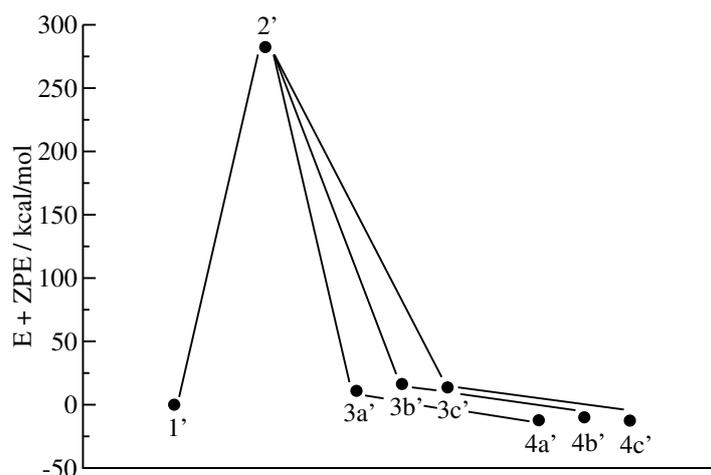


Abbildung 4.17.: Relative Energien für die Reaktion aus Abbildung 4.16 (B3LYP/6-31G**).

(Prinzip des kleinsten Zwanges). Bei der Zerlegung von Dimethyltetrazan wird bei einer Reaktion zu Methyltriazen und Methylamin (Tab. 4.6) rund $20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ mehr Energie frei als bei einer Spaltung in MMH und Methyl diazen. Ein Vergleich der Reaktionsenthalpien der beiden betrachteten möglichen Reaktionspfade (Abb. 4.20) zeigt, dass die Oxidation bzw. Reduktion von MMH und NTO zu Methyl diazen und HNO_2 etwa $25 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ liefert, während bei der Bildung von Dimethyltetrazan nur etwa $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ frei werden. Auch der Zerfall von Methyl diazen wird nochmals sehr viel Energie freisetzen, wie sich aus Abbildung 4.21 schließen lässt.

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

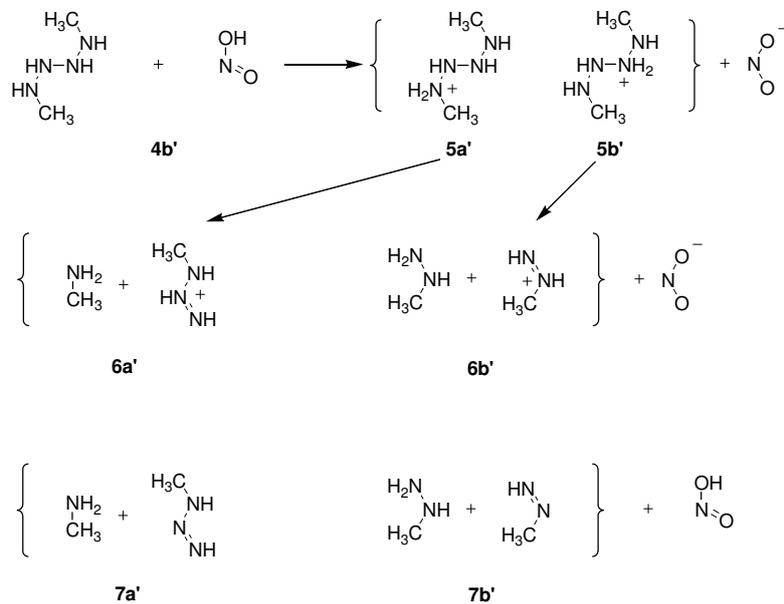


Abbildung 4.18.: Schema für den beobachteten Abbau von Dimethyltetrazan.

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

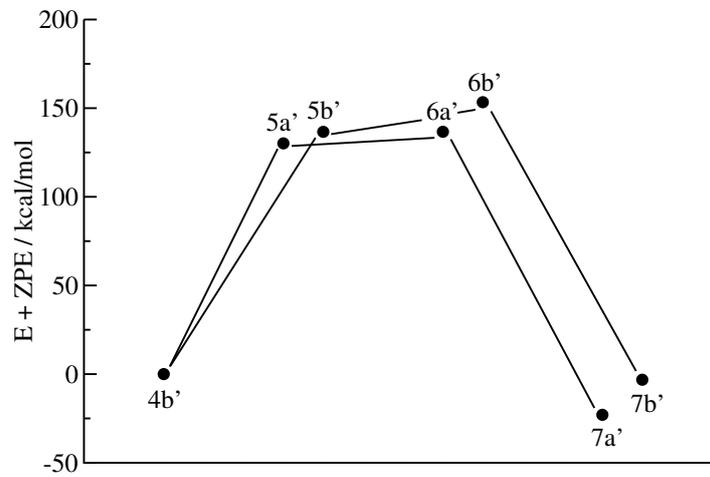


Abbildung 4.19.: Relative Energien bei der Abbaureaktion von Dimethyltetrazan (B3LYP/6-31G**).

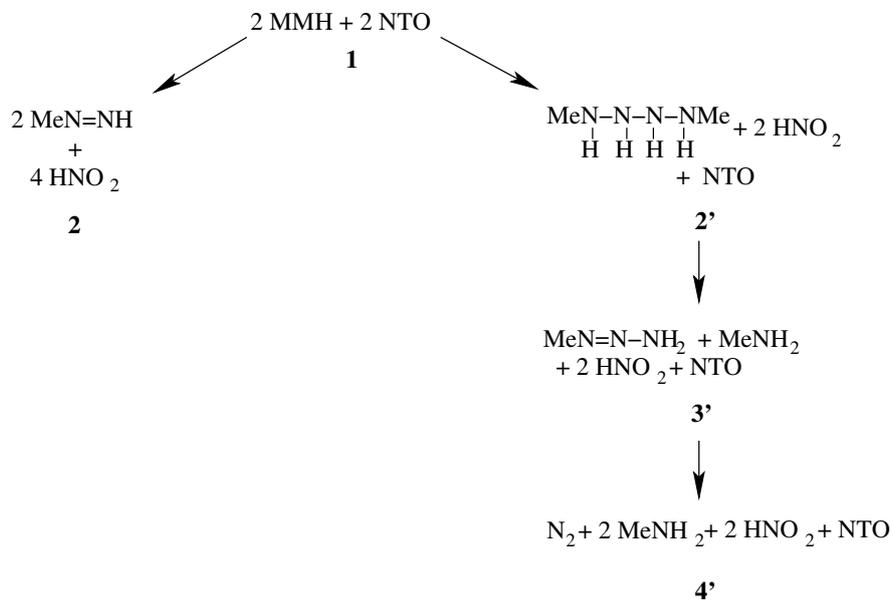


Abbildung 4.20.: Mögliche Reaktionen von MMH mit NTO.

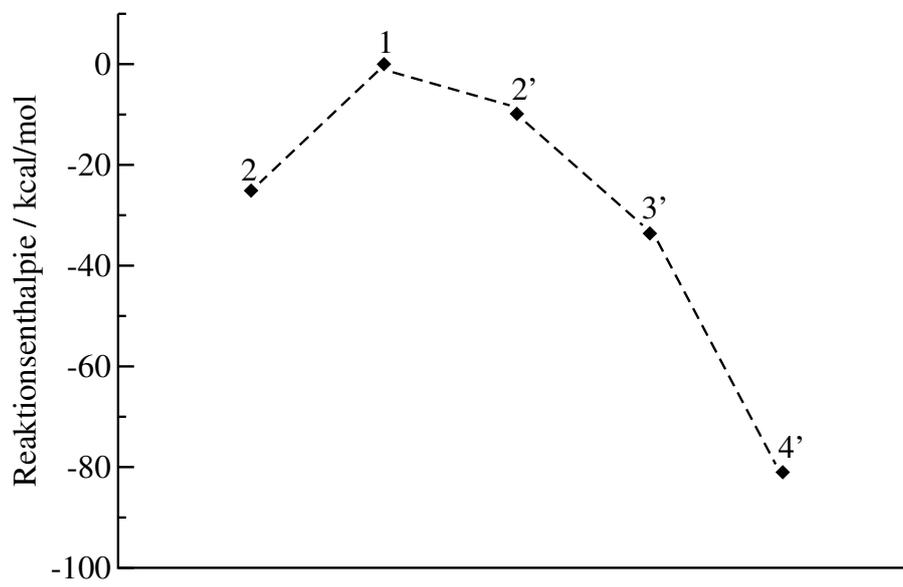


Abbildung 4.21.: Reaktionsenthalpien bei 298 K für die beiden Reaktionspfade aus [Abbildung 4.20](#).

4.4. Moleküldynamische Rechnungen

4.4.1. Äquimolare Gemische aus MMH und NTO

Als Motivation die Reaktionen im Treibstoffgemisch MMH-NTO mit Hilfe moleküldynamischer Simulationen zu untersuchen, diente der Vorfall beim 10. Ariane 5 Start (Flug 142) am 12. Juli 2001 [174]. Dabei kam es zu Komplikationen in der Oberstufe der europäischen Trägerrakete, die mit diesem Zweikomponententreibstoff betrieben wird. Nach einem 20 %igen Schubverlust und dem vorzeitigen Abschalten des Oberstufenantriebs konnten die zu transportierenden Satelliten nicht auf ihre vorgesehene Umlaufbahn gebracht werden. Beim Betrieb der Oberstufe, die mit einem Aestus-Antrieb ausgestattet ist, werden die unter Druck stehenden Treibstoffe direkt (ohne eine Turbopumpe) in die Brennkammer eingespritzt. Das MMH wird vorher in die doppelte Wand der Brennkammer geleitet, um diese zu kühlen (regenerative circuit). Während der „Anlassphase“ von etwa 400 ms kam es zu einer Druckspitze gefolgt von Instabilitäten in der Verbrennung, die zu einer starken Erhitzung der Brennkammer führten [175].

Die hohe Reaktivität und die große Vielfalt an möglichen Reaktionen in diesem Gemisch fordern eine Methode, die ohne vorgegebene Reaktionspfade auskommt, und gleichzeitig durch eine effektive quantenmechanische Beschreibung der Elektronen das Beobachten von Redoxreaktionen auf einer kurzen Zeitskala ermöglicht. Diesen Anforderungen wird der moleküldynamische Ansatz nach Car-Parrinello gerecht.

Es wurde zunächst ein äquimolares Gemisch aus NTO und MMH (Dichte $916 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) mit unterschiedlichen Startgeometrien und -temperaturen simuliert. Abbildungen 4.22, 4.25 und 4.28 zeigen die wichtigen strukturellen Parameter der Moleküle während der Simulationen.

Die Moleküldynamik in Abbildung 4.22 besitzt eine anfängliche durchschnittliche Temperatur von knapp 300 K. Es kommt etwa nach 2 ps zu einer Elektronenübertragung von MMH auf NTO. Dies ist zu erkennen an dem sich auf etwa $1,35 \text{ \AA}$ verkürzenden N-N-Abstand in einem der MMH-Moleküle (oberes Feld). Nahezu zeitgleich dissoziiert eines der NTO-Moleküle (mittleres Feld), wobei sich ein Nitritanion und ein NO_2 -Radikal bilden, wobei der O-N-O-Winkel (unteres Feld) bei beiden in gleich kleiner wird. Dies könnte ein Artefakt der zu tiefen Temperatur sein.

Die Temperatur zeigt starke Schwankungen (Abb. 4.23), da sie vom Mittelwert der kinetischen Energie der Teilchen abhängt (Abschnitt 2.1). Je geringer die Zahl der Teilchen ist (in diesem Fall sind es nur 30 im Ensemble), desto stärker wirken sich Änderungen durch einzelne Teilchen aus. Bei größeren Ensembles, z.B. 100 Atome, zeigt sich eine ausgeglichene Temperaturkurve.

Es ist ein Abfall der Temperatur um etwa 70 K (Abb. 4.23) innerhalb der ersten 2 ps zu beobachten. Nach der Redoxreaktion bleibt die Temperatur im Mittel konstant. Insgesamt ist das Gemisch mit 230 K zu kalt für weitere Reaktionen (vergleiche: NTO ist flüssig bis 260 K).

Beim Car-Parrinello-Ansatz für Moleküldynamiken werden die Orbitale als Quasi-Teilchen behandelt mit fiktiver Temperatur und Masse (Abschnitt 2.2.2). Um zu gewährleisten, dass das elektronische Subsystem der Kernbewegung folgen kann, braucht es eine

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

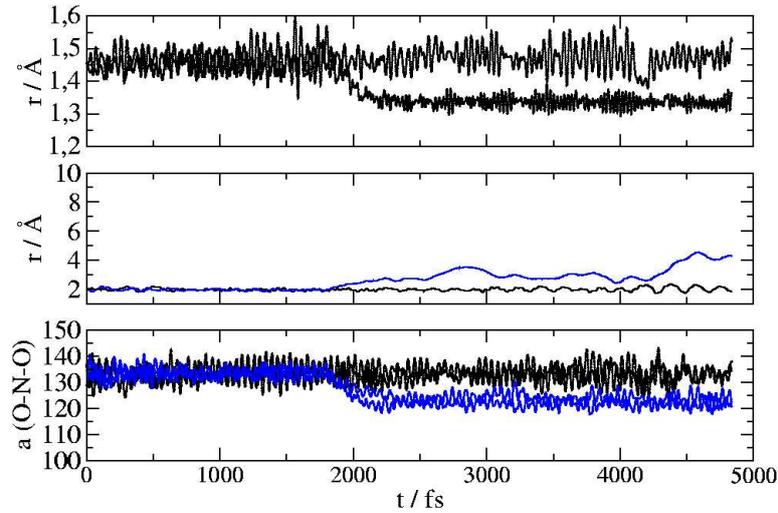


Abbildung 4.22.: Strukturelle Parameter von MMH und NTO während der Moleküldynamik bei einer Temperatur unter 300 K; oben: Abstand der Stickstoffatome in den beiden MMH-Molekülen; Mitte: N-N-Abstand in den NTO-Molekülen; unten: Winkel in den NO_2 -Hälften der NTO-Moleküle.

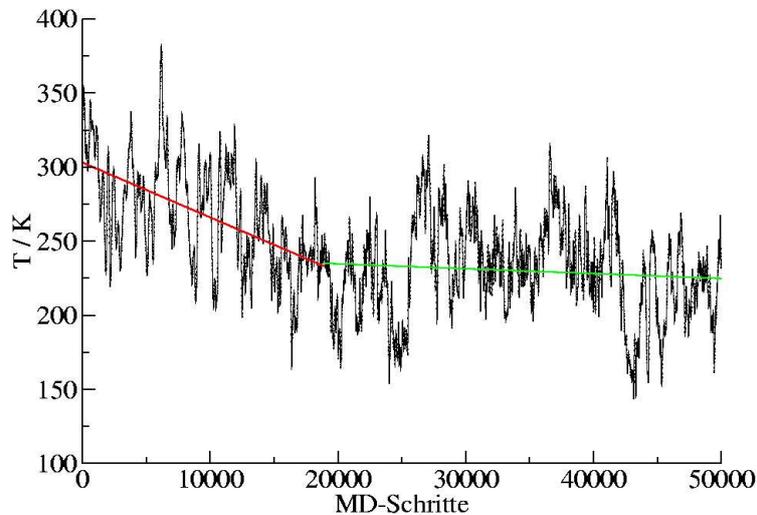


Abbildung 4.23.: Temperatur während der Moleküldynamik aus Abb. 4.22.

gewisse kinetische Energie $E_{kin,el,min}$.

Für $E_{kin,el} < E_{kin,el,min}$ werden die Kerne in ihrer Bewegung „ausgebremst“. Zu große kinetische Energie der Elektronen führt wiederum zu Abweichungen von der Born-Oppenheimer-Fläche und damit zu fehlerhaften Resultaten [48].

Ein Graph der kinetischen Energie der Elektronen (Abb. 4.24) zeigt eine bis etwa zur Redoxreaktion um einen konstanten Wert oszillierende Kurve. In etwa zum Zeitpunkt

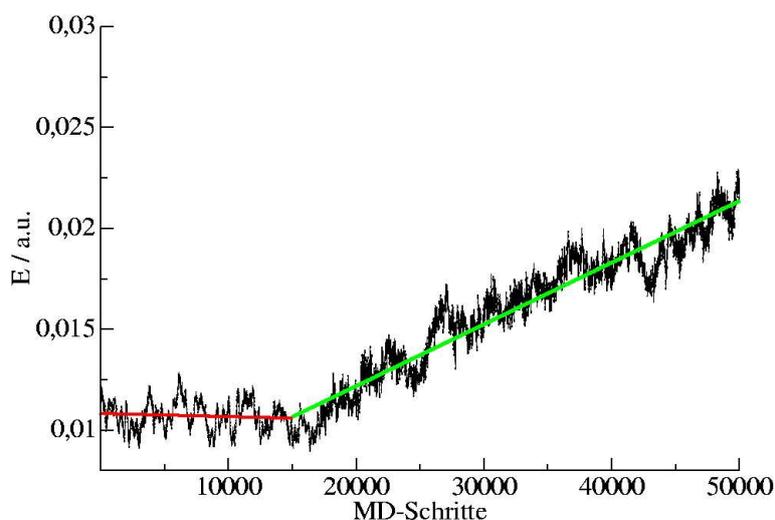


Abbildung 4.24.: Kinetische Energie der Elektronen während der Moleküldynamik aus Abb. 4.22.

der Elektronenübertragung beginnt sie um insgesamt $6,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ konstant anzusteigen. Die Reaktion ist jedoch nach 2500 fs abgeschlossen bzw. es finden keine weiteren Ereignisse mehr statt. Die Energiemenge, die vom elektronischen System bis dahin aufgenommen wird, beträgt etwa $2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Da die Gesamtenergie des Ensembles konstant bleibt (mikrokanonisches Ensemble), muss die aufgenommene kinetische Energie der Elektronen aus der potentiellen Energie des Systems stammen. Diese zeigt vor der Redoxreaktion einen Anstieg, der mit dem Abfall der Temperatur in Korrelation steht. Nach der Redoxreaktion fällt sie und zwar um etwa den gleichen Wert wie die kinetische Energie der Elektronen steigt. Es ist also potentielle Energie nicht in die kinetische Energie der Kerne sondern in die Elektronen geflossen.

Es wurde eine zweite Moleküldynamik mit gleicher Dichte bei etwas höherer Temperatur gestartet (Abb. 4.25). Gleich zu Anfang wird ein Elektron übertragen, wobei sich die N-N-Bindung in einem MMH auf etwa $1,35 \text{ \AA}$ verkürzt und ein NTO dissoziiert. Das gebildete Radikalkation von MMH überträgt das Proton auf das andere MMH und gibt noch vor Ablauf einer Pikosekunde ein zweites Elektron an das noch vorhandene NTO ab, welches ebenfalls dissoziiert. Es bildet sich trans-Methyldiazen. Das protonierte MMH gibt das H^+ an ein NO_2^- weiter, und wird nach der zweiten Redoxreaktion wieder protoniert. Bei der Bildung von salpetriger Säure fällt der O-N-O-Winkel am Nitritanion auf etwa 110° , während er beim Anion etwas unter 120° liegt. Es ist anhand der Winkel zu erkennen, dass zwischen 3,5-4 ps ein Proton von einem Nitrit auf das andere übertragen wird.

Auch hier ist eine Übertragung von Energie auf das quasi-klassische elektronische Subsystem zu beobachten, also eine Verletzung der Adiabaticität. In Abbildung 4.26 ist im oberen Feld die Temperatur während der Moleküldynamik dargestellt. Im Mittel fällt sie konstant ab bevor sie nach 3 ps etwas ansteigt und wieder fällt. Das mittlere Feld zeigt

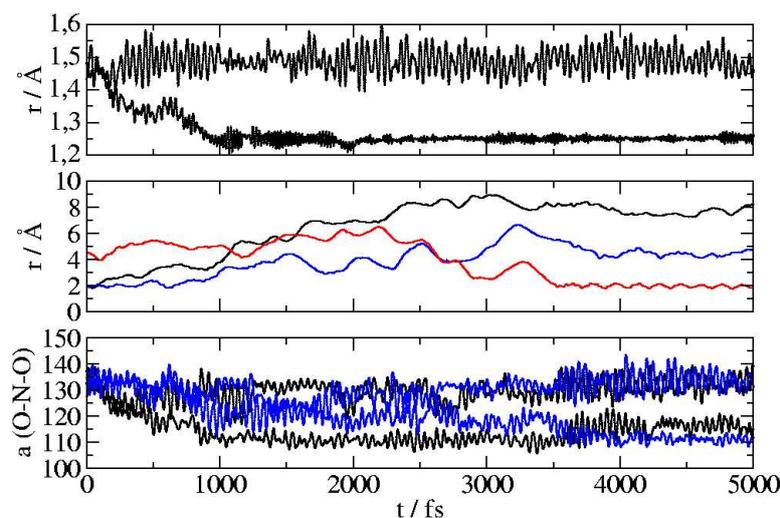


Abbildung 4.25.: Strukturelle Parameter von MMH und NTO während einer Moleküldynamik bei über 300 K; oben: Abstand der Stickstoffatome in den beiden MMH-Molekülen; Mitte: N-N-Abstand in den NTO-Molekülen; unten: Winkel in den NO_2 -Hälften der NTO-Moleküle.

die kinetische Energie der Elektronen, die konstant ansteigt. Das untere Feld gibt die klassische Energie wieder, also die Summe aus der potentiellen Energie des Ensembles und der kinetischen Energie der Kerne. Es ist leicht zu erkennen, dass es eine Korrelation zwischen dem Abfall der klassischen Energie und dem Anstieg der kinetischen Energie der Elektronen gibt. Die potentielle Energie zeigt einen nahezu gleichbleibenden Mittelwert bis auf einen Abfall, der mit dem Temperaturanstieg bei 3-4ps korreliert (Abb. 4.26 oben). Dieser Anstieg ist auf die Bildung von NTO aus zwei Radikalen zu erklären, die im Plot des N-N-Abstandes zwischen den beiden Hälften in Abbildung 4.25 als roter Graph im mittleren Feld dargestellt ist.

Um zu überprüfen, ob durch den Anstieg der kinetischen Energie der Elektronen es zu artifiziellen Reaktionen kommt, wurden die Wellenfunktionen der Strukturen aus der Car-Parrinello-Trajektorie für jeden zehnten Punkt unter periodischen Randbedingungen optimiert. Die relative potentielle Energie aus der Car-Parrinello-Moleküldynamik wurde dann mit den aus den Einzelpunkten erhaltenen relativen Energien verglichen (Abb. 4.27). Erkennbar ist, dass die potentielle Energie in der Car-Parrinello-Moleküldynamik zunehmend von der Born-Oppenheimer-Fläche energetisch abweicht. Die Form des Energieverlaufs ist jedoch bei beiden gleich.

Alle entscheidenden Reaktionen laufen innerhalb von 2 ps ab. Es kann von einem physikalisch sinnvollem Reaktionsgeschehen ausgegangen werden, da die Abweichungen in diesem Zeitraum nicht zu einem qualitativ anderen Verlauf der KS-Energie führen.

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

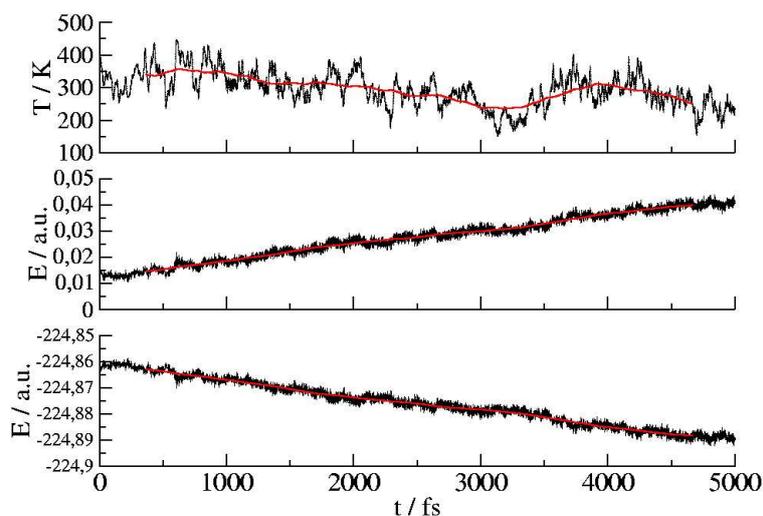


Abbildung 4.26.: Energien während der Simulation aus Abb. 4.25 für ein äquimolares Gemisch aus MMH und NTO. Oben: Temperatur; Mitte: kinetische Energie der Elektronen in atomaren Einheiten; Unten: klassische Energie in atomaren Einheiten.

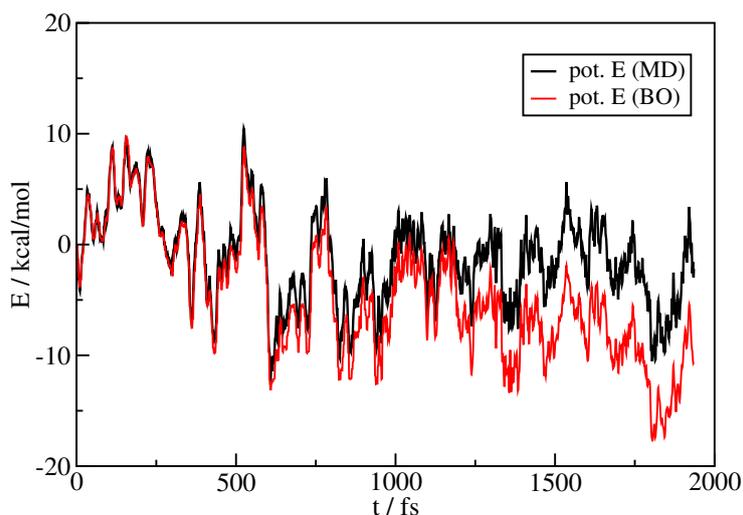
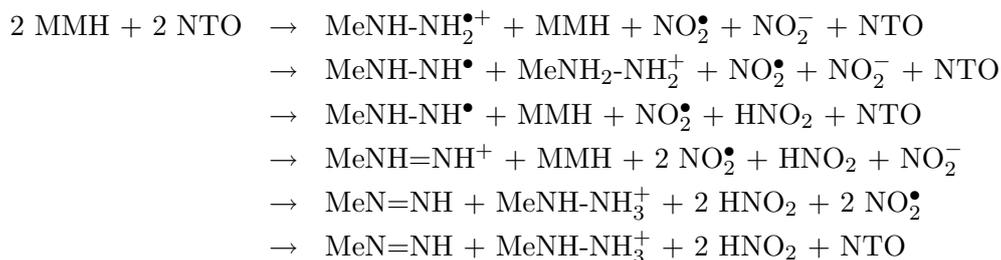


Abbildung 4.27.: Relative potentielle Energie während der ersten 2 ps der Simulation aus Abb. 4.25 aus der Car-Parrinello- Moleküldynamik und aus Einzelpunktrechnungen mit optimierter Wellenfunktion.

Es wurden folgende Reaktionen beobachtet:



4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

Um zu prüfen, ob es neben den beobachteten Reaktionen noch andere mögliche Reaktionspfade gibt, ist eine dritte Moleküldynamik bei leicht veränderten Startparametern durchgeführt worden (Abb. 4.28). Auch hier kommt es zu einer stufenweisen Oxidation von MMH (oberes Feld) unter Reduktion und Dissoziation von NTO (mittleres Feld) und Bildung von salpetriger Säure.

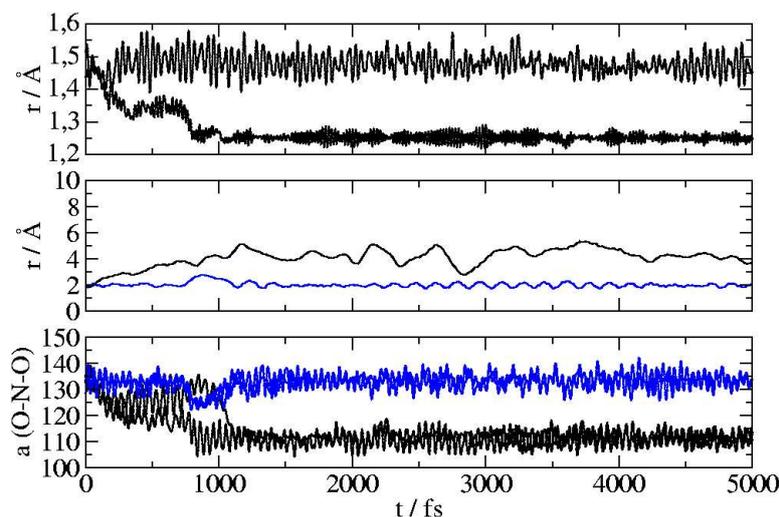
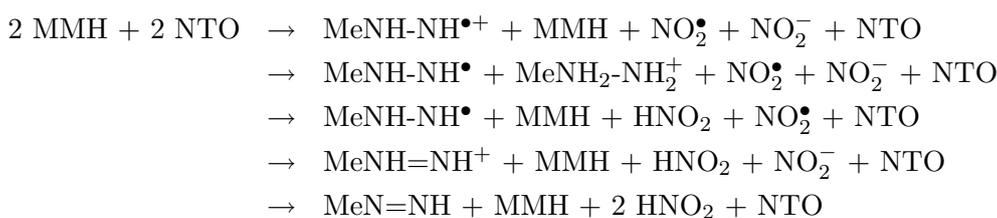


Abbildung 4.28.: Strukturelle Parameter von MMH und NTO während einer Moleküldynamik bei über 300 K; oben: Abstand der Stickstoffatome in den beiden MMH-Molekülen; Mitte: N-N-Abstand in den NTO-Molekülen; unten: Winkel in den NO₂-Hälften der NTO-Moleküle.

Hier fungiert das andere MMH wiederum zunächst als Base, die das Proton schließlich an ein Nitritanion abgibt. Das zweite Proton wird allerdings direkt auf ein NO₂⁻ übertragen.

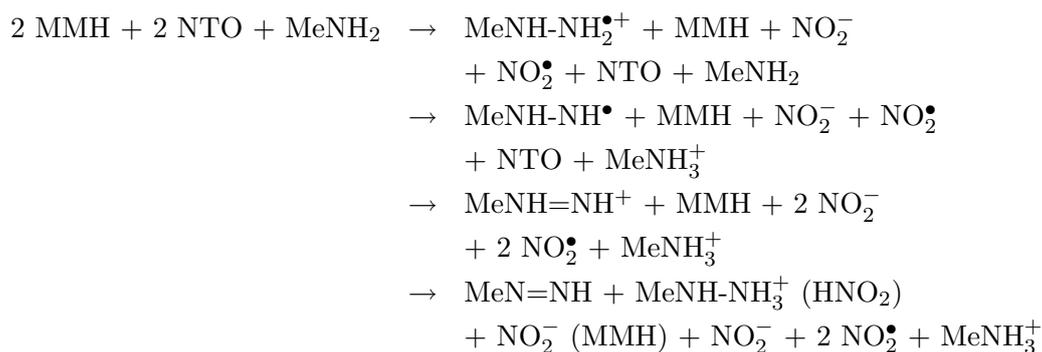


Insgesamt zeigen diese moleküldynamischen Simulationen eine stufenweise Oxidation von MMH zu Methyldiazen und eine Reduktion von NTO mit gleichzeitiger Dissoziation in ein Nitritanion und ein NO₂-Radikal. Die nach den Redoxschritten gebildeten positiv geladenen Ionen (Folgeprodukte der Oxidation von MMH) neutralisieren sich durch Übertragung eines Protons entweder auf ein anderes MMH-Molekül oder ein Nitritanion.

4.4.2. Äquimolare Gemische mit Verunreinigungen

Im nächsten Schritt sollte die Auswirkung von Verunreinigungen, wie Methylamin und salpetriger Säure, auf die beobachtete Reaktion getestet werden.

Dafür wurde zunächst einem äquimolaren Gemisch von MMH und NTO Methylamin beigefügt ($\rho=840 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$). Es wurden zwei Simulationen mit unterschiedlichem Startpunkt durchgeführt (Abb. 4.29 und 4.30). Bei beiden kommt es zur Bildung von Methyl diazen, allerdings einmal in der trans- und einmal in der cis-Form. Die Protonen werden dabei auf Methylamin und ein Nitritanion bzw. MMH-Molekül übertragen.



Bei Zugabe eines Moleküls salpetriger Säure zu einem äquimolaren MMH-NTO-Gemisch

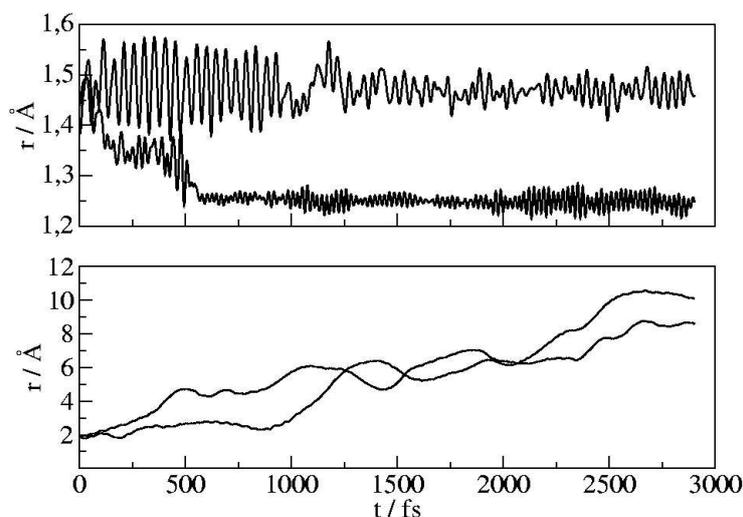


Abbildung 4.29.: Moleküldynamiksimulation eines 1:1-Gemisches MMH/NTO mit Methylamin; oben: Abstand der Stickstoffatome in den beiden MMH-Molekülen; unten: N-N-Abstand in den NTO-Molekülen.

(Dichte $884 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) ist nur eine Redoxreaktion zu beobachten, da die Temperatur zu tief für eine weitere Reaktion gesunken ist (Abb. 4.31). Auch hier ist thermische Energie in die Elektronen geflossen. Um ein verlässlicheres Bild der Reaktionen in einem sauren Umfeld zu bekommen, wurde eine thermostatisierte Moleküldynamik, bei der das elektronische Teilsystem bei einer bestimmten kinetischen Energie gehalten wird, es also

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

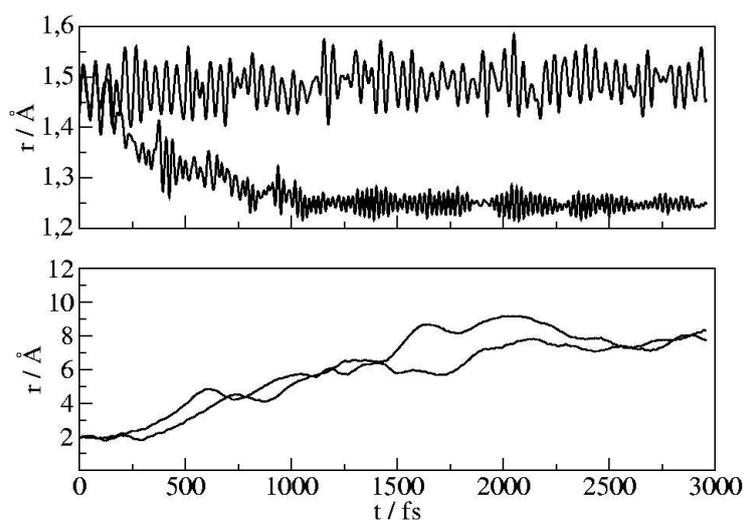


Abbildung 4.30.: Strukturelle Parameter von MMH und NTO während der Moleküldynamik mit Methylamin und leicht veränderten Startbedingungen; oben: Abstand der Stickstoffatome in den beiden MMH-Molekülen; unten: N-N-Abstand in den NTO-Molekülen.

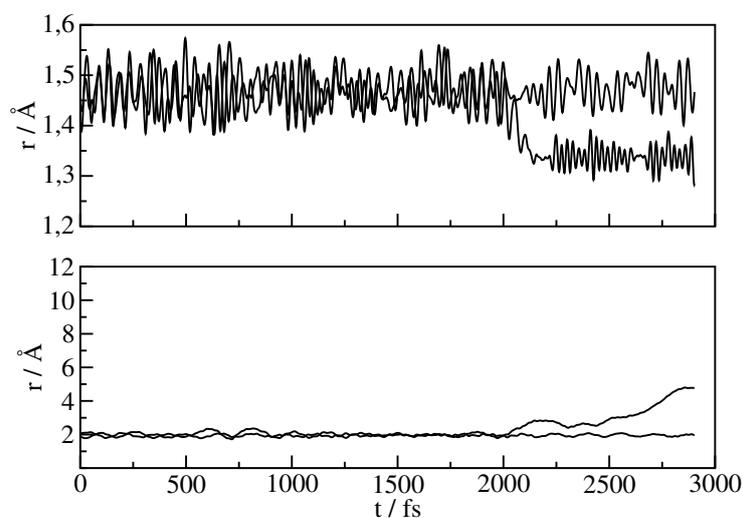


Abbildung 4.31.: Strukturelle Parameter von MMH und NTO während der Moleküldynamik mit salpetriger Säure; oben: Abstand der Stickstoffatome in den beiden MMH-Molekülen; unten: N-N-Abstand in den NTO-Molekülen.

nicht von der Born-Oppenheimer-Fläche „wegdriften“ kann, durchgeführt (Abb. 4.32). Hierbei konnte eine längere Reaktionsdauer betrachtet werden aufgrund der Stabilität, die sowohl die kinetische Energie der Elektronen als auch die klassische Energie zeigen (Abb. 4.33). So reagiert das System vollständig zu Methyl diazen und salpetriger

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

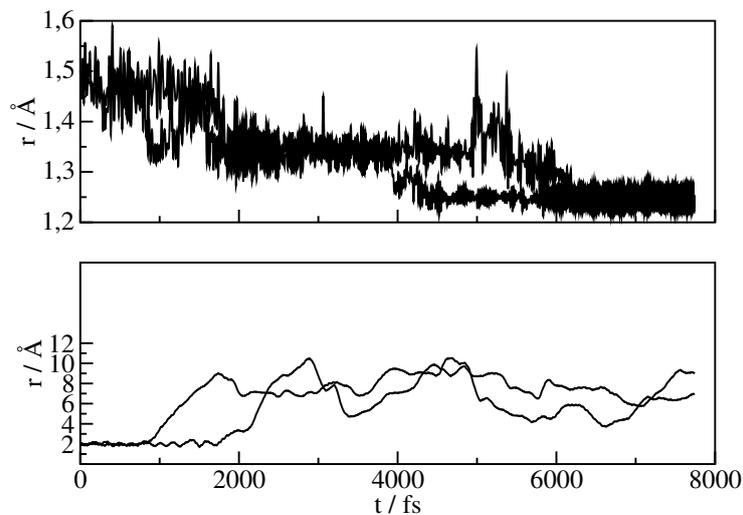


Abbildung 4.32.: Strukturelle Parameter von MMH und NTO während einer thermostatisierten Moleküldynamik; oben: Abstand der Stickstoffatome in den beiden MMH-Molekülen; unten: N-N-Abstand in den NTO-Molekülen.

Säure. Es zeigt sich hierbei, dass zum Einen die Anwesenheit einer Säure als Verunreinigung zu keiner neuen Reaktion führt, und zum Anderen dass bei Thermostatisierung der Moleküldynamik die gleiche Redoxreaktion, wie sie in den Moleküldynamiken eines äquimolaren Gemisches ohne Thermostatisierung beobachtet wurde, abläuft. Darüberhinaus kommt es aufgrund der langen Simulationszeit, zu einer vollständigen Redoxreaktion zwischen den vorhandenen MMH- und NTO-Molekülen. Insgesamt agieren die untersuchten Verunreinigungen lediglich als Brønsted-Basen bzw. -Säuren. Es wurde in den vorliegenden Rechnungen ein relativ großes Verhältnis zwischen den Edukten des Zweikomponententreibstoffs MMH und NTO, und typischen Verunreinigungen untersucht, so dass ebenso für entsprechend kleinere Konzentrationen der Verunreinigungen, wie sie im Experiment auftreten, keine Störung der Reaktion zu Methylamin und salpetriger Säure zu erwarten ist.

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

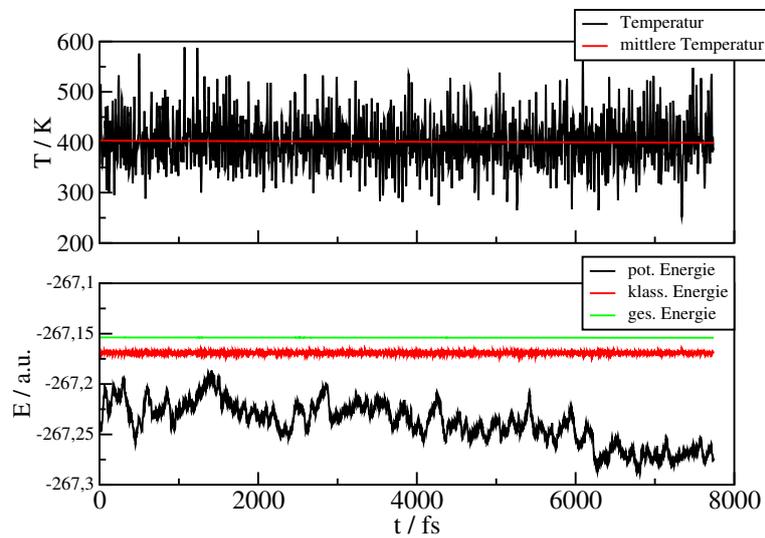


Abbildung 4.33.: Energetische Parameter der thermostatisierten Simulation; oben: Temperatur mit Mittelwert; unten: Gesamt-, klassische und KS-Energie.

4.4.3. Abbau von Methyldiazen

Wie in Abschnitt 4.3 in Abbildung 4.21 bereits dargestellt, liefert der Zerfall von Methyldiazen zu Stickstoff sehr viel Energie, während die Bildung von Methyldiazen nur einen kleineren Teil Energie freisetzt. Somit stellt die Bildung des Methyldiazens eine kalte Vorreaktion vor der eigentlichen Zündung des Gemisches dar, die in jedem Fall bei ausreichender Anzahl an Oxidationsäquivalenten zu erwarten ist. Das optimale Verhältnis von Oxidationsmittel zu Treibstoff liegt bei 2,16 [150]. Auch eine Simulation mit einem Überschuss an NTO zeigt eine Reaktion zu Methyldiazen (Abb. 4.34). Die Protonen werden wieder auf ein Nitritanion und ein Methylaminmolekül, das als Verunreinigung beigefügt wurde, übertragen. Um den Abbau von Methyldiazen zu untersuchen wurden

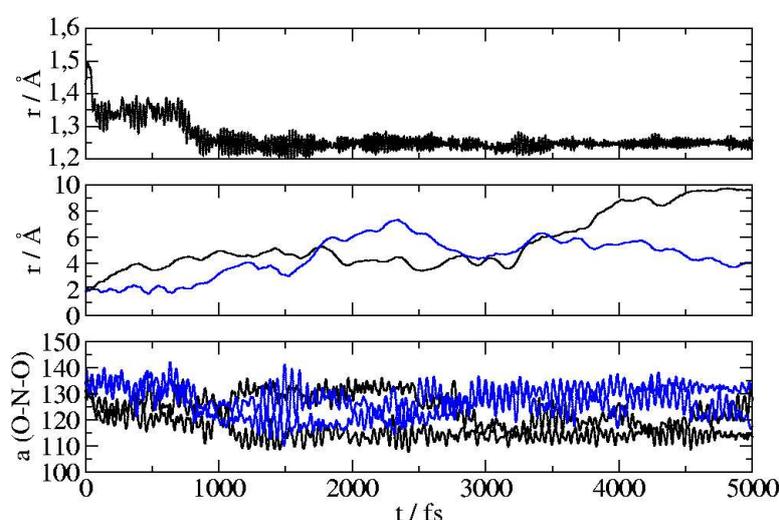


Abbildung 4.34.: Moleküldynamik eines Ensembles aus einem MMH-Molekül und zwei NTO-Molekülen mit Wasser und Methylamin; oben: N-N-Abstand in MMH, Mitte: N-N-Abstand in den NTO-Molekülen, unten: O-N-O-Winkel in den NO_2 -Fragmenten.

die Produkte der kalten Vorreaktion eines äquimolaren Gemisches ohne Verunreinigungen weiter hochgeheizt (Skalierungsfaktor der Temperatur nach jedem Schritt 1,0001). Wie in Abbildung 4.35 zu erkennen ist, kommt es zu keiner Zersetzung des Methyldiazens innerhalb eines Zeitraums von weniger als drei Pikosekunden, da der N-N-Abstand bei durchschnittlich 1,25 Å bleibt. Die Endtemperatur beträgt etwa 600 K. Bei über 400 K dissoziiert das NTO-Molekül und ein Proton wird von einem Nitritanion auf ein anderes übertragen, sowie ein Elektron von einem Anion auf ein NO_2 -Radikal (Abb. 4.35 unten).

In weiteren Moleküldynamiksimulationen wurde getestet, ob ein basisches oder saures Milieu eine Zersetzung des Methyldiazens hervorruft.

Ein Ensemble ($\rho=760 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$), das aus zwei MMH- und zwei Methyldiazen-Molekülen, sowie Methylamin und Wasser besteht, zeigt selbst bei Temperaturen bis 1000 K keine Reaktion auf einer Pikosekundenzeitskala. Ebenso findet bei der Erwärmung von protoniertem Methyldiazen mit Wasser, einem weiteren Methyldiazen und einem Nitritanion

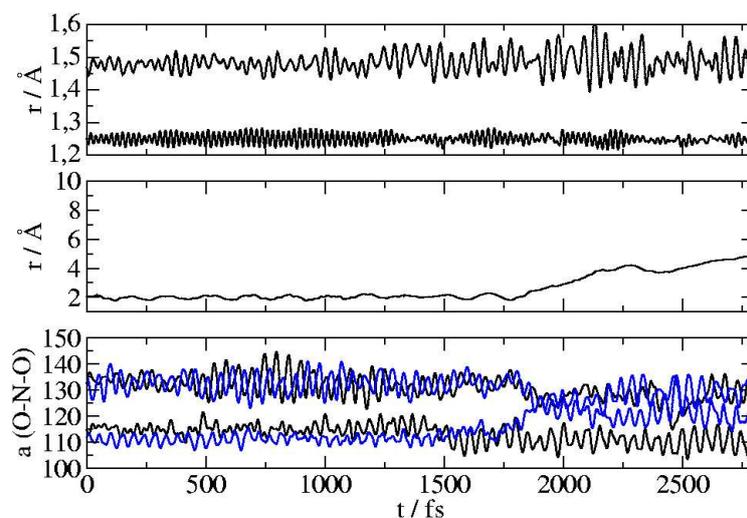


Abbildung 4.35.: Moleküldynamik eines Produktgemisches, welches mit einem Skalierungsfaktor von 1,0001 pro Moleküldynamikschritt hochgeheizt wird; oben: N-N-Abstände im Methyldiazen und dem protonierten MMH-Molekül, Mitte: N-N-Abstand im NTO-Molekül, unten: O-N-O-Winkel der NO_2 -Fragmente.

($\rho=561 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) bis etwa 1100 K lediglich eine Übertragung des Protons auf das Nitratanion innerhalb dieser Zeitskala statt.

In einem Ansatz mit zwei Methyldiazen-Molekülen und drei NO_2 -Radikalen mit einer Dichte von $750 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ zeigt sich bis etwa 650 K auch keine radikalische Abbaureaktion. Die 1965 erstmals beobachteten monosubstituierten Diazene wurden in den darauffolgenden Jahren unter anderem über eine Oxidation des entsprechenden Hydrazins dargestellt und ihr chemisches Verhalten in Lösung und Gasphase untersucht [176,177]. Diese frühen experimentellen Studien belegen eine gewisse kinetische Stabilität und schlagen eine Reihe von Abbaureaktionen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen vor. Beim Diimin nimmt für höhere Temperaturen der Zerfall zu Stickstoff und Wasserstoff im Vergleich zur Disproportionierung zu [169].

Bei Temperaturen über 1000 K zeigt sich in einer Moleküldynamik mit einem Ensemble aus zwei Methyldiazen-Molekülen und drei NO_2 -Radikalen eine Zersetzung des Methyldiazens, bei der zuerst das H-Atom abgespalten wird, wobei sich der N-N-Abstand auf etwa $1,15 \text{ \AA}$ verkürzt, und darauffolgend die Methylgruppe abgespalten wird (Abb. 4.36 oben und Mitte). Da es sich hierbei um eine Moleküldynamik handelt, bei der die Heizrate nicht einem physikalisch realem Wert entspricht, wurde eine weitere Moleküldynamik durchgeführt, bei einer Starttemperatur von etwa 1100 K (Abb. 4.37). Hierbei wird das H-Atom von Methyldiazen von einem NO_2 -Radikal nach etwa 0,7 ps abstrahiert, wobei sich salpetrige Säure bildet. Die Methylgruppe wird bei etwa 2 ps von einem NO_2 -Radikal übernommen, wobei Methylnitrit entsteht. Bei der Freisetzung von Stickstoff steigt die Temperatur abrupt um etwa 500 K nach etwa 1100 fs an.

Ein radikalischer Abbau von Methyldiazen wird in experimentellen Studien in oxidati-

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

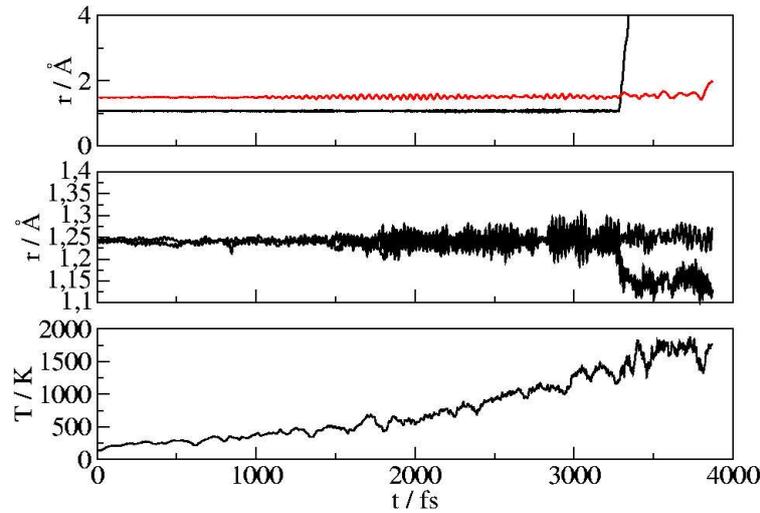


Abbildung 4.36.: Moleküldynamik einer Mischung aus zwei Methyldiazen-Molekülen und drei NO_2 -Radikalen, die mit einem Skalierungsfaktor von 1,0001 pro Moleküldynamikschritt hochgeheizt wird; oben: N-H-Abstand (schwarz) und N-C-Abstand (rot) im Methyldiazen, Mitte: N-N-Abstand im Methyldiazen, unten: Temperatur.

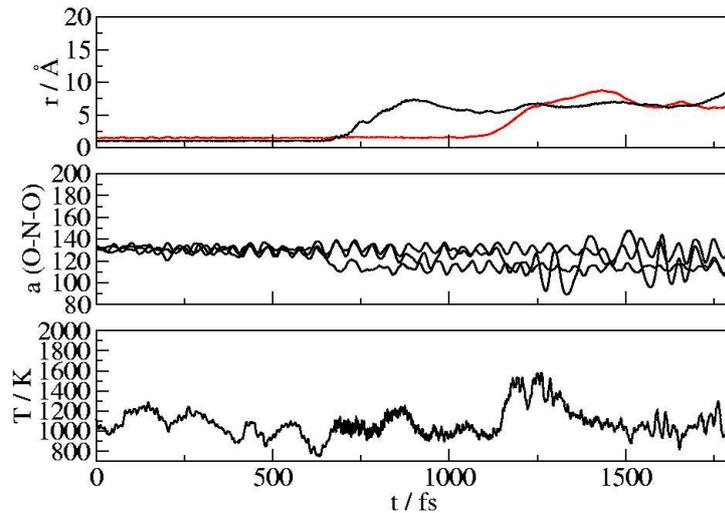


Abbildung 4.37.: Moleküldynamik einer Mischung aus zwei Methyldiazen-Molekülen und drei NO_2 -Radikalen; oben: N-H-Abstand (schwarz) und N-C-Abstand (rot) im Methyldiazen, Mitte: N-N-Abstand im Methyldiazen, unten: Temperatur.

ver Umgebung (mit Sauerstoff) und in der Gasphase vorgeschlagen [177]. Der Anstieg der Temperatur bei der Bildung des außerordentlich stabilen Stickstoffs kann weitere radikalische Zerfallsreaktionen auslösen, die letztlich zu einer kaskadenartigen Zunahme der Temperatur führen. Insgesamt könnte so die eigentliche Zündung ablaufen. Auch

mögliche Abbaureaktionen durch Säure sind nicht auszuschließen, da sich diese während der Reaktion bildet. Auf der betrachteten Zeitskala (Pikosekunden) ist eine Reaktion im Säuren jedoch nicht zu beobachten.

Die sehr hohen Temperaturen, die nötig sind, um auf einer Pikosekundenzeitskala eine Reaktion zu beobachten, bedeuten natürlich nicht, dass die Substanzen thermisch extrem stabil wären. Da pro Simulation nur wenige Schwingungen ausgeführt werden, weist die benötigte Temperaturerhöhung lediglich auf Barrieren hin, die signifikant oberhalb der mittleren kinetischen Energie in jeder Schwingung bei der jeweiligen Temperatur liegen. Der Wert von RT bei Raumtemperatur liegt etwa bei $0,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, was zur Spaltung einer Bindung nicht ausreicht. Um dennoch eine Reaktion zu beobachten, kann die Temperatur erhöht werden, und damit die kinetische Energie der Teilchen. Bei 1000 K besitzen die Teilchen entsprechend mehr thermische Energie und können damit auf einer Pikosekundenzeitskala Barrieren im Bereich von wenigen $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ überwinden.

4.4.4. Überschuss an MMH

Eine Bildung von Methyldiazen als Vorreaktion ist sowohl bei äquimolaren als auch bei Gemischen mit einem Überschuss an Oxidationsmittel zu beobachten. Dabei spielen Verunreinigungen lediglich als Brønsted-Basen oder -Säuren eine Rolle. Da diese Reaktion in den bisherigen Moleküldynamiken stets beobachtet wurde, und zu keinem Temperaturanstieg führte, dürfte es sich hierbei um eine im normalen Zündvorgang auftretende Vorreaktion handeln.

Bisher noch nicht betrachtet wurden Gemische mit einem Überschuss an MMH. Bei der moleküldynamischen Simulation solcher Gemische zeigt sich, dass die MMH-Moleküle teilweise nicht vollständig zum Methyldiazen oxidiert werden, sondern nur ein Elektron abgeben.

Abbildung 4.38 zeigt eine Moleküldynamik mit einer Dichte von $839 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Oben sind die Abstände der Stickstoffe in den MMH-Molekülen dargestellt. Da nur zwei NTO-Moleküle vorhanden sind, können insgesamt nur vier Elektronen aufgenommen werden. In diesem Fall sind dabei ein Methyldiazen und zwei protonierte Methylhydrazylradikale entstanden. Die Temperatur fällt dabei von anfangs durchschnittlich 300 K auf unter 250 K. Gleichzeitig steigt die kinetische Energie im elektronischen Teilsystem. Um eine Drift von der Born-Oppenheimer-Fläche zu vermeiden, wurden Thermostaten für die Kerne und die Elektronen eingesetzt. In den Abbildungen 4.39 und 4.40 sind die struk-

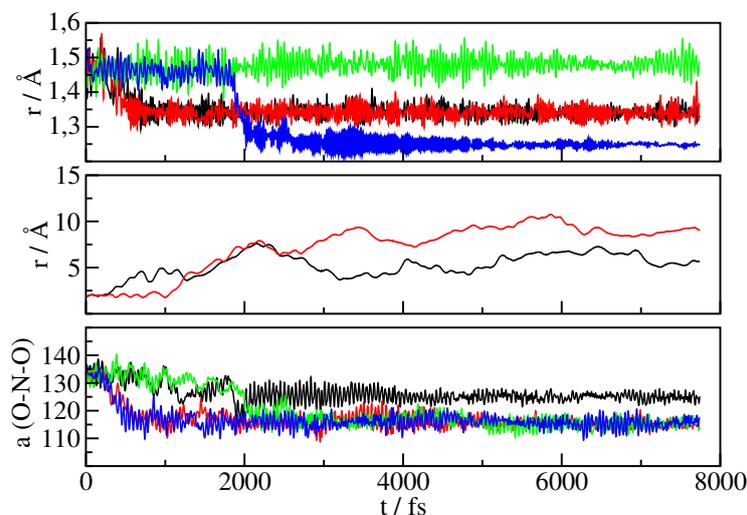


Abbildung 4.38.: Strukturelle Parameter während einer Moleküldynamik mit einem Überschuss an MMH; oben: N-N-Abstand der MMH-Moleküle, Mitte: N-N-Abstand der NTO-Moleküle, unten: O-N-O-Winkel der NO_2 -Fragmente.

turellen Parameter von zwei thermostatisierten Moleküldynamiken dargestellt. Es ist eine Oxidation von zwei MMH- zu zwei Methyldiazen-Molekülen unter Bildung von vier Nitritanionen zu beobachten.



Die Moleküldynamik zeigt eine Temperatur von durchschnittlich 300 K. Die Energien während der Simulation sind in Abbildung 4.41 in schwarz dargestellt. In einer zwei-

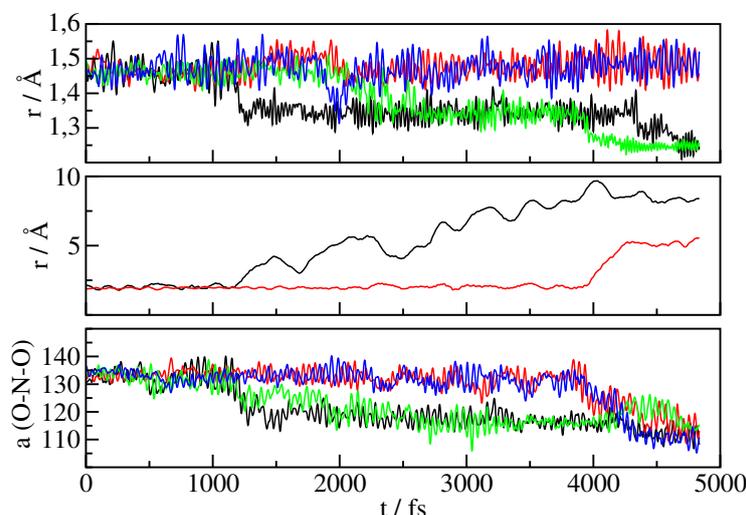
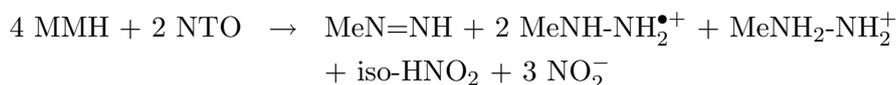


Abbildung 4.39.: Strukturelle Parameter während einer thermostatisierten Moleküldynamik mit einem Überschuss an MMH; oben: N-N-Abstand der MMH-Moleküle, Mitte: N-N-Abstand der NTO-Moleküle, unten: O-N-O-Winkel der NO_2 -Fragmente.

ten Simulation (Abb. 4.40) bei höherer Temperatur (350 K) bilden sich insgesamt zwei protonierte Methylhydrazylradikale, ein protoniertes MMH-Molekül, Methyl diazen, isosalpetrige Säure (größerer O-N-O-Winkel im unteren Feld) und drei Nitritanionen.



Bei der iso-Form der salpetrigen Säure ist das H-Atom nicht an eines der beiden Sauerstoffatome gebunden, sondern an den Stickstoff. Die Gesamtenergie und die klassische Energie (Abb. 4.41 rot) verlaufen während der etwa 8 ps konstant, zweitens mit Oszillation um einen konstanten Wert. Die potentielle Energie zeigt einen schnelleren Abfall als bei der Moleküldynamik bei niedrigerer Temperatur. Eine klare Aussage, ob höhere Temperaturen den zweiten Oxidationsschritt vor der Oxidation eines weiteren MMH-Moleküls begünstigen, ist jedoch nicht abzuleiten, da in einer zweiten thermostatisierten Moleküldynamik bei 300 K (wie bei der Moleküldynamik in Abb. 4.39) ebenso ein Methyl diazen-Molekül und zwei protonierte Methylhydrazylradikale entstehen.

Insgesamt ist es plausibel, dass ein Überschuss an Reduktionsmittel zu einer unvollständigen Oxidation von MMH führt, bei der die Reaktion auf der Oxidationsstufe der Methylhydrazylradikale stehenbleibt. Ein gewisser Anteil der MMH-Moleküle wird weiterhin bis zum Methyl diazen oxidiert, je nachdem wie viele Möglichkeiten für ein NTO-Molekül in der unmittelbaren Umgebung existieren ein Elektron aufzunehmen. Eine Abgabe des Protons nach der Oxidation konnte bei den Moleküldynamiken auf einer Pikosekundenzeitskala nicht beobachtet werden. Dies kann an einer Stabilisierung des Ionenpaares (MMH-Radikalkation und Nitritanion) liegen, die eine Übertragung des

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

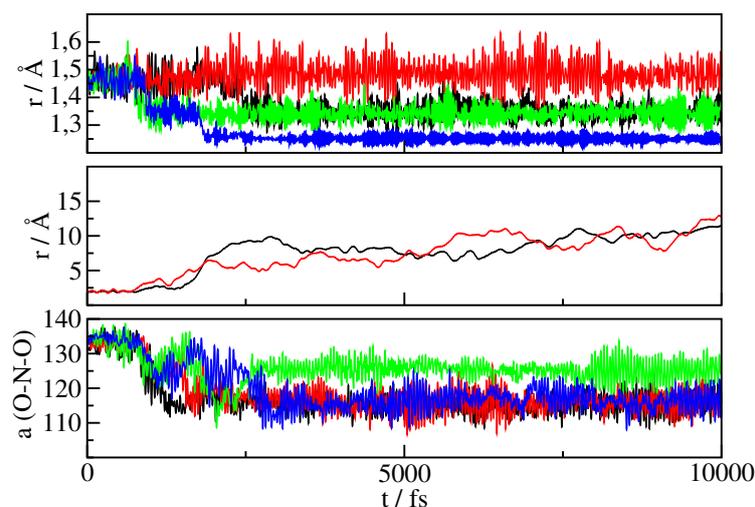


Abbildung 4.40.: Strukturelle Parameter während einer thermostatisierten Moleküldynamik mit einem Überschuss an MMH; oben: N-N-Abstand der MMH-Moleküle, Mitte: N-N-Abstand der NTO-Moleküle, unten: O-N-O-Winkel der NO_2 -Fragmente.

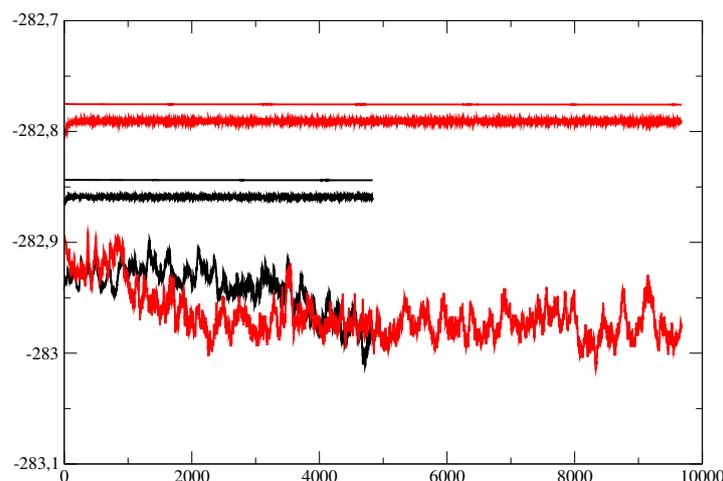
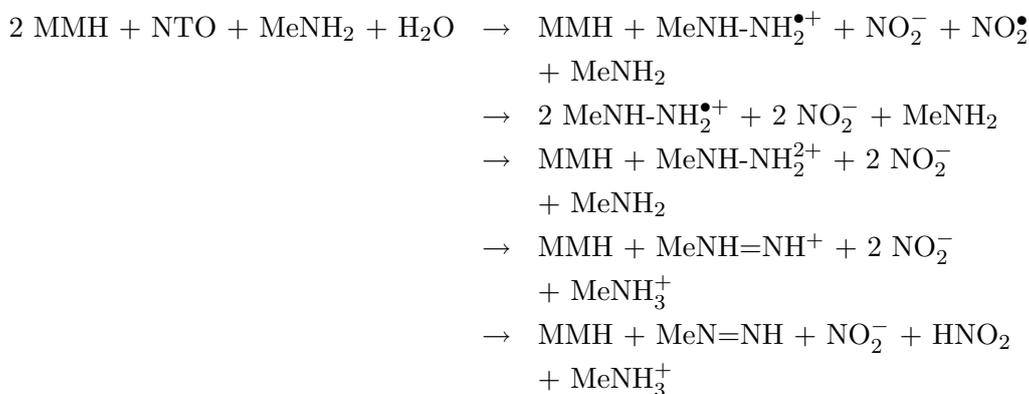


Abbildung 4.41.: Energien während den zwei thermostatisierten Moleküldynamiken aus Abbildung 4.39 (schwarz) und 4.40 (rot); von oben nach unten: Gesamtenergie, klassische Energie und potentielle Energie.

Protons vom Methylhydrazylradikal auf ein Nitritanion verlangsamt. Desweiteren steht bei einem Ensemble mit je zwei Molekülen MMH und NTO neben dem gebildeten Nitritanion noch ein MMH-Molekül zur Verfügung, um das Proton aufzunehmen und mit dem Nitritanion ein Ionenpaar zu bilden. Bilden sich viele protonierte Methylhydrazylradikale in kurzer Zeit, ist die unmittelbare Umgebung zu sauer. Bei Durchmischung mit unverbrauchtem Monomethylhydrazin ist eine Übertragung des Protons auf ein MMH-

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

Molekül zu erwarten, da durch die Oxidation die Acidität zunimmt. Verunreinigungen, wie Methylamin und salpetrige Säure wurden einem Überschuss an MMH ebenso beigefügt, allerdings konnte auch hier nicht eine neue Reaktion beobachtet werden. Zwar ist Methylamin als Base sicherlich ein Protonenakzeptor, der zur Bildung von neutralen Methylhydrazylradikalen beiträgt, allerdings ist dieser Aspekt aufgrund der zu erwartenden geringen Konzentration an Methylamin im Vergleich zu MMH eher untergeordnet. Im weiteren wurde untersucht, welche Folgereaktionen die Bildung von mehreren Methylhydrazylradikalen auslösen kann. Eine Disproportionierung zweier protonierter Methylhydrazylradikale ist in einer Simulation von zwei MMH-Molekülen mit einem NTO-Molekül und Wasser, sowie Methylamin zu beobachten (Abb. 4.42). Es ist an den N-N-Abständen in den MMH-Molekülen zu erkennen, dass beide zunächst ein Elektron abgeben, dann jedoch bei einem der Abstand wieder länger wird und beim anderen sich die Bindung verkürzt. So bildet sich bei dieser Reaktion letztlich MMH und ein protoniertes Methyldiazin.



Eine Verkürzung des N-N-Abstands im zweifach positiv geladenen MMH-Molekül kann erst nach der Abgabe eines Protons an das Methylamin-Molekül stattfinden, was an der verzögert zum N-N-Abstand im MMH auftretenden Änderung der N-N-Bindung in Abbildung 4.42 zwischen 1,5-2 ps zu erkennen ist.

Eine γ -Radiolyse-Studie [178] in deoxygenierter wässriger Lösung von Hydrazin ergibt, dass die Disproportionierung zweier Hydrazyl-Radikale zu Diazin und Hydrazin eine Nebenreaktion der Dimerisierung ist. Da hierbei keine neue Verbindung entsteht führt dieser Reaktionspfad bei einem MMH-Überschuss nicht zu einer Erklärung für ein unkontrolliertes Verhalten.

Die Rekombination zweier Methylhydrazylradikale zu Dimethyltetrazan erzeugt hingegen eine neue sehr energiereiche Verbindung. Diese Reaktion wurde bereits 1955 [179] erwähnt, als mögliche Reaktion bei der Thermolyse von Hydrazin mit anschließendem Ausfrieren der Produkte. Puls-Radiolyse-Experimente [178, 180, 181, 182] zeigen einen Abbau von Hydrazin in wässriger Lösung über Tetrazan, als Produkt der Dimerisierung, das über Triazen zu Stickstoff und Ammoniak zerfällt. Bei der Additionsreaktion zweier Methylhydrazylradikale zu Dimethyltetrazan werden etwa $20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ frei (Abschnitt 4.2.4). Diese Energie muss von einem dritten Körper aufgenommen werden, um eine stabile Bindung entstehen zu lassen. Ein solcher Dreikörperstoss ist in dichteren Phasen möglich oder an einer Wand des Reaktionsgefäßes. Tiefe Temperaturen begünstigen

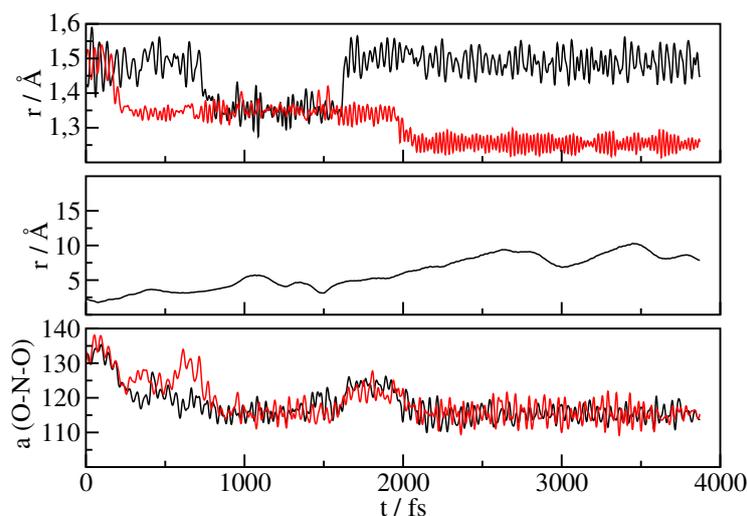


Abbildung 4.42.: Strukturelle Parameter während einer Moleküldynamik mit einem Überschuss an MMH; oben: N-N-Abstand in den MMH-Molekülen, Mitte: N-N-Abstand in NTO, unten: O-N-O-Winkel der Stickstoffdioxidfragmente.

ebenso eine solche Reaktion, solange die Reaktionspartner genügend beweglich bleiben, um überhaupt miteinander zu reagieren. Diese Reaktion stellt ein in Moleküldynamiken seltenes Ereignis dar, da ein Dreikörperstoß erst bei einem Ensemble mit einer größeren Anzahl an Molekülen, also mit genügend Stoßpartnern, wahrscheinlicher ist.

Abbildung 4.43 zeigt eine Moleküldynamik bei der ein Ensemble aus vier Methylhydrazylradikalen mit einer Dichte von $774 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ bei einer Temperatur von etwa 300 K simuliert wurde. Innerhalb der ersten 100 fs bildet sich eine N-N-Bindung zwischen den radikalischen Enden zweier Methylhydrazylradikale aus (Abb. 4.43 oben), die etwa um $1,45 \text{ \AA}$ oszilliert. Während der Additionsreaktion steigt die Temperatur um etwa 150 K an und die potentielle Energie sinkt um etwa $20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dies entspricht in etwa der Energie, die bei der Bildung von Dimethyltetrazan aus zwei Methylhydrazylradikalen laut statischen Rechnungen (Abschnitt 4.2.4) frei wird.

Ein Überschuss an MMH kann zur Entstehung der sehr energiereichen Verbindung Dimethyltetrazan führen, neben der Bildung von Methyl diazen. Dimethyltetrazan stellt ein hochenergetisches Teilchen dar, ebenso wie Tetrazan, das bisher nicht isoliert werden konnte [169]. Eine Darstellung der perfluorierten, methylsubstituierten Verbindung Hexakis(trifluoromethyl)-Tetrazan [170, 171] gelang deshalb erstmals 1990. Auf den Abbau soll nun im folgenden Abschnitt eingegangen werden.

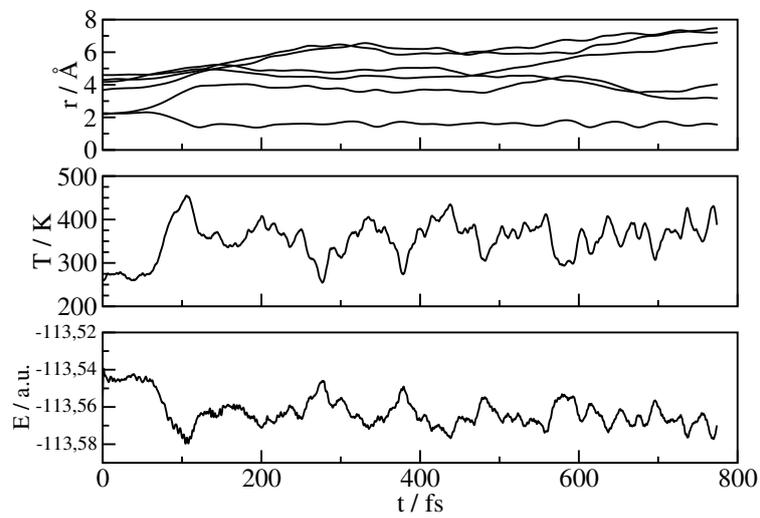


Abbildung 4.43.: Moleküldynamik von vier Methylhydrazylradikalen, oben: Abstand zwischen den radikalischen Zentren der Moleküle, Mitte: Temperatur, unten: potentielle Energie während der Simulation.

4.4.5. Abbau von Dimethyltetrazan

Ein Abbau von Tetrazan kann sowohl in saurem als auch in basischem Milieu erfolgen. Das Zersetzungsprodukt Triazen kann in einem weiteren Schritt zu Stickstoff und Ammoniak abgebaut werden. Kinetische Untersuchungen können im Säuren nur den Abbau von Triazen untersuchen, während der Abbau von Tetrazan zu rasch erfolgt, um experimentell gemessen zu werden [180]. Eine theoretische Studie zu den thermochemischen Eigenschaften von Tetrazan ergibt für die N-Atome in Tetrazan eine höhere Protonenaffinität als Ammoniak [172].

Es wurde getestet, ob ein Abbau im Basischen mit Car-Parrinello-Moleküldynamik zu beobachten ist. Trotz des Heizens des Ensembles auf etwa 800 K innerhalb von 3100 fs war keine Reaktion zu beobachten. Auch eine Moleküldynamik mit NTO zeigte keine Reaktion. Enthielt das Ensemble jedoch eine Säure, wie HNO_3 oder HNO_2 , zeigt sich eine Zersetzung bei Dimethyltetrazan innerhalb weniger Pikosekunden. Abbildung

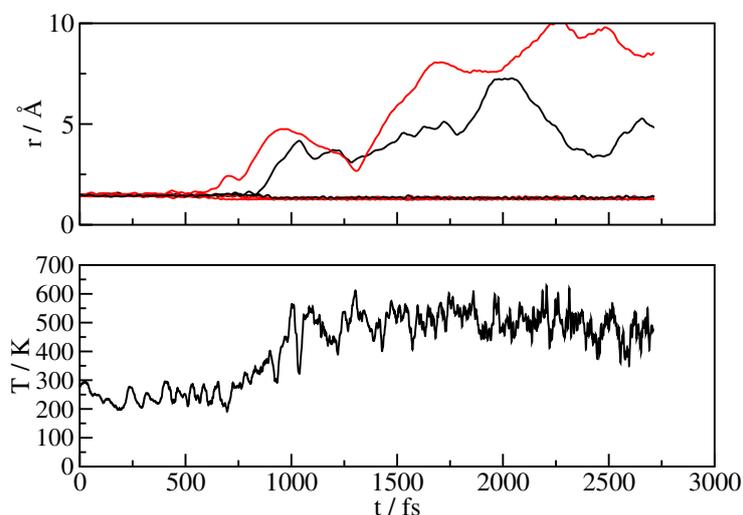


Abbildung 4.44.: Abstände der benachbarten Stickstoffatome in den Dimethyltetrazan-Molekülen (oben), wobei eine Farbe für je ein Molekül steht, und Temperatur während der Simulation (unten).

4.44 zeigt eine Moleküldynamik, bei der ein Verhältnis von salpetriger Säure zu Tetrazan von 1:1 vorliegt (Dichte $910 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$). Oben sind die N-N-Abstände in den beiden Dimethyltetrazan-Molekülen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass jeweils eine Bindung in den Dimethyltetrazan-Molekülen bricht. Die dabei abgespaltenen Teilchen sind Methylamin-Moleküle unter gleichzeitiger Bildung von Methyltriazen. Die Temperatur (Abb. 4.44 unten) steigt um etwa 250 K an. Bei der Abspaltung von Methylamin bleibt zunächst positiv geladenes Methyltriazen zurück, welches durch Abgabe von einem Proton neutralisiert wird. Dabei kann das Proton an ein Nitritanion wieder abgegeben werden oder, wie in diesem Fall, auf ein zweites Dimethyltetrazan-Molekül übertragen werden, welches wiederum in Methylamin und protoniertes Methyltriazen zerfällt. In Abbildung 4.45 sind nochmals die N-N-Bindungslängen der Dimethyltetrazan-Moleküle

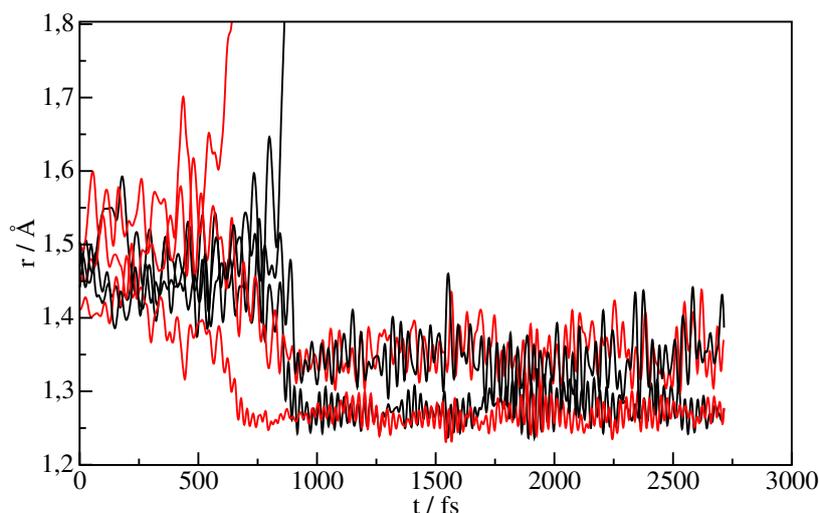


Abbildung 4.45.: Abstände der benachbarten Stickstoffatome in den Dimethyltetrazan-Molekülen wie in Abbildung 4.44 vergrößert dargestellt.

vergrößert dargestellt. Nachdem sich ein Methylamin-Molekül abgespalten hat, verkürzt sich jeweils einer der beiden N-N-Abstände auf etwas über 1,25 Å und der andere auf etwa 1,35 Å. Es ist also zum einen die Bildung einer Doppelbindung zu beobachten und zum anderen eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des sp^3 -hybridisierten Stickstoffatoms, die zu einer Verkürzung der Einfachbindung führt (vgl. MMH \approx 1,45 Å). Schematisch ist ein Abbau im Sauren, wie in Abbildung 4.46 dargestellt, zu beobachten.

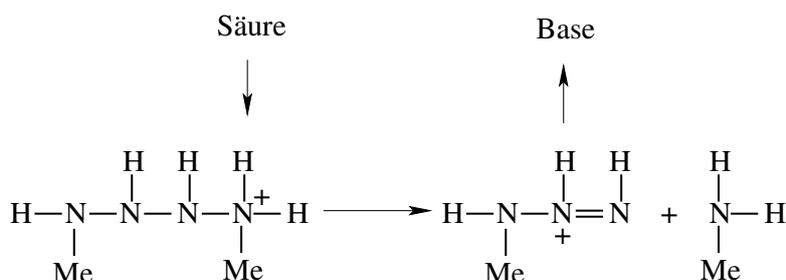


Abbildung 4.46.: Schema des säurekatalysierten Abbaus von Dimethyltetrazan zu Methylamin und protoniertem Methyltriazen.

Eine weitere Möglichkeit der Protonierung eines 1,4-Dimethyltetrazan-Moleküls bieten die zentralen Stickstoffatome (Abb. 4.48). Das Molekül zerfällt im darauffolgenden Schritt in zwei Hälften, so entsteht dabei MMH und protoniertes Methyltriazen. Die Produkte entsprechen der Disproportionierungsreaktion zweier Methylhydrazylradikale zu MMH und Methyltriazen (Abb. 4.47). Es ist zu erkennen, dass sich nur eine N-N-Bindung in einem der Dimethyltetrazan-Moleküle (rote Linien) spaltet. Die Bruchstücke weisen

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

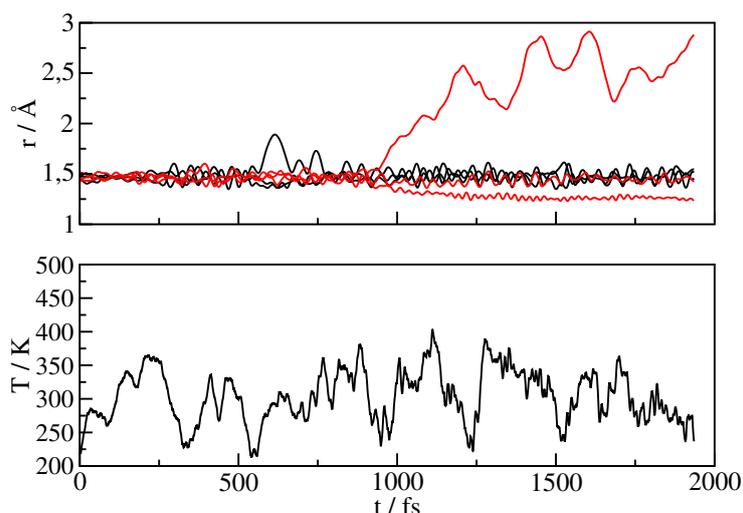


Abbildung 4.47.: Abstände der benachbarten Stickstoffatome in zwei Dimethyltetrazan-Molekülen (oben) und Temperatur (unten) während der Simulation eines Ensembles aus zwei Dimethyltetrazan-Molekülen und vier Molekülen salpetriger Säure.

einen N-N-Abstand von etwa 1,25 Å und etwa 1,45 Å auf (Abb. 4.49). Der längere von beiden gibt den Abstand der Stickstoffatome im MMH wieder und die andere Bindungslänge entspricht dem protonierten Methyldiazen. Die Temperatur zeigt bei der

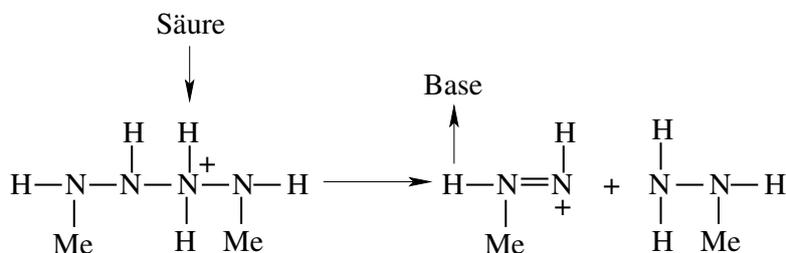


Abbildung 4.48.: Schema des säurekatalysierten Abbaus von Dimethyltetrazan zu MMH und protoniertem Methyldiazen.

Spaltung von Dimethyltetrazan in MMH und protoniertem Methyldiazen keinen signifikanten Anstieg, im Gegensatz zum Abbau zu Methylamin und Methyltriazen.

4. Zweikomponententreibstoff MMH-NTO

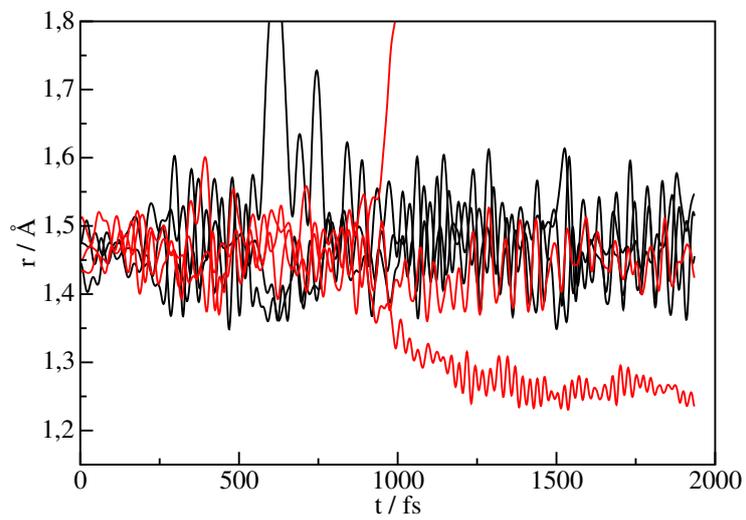


Abbildung 4.49.: Abstände der benachbarten Stickstoffatome in den Dimethyltetrazan-Molekülen wie in [Abbildung 4.47](#) vergrößert dargestellt.

4.4.6. Methyltriazen

Ausgehend vom Abbau der Stickstoffkette von Dimethyltetrazen im Sauren sollte nun untersucht werden, ob der Abbau von Methyltriazen analog oder in einem anderen Mechanismus erfolgt. Experimentelle Befunde zeigen eine Zersetzung von Methyltriazen im Sauren und stark Basischen [180, 181]. Triazen zersetzt sich bei Raumtemperatur in wäßrigem Medium mit einer Halbwertszeit von $\frac{1}{100}$ s im Sauren und bis zu 1000 s im Basischen. Als Ansatz wurde ein Ensemble aus zwei Methyltriazen- und vier HNO₂-Molekülen mit einer Dichte von 1016 g·l⁻¹ bei durchschnittlich 400 K simuliert. In einem Zeitraum von 4,8 ps zeigte sich jedoch nur eine Umlagerung von 3-Methyltriazen nach 1-Methyltriazen (Schema Abb. 4.50). Bei dieser Reaktion wurde das Methyltria-

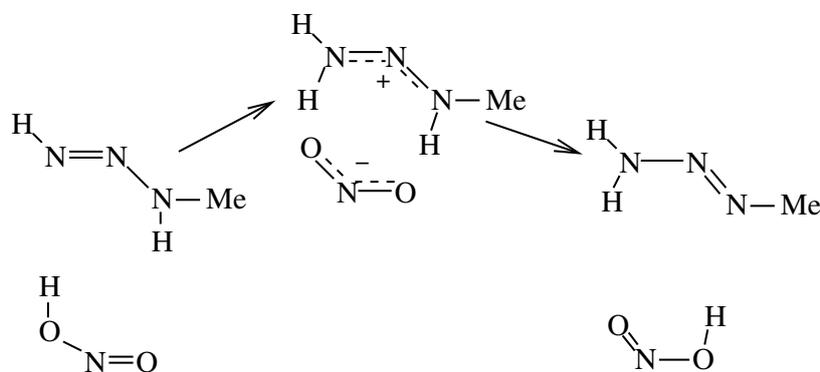


Abbildung 4.50.: Schema der Umlagerung von 3-Methyltriazen zu 1-Methyltriazen.

zen am endständigen sp²-hybridisierten Stickstoffatom von salpetriger Säure protoniert. Das zur Methylgruppe geminale H-Atom wird für kurze Zeit vom entstandenen Gegenion NO₂⁻ aufgenommen. Dabei bildet sich das um 7,44 kcal·mol⁻¹ energetisch günstigere 1-Methyltriazen (Tabelle 4.8), welches im nächsten Schritt protoniert wird. Dabei werden die beiden N-N-Bindungen im Triazengerüst etwa gleich lang (Abb. 4.51). Eine andere Moleküldynamik bei niedrigerer Temperatur zeigt eine Protonierung direkt am sp²-hybridisierten Stickstoffatom. Auch hier kommt es zu einem Angleich der beiden N-N-Abstände (Abb. 4.52). Weitere Simulationen von Methyltriazen und salpetriger Säure bei anderen Temperaturen, sowie mit einem 1:1-Verhältnis und anderer Dichte (704 g·l⁻¹), zeigen ebenso lediglich die Protonierung des Methyltriazens auf einer Zeitskala von wenigen Pikosekunden und über einen Temperaturbereich von 300 bis 1300 K. Sind im Ensemble mit salpetriger Säure noch MMH-Moleküle enthalten, werden diese neben Methyltriazen ebenso protoniert.

Simulationen eines Ensembles mit einer Dichte von 784 g·l⁻¹ bestehend nur aus Methyltriazen zeigen bei Temperaturen von 300 - 800 K keine Reaktionen, die auf einen bimolekularen Abbaumechanismus schließen lassen. Auch lassen sich keine Reaktionen mit Radikalen, wie dem NO₂- oder dem Hydrazylradikal, innerhalb einer Pikosekundenzeitskala beobachten. Ein oxidativer Mechanismus z.B. mit NTO ist ebenso auf einer Pikosekundenzeitskala nicht aufgetreten. Die experimentell beobachtete Zersetzung von

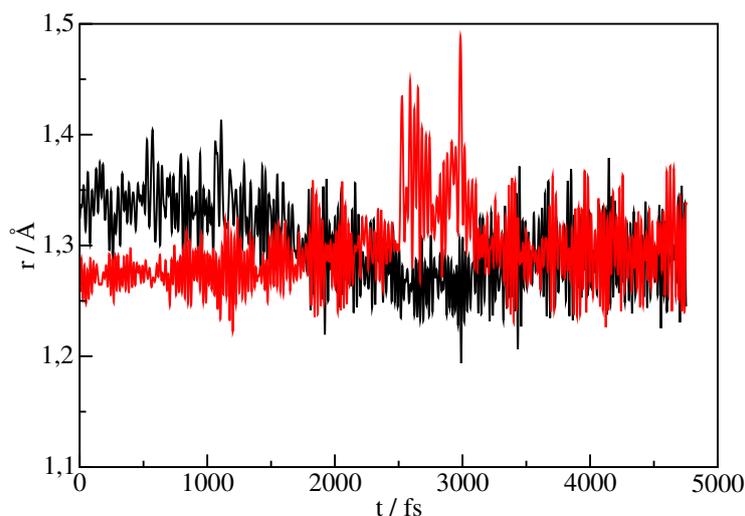


Abbildung 4.51.: N-N-Bindungslängen von einem Methyltriazen während einer Moleküldynamik mit Umlagerung von 3-Methyltriazen zu 1-Methyltriazen und anschließender Protonierung am sp^3 -hybridisierten N-Atom.

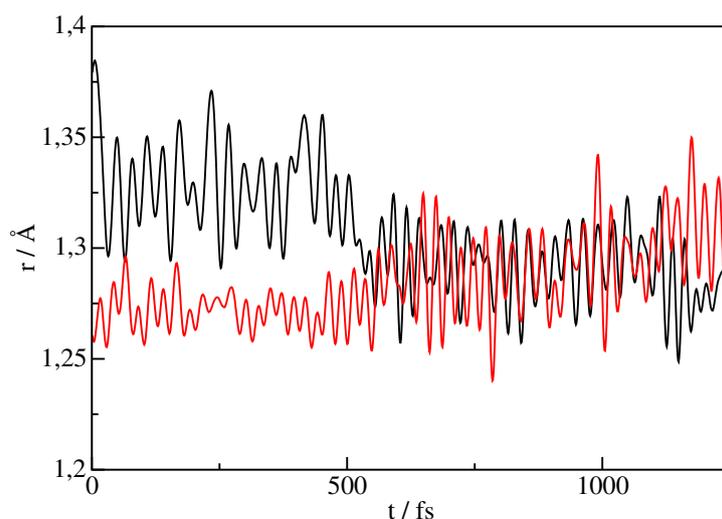


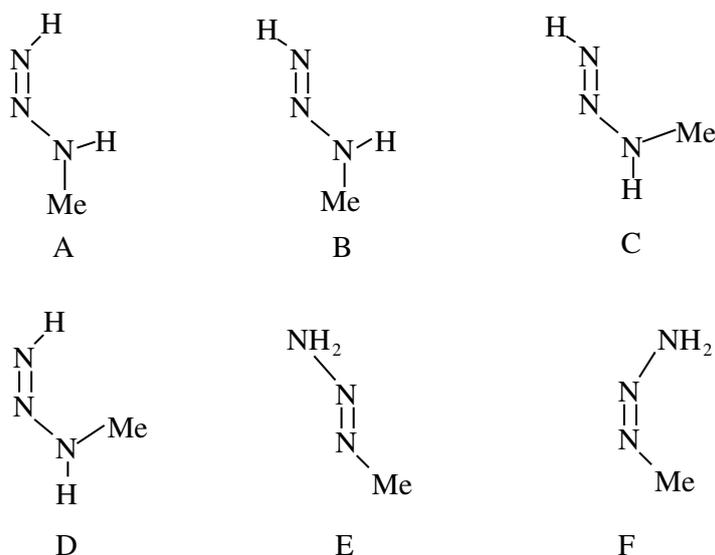
Abbildung 4.52.: N-N-Bindungslängen von einem Methyltriazen während einer Moleküldynamik mit Protonierung am sp^2 -hybridisierten N-Atom.

Triazen im Basischen wurde in einem Ensemble mit Base (Methylamin) und Wasser nachgestellt. Es konnten aber keine Reaktion innerhalb der zugänglichen Zeitskala von wenigen Pikosekunden beobachtet werden.

Die Zersetzung von Methyltriazen in Methylamin und Stickstoff dürfte den größten Anteil Energie freisetzen (Schema 4.20 und Tabelle 4.7 in Abschnitt 4.3), da hier nicht nur das stabile Teilchen Methylamin, sondern zusätzlich der äußerst stabile Stickstoff

Tabelle 4.8.: Relative Energien in kcal·mol⁻¹ der verschiedenen Methyltriazen Isomere (B3LYP/6-31G**).

Isomer	$E_{rel,0}$
A	6,98
B	1,95
C	1,32
D	7,44
E	0,00
F	6,58

**Abbildung 4.53.:** Verschiedene Strukturisomere von Methyltriazen.

entsteht. Diese Reaktion lässt sich jedoch nicht auf einer der Car-Parrinello-Moleküldynamik zugänglichen Zeitskala beobachten. Ein Grund für den langsameren Abbau von Methyltriazen im Vergleich zum sehr raschen Abbau von Dimethyltetrazan kann durch eine n- π -Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am sp³-hybridisierten Stickstoff mit der N-N-Doppelbindung erklärt werden. Diese Wechselwirkung führt dazu, dass das Methylamin-Fragment in der Moleküldynamik aus Abbildung 4.51 sich auf einer Piko-skundenzeitskala nicht abspaltet.

In den meisten Fällen beobachtet man lediglich die Protonierung des sp²-hybridisierten Stickstoffatoms am freien Elektronenpaar, da dieses senkrecht zu den π -Orbitalen steht

und somit nicht in diese Wechselwirkung einbezogen ist. Die niedrigere Basizität am sp^3 -Stickstoffatom in Methyltriazen ist analog zu den berechneten Eigenschaften in Tetrazen [183], bei dem die Methylgruppe in den Strukturen **E** und **F** in Abbildung 4.53 durch eine NH_2 -Gruppe ersetzt ist. Folge der $n-\pi$ -Wechselwirkung ist die Verkürzung der Einfachbindung und Verlängerung der Doppelbindung in Methyltriazen bei Protonierung, wie sie in den Abbildungen 4.51 und 4.52 dargestellt ist. Auch das höchstbesetzte Molekülorbital (Abb. 4.54) zeigt eine Delokalisierung über die gesamte Stickstoffkette.

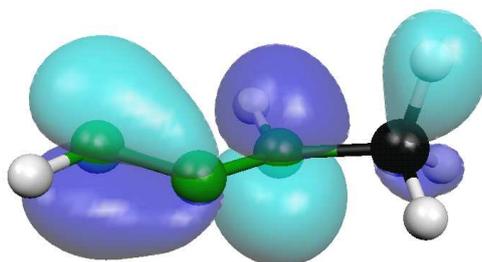


Abbildung 4.54.: Höchstbesetztes Molekülorbital von Methyltriazen, berechnet mit HF/6-31G**.

4.5. Zusammenfassung

Im Zweikomponententreibstoffsystem MMH/NTO konnte mit Hilfe von Car-Parrinello-Moleküldynamik eine kalte Vorreaktion beobachtet werden, die vor der eigentlichen Selbstzündung auftritt. Diese Reaktion findet in Gemischen mit gleichem Verhältnis an Oxidationsmittel (NTO) und Treibstoff (MMH) bzw. mit einem Überschuss an Oxidationsmittel bei Temperaturen über 300 K statt. Statische Rechnungen zeigen für die Redoxschritte hohe Barrieren, da hierbei geladene Zwischenstufen entstehen, die in der Gasphase energetisch sehr ungünstig sind. Durch die in den Moleküldynamiken enthaltene Coulomb-Wechselwirkung laufen sie jedoch dort spontan ab. Das neben salpetriger Säure innerhalb von wenigen Pikosekunden gebildete Methyldiazen liefert erst bei seiner Zersetzung den Großteil der Energie. Seine Bildung wird durch typische Verunreinigungen, wie Methylamin, Wasser oder salpetrige Säure, nicht beeinflusst.

Ein möglicher Mechanismus für die eigentliche Zündung ist in den Moleküldynamiken erst bei Temperaturen über 1000 K auf einer Pikosekundenzeitskala zu beobachten. Dabei spaltet sich im Methyldiazen das H-Atom unter gleichzeitiger Verkürzung der N-N-Bindung ab und wird auf ein Radikal, wie z.B. NO_2 , übertragen. Die Methylgruppe wird im nächsten Schritt unter Bildung von Stickstoff auf ein anderes NO_2 -Radikal transferiert, wobei Methylnitrit entsteht. Die Temperatur zeigt bei dieser Reaktion einen starken Anstieg.

Unkontrolliertes Verhalten könnte bei einem Überschuss an Treibstoff resultieren. Hierbei konnte in den Moleküldynamiken eine unvollständige Oxidation beobachtet werden. Die einfach oxidierten MMH-Moleküle können disproportionieren unter Bildung von MMH und Methyldiazen. Neben dieser Reaktion kann sich vor allem bei tiefen Temperaturen über eine Additionsreaktion Dimethyltetrazen bilden. Bei dessen Bildung beobachtet man einen Temperaturanstieg. In saurer Umgebung kommt es zu einer raschen Protonierung, z.B. durch salpetrige Säure. Dabei können durch Protonierung eines mittleren Stickstoffatoms letztlich MMH und Methyldiazen gebildet werden, Produkte, die ebenso aus der Disproportionierung zweier Methylhydrazylradikale resultieren. Daneben ist eine Protonierung eines endständigen Stickstoffs zu beobachten, wodurch sich Methylamin bzw. Ammoniak abspaltet und Methyltriazen entsteht.

Der Abbau von Methyltriazen war in den Moleküldynamiken auf einer Pikosekundenzeitskala nicht zu beobachten. Dies steht im Einklang mit den im Vergleich zum Tetrazen längeren Halbwertszeiten für den Abbau von Triazen [169]. Eine Abspaltung des zweiten Methylamins ist durch eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am sp^3 -hybridisierten Stickstoffatom mit der π -Bindung zwischen den beiden sp^2 -hybridisierten Stickstoffen gehemmt. Experimente zeigen jedoch für Triazen eine rasche Zersetzung zu Stickstoff und Ammoniak.

Im Vergleich zeigt sich, dass der Weg über Dimethyltetrazen bis zur Stufe von Methyltriazen innerhalb von wenigen Pikosekunden mehr Energie freisetzt als die Bildung von Methyldiazen (Abschnitt 4.3, Abb. 4.20 und 4.7). Die dabei freigesetzte Wärme und der durch den Zerfall von Methyltriazen freiwerdende große Energiebetrag, können weitere Reaktionen auslösen, die letztlich zu einer verfrühten Zündung beitragen.

Teil V.
Literaturverzeichnis

Literaturverzeichnis

- [1] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Fifth Edition, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 2000. [5](#), [12](#)
- [2] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Second Edition, Wiley-VCH, 2001. [5](#), [10](#), [12](#), [13](#)
- [3] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989. [5](#), [7](#), [10](#)
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **1964**, *136*, 864. [5](#), [10](#)
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A*, **1965**, *140*, 1133. [8](#)
- [6] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, *58*, 1200. [10](#)
- [7] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098. [10](#), [31](#)
- [8] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785. [10](#), [31](#)
- [9] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648. [10](#)
- [10] P. Pulay, *Adv. Chem. Phys.*, **1987**, *65*, 241. [11](#)
- [11] M. Parrinello, *Solid State Commun.*, **1997**, *102*, 107. [11](#), [19](#)
- [12] W.E. Pickett, *Comput. Phys. Rep.*, **1989**, *9*, 115. [11](#)
- [13] M.T. Yin, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **1982**, *26*, 5668. [11](#)
- [14] J. Hutter, Lecture Notes, *Introduction to Ab Initio Molecular Dynamics*, Zurich, 2002. [11](#), [19](#), [26](#), [27](#), [29](#)
- [15] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, New York. [12](#)
- [16] R.J. Cave, *Ab Initio Methods for the Description of Electronically Excited States: Survey of Methods and Selected Results*, in *Modern Electronic Structure Theory and Applications in Organic Chemistry*, Ed. E.R. Davidson, World Scientific, Singapore, 1997, Kap. 5., 197. [12](#)

- [17] J.F. Janak, *Phys. Rev. B*, **1978**, *18*, 7165. [13](#)
- [18] W. Kohn, *Phys. Rev. A*, **1986**, *34*, 737. [13](#)
- [19] A. Theophilou, *J. Phys. Chem. C*, **1979**, *12*, 5419. [13](#)
- [20] E.K.U. Gross, L.N. Oliveira, W. Kohn, *Phys. Rev. A*, **1988**, *37*, 2805. [13](#)
- [21] E.K.U. Gross, L.N. Oliveira, W. Kohn, *Phys. Rev. A*, **1988**, *37*, 2809. [13](#)
- [22] I. Frank, J. Hutter, D. Marx, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 4060. [14](#), [31](#), [39](#)
- [23] M. Filatov, S. Shaik, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *288*, 689. [14](#)
- [24] M. Filatov, S. Shaik, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 116. [14](#)
- [25] S. Grimm, C. Nonnenberg, I. Frank, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 11574. [14](#), [18](#), [31](#)
- [26] T. Ziegler, A. Rauk, E.J. Baerends, *Theor. Chim. Acta*, **1977**, *43*, 261. [14](#)
- [27] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **1960**, *32*, 179. [15](#)
- [28] K. Hirao, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **1973**, *59*, 1457. [15](#), [17](#)
- [29] K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **1974**, *60*, 3215. [15](#)
- [30] R. Carbo, R. Gallifa, J.M. Riera, *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, *30*, 43. [15](#)
- [31] S. Huzinaga, *Phys. Rev.*, **1961**, *122*, 131. [15](#)
- [32] S. Huzinaga, *Phys. Rev.*, **1960**, *120*, 866. [15](#)
- [33] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **1969**, *51*, 3971. [15](#), [17](#)
- [34] S. Goedecker, C.J. Umrigar, *Phys. Rev. A*, **1997**, 1765. [16](#)
- [35] Christel Nonnenberg, Diplomarbeit, *Photochemie von Butadien: Ein Test für ROKS*, München 2001. [16](#), [18](#), [39](#)
- [36] F. Ercolessi, *A molecular dynamics primer*, Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste, June 1997. [19](#)
- [37] J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods*, Wiley Professional Paperback Edition, 1997. [19](#)
- [38] Vorlesungsskript zur *Dichtefunktionaltheorie und Moleküldynamik*, zu den Vorlesungen 2001 und 2002. [19](#)
- [39] L. Verlet, *Phys. Rev.*, **1967** *159*, 98. [20](#)

- [40] S. Nosé, *Mol. Phys.*, **1984**, *52*, 255. [21](#), [27](#)
- [41] S. Nosé, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 511. [21](#), [27](#)
- [42] S. Nosé, *Mol. Phys.*, **1986**, *57*, 187. [21](#), [27](#)
- [43] W.G. Hoover, *Phys. Rev. A*, **1985**, *31*, 1695. [21](#), [27](#)
- [44] H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 2384. [21](#)
- [45] M. Parrinello, A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, *45*, 1196. [21](#)
- [46] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. d. Phys.*, **1927**, *84*, 457. [23](#)
- [47] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, *55*, 2471. [26](#)
- [48] P.E. Blöchl, M. Parrinello, *Phys. Rev. B*, **1992**, *45*, 9413. [27](#), [28](#), [95](#)
- [49] G.J. Martyna, M.L. Klein, M. Tuckerman, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*, 2635. [27](#), [32](#)
- [50] Gaussian 03, Revision A.1, 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. [31](#)
- [51] 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, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002. [31](#), [47](#)

- [52] CPMD, Copyright IBM Corp. 1990-2004, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001. Festkörperforschung and IBM Zurich Research Laboratory (1995-1999). [31](#)
- [53] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B*, **1991**, *43*, 1993. [31](#)
- [54] S Boue, D. Rondelez, P. Vanderlinden, *Excited States in Organic Chemistry and Biochemistry*, B. Pullman, N. Goldblum, Eds.; D. Reidel: Dordrecht, Holland, 1977. [34](#)
- [55] R.R. Chadwick, D.P. Gerrity, B.S. Hudson, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *115*, 24. [34](#)
- [56] R.R. Chadwick, M.Z. Zgierski, B.S. Hudson, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*, 7204. [34](#)
- [57] V. Vaida, R.E. Turner, J.L. Casey, S.D. Colson, *Chem. Phys. Lett.*, **1978**, *54*, 25. [34](#)
- [58] J.P. Doering, R. McDiarmid, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *73*, 3617. [34](#)
- [59] J.P. Doering, R. McDiarmid, *J. Chem. Phys.*, **1981**, *75*, 2477. [34](#)
- [60] R. McDiarmid, J.P. Doering, *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, *88*, 602. [34](#)
- [61] M. Squillacote, T.C. Semple, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5546. [34](#), [35](#), [44](#)
- [62] R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 4141. [34](#), [35](#)
- [63] R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 4498. [34](#), [35](#)
- [64] R. Srinivasan, S. Boue, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 550. [34](#), [35](#)
- [65] W. Fuss, W.E. Schmid, S.A. Trushin, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *342*, 91. [34](#), [35](#), [42](#), [51](#), [53](#)
- [66] F. Assenmacher, M. Gutmann, G. Hohlneicher, V. Stert, W. Radloff, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 2981. [34](#), [42](#)
- [67] R.P. Krawczyk, K. Malsch, G. Hohlneicher, R.C. Gillen, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *320*, 535. [34](#)
- [68] P. Strodel, P. Tavan, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 4677. [34](#)
- [69] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, I. Nebot-Gil, R. Lindh, B.O. Roos, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 3151. [34](#)
- [70] P.G. Szalay, A. Karpfen, H. Lischka, *Chem. Phys.*, **1989**, *130*, 219. [34](#)
- [71] P.G. Szalay, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 4936. [34](#)
- [72] S. Sakai, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *319*, 687. [34](#), [35](#)

- [73] V. Bonačić-Koutecký, M. Persico, D. Döhnert, A. Sevin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 6900. [34](#)
- [74] C. Hsu, S. Hirata, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.*, **2001**, *105*, 451. [34](#), [39](#)
- [75] S. Shih, R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.*, **1972**, *16*, 244. [34](#)
- [76] B. Ostojić, W. Domcke, *Chem. Phys.*, **2001**, *269*, 1. [34](#)
- [77] M. Olivucci, I.N. Ragazos, F. Bernardi, M.A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 3710. [34](#), [42](#)
- [78] M. Garavelli, F. Bernardi, M. Olivucci, M.J. Bearpark, S. Klein, M.A. Robb, *J. Phys. Chem.*, **2001**, *105*, 11496. [34](#), [35](#)
- [79] M. Garavelli, F. Ruggeri, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, F. Bernardi, M. Olivucci, M.A. Robb, *J. Comp. Chem.*, **2003**, *24*, 1357. [34](#), [35](#)
- [80] P. Celani, F. Bernardi, M. Olivucci, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 5733. [34](#), [35](#)
- [81] R.B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1969**, *8*, 781. [35](#)
- [82] W.T.A.M. Van der Lugt, L.J. Oosterhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 6042. [35](#), [45](#)
- [83] M. Citroni, M. Ceppatelli, R. Bini, V. Schettino, *Science*, **2002**, *295*, 2058. [35](#)
- [84] B. Stevens, E. Hutton, *Nature (London)*, **1960**, *186*, 1045. [35](#)
- [85] Th. Förster, *Angew. Chem.*, **1969**, *10*, 364. [35](#)
- [86] N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., California, 1978. [35](#), [58](#)
- [87] K.S. Law, M. Schauer, E.R. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 4871. [35](#), [58](#)
- [88] K.O. Börnsen, H.L. Selzle, E.W. Schlag, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *85*, 1726. [35](#)
- [89] K.O. Börnsen, S.H. Lin, H.L. Selzle, E.W. Schlag, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1299. [35](#), [36](#)
- [90] H. Saigusa, M.J. Itoh, *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 5486. [35](#)
- [91] H. Saigusa, S. Sun, E.C. Lim, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 2083. [35](#), [59](#)
- [92] H. Saigusa, E.C. Lim, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, *29*, 171. [35](#)
- [93] T. Hirata, H. Ikeda, H. Saigusa, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 1014. [35](#)
- [94] H. Saigusa, E.C. Lim, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, 8793. [35](#)

- [95] H. Saigusa, E.C. Lim, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *336*, 65. 35
- [96] H. Saigusa, M. Morohoshi, S. Tsuchiya, **2001**, *105*, 7334. 35, 58
- [97] R.A. Caldwell, D. Creed, *Acc. Chem. Res.*, **1980**, *13*, 45. 36
- [98] T. Azumi, H. Azumi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1967**, *40*, 279. 36
- [99] D.B. Chesnut, C.J. Fritchie, H.E. Simmons, *J. Chem. Phys.*, **1965**, *42*, 1127. 36
- [100] A.K. Chandra, E.C. Lim, *J. Chem. Phys.*, **1968**, *48*, 2589. 36
- [101] B.N. Srinivasan, J.V. Russell, S.P. McGlynn, *J. Chem. Phys.*, **1968**, *48*, 1931. 36
- [102] V.I. Danilov, O.N. Slyusarchuk, J.L. Alderfer, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *209*, 519. 36
- [103] B. Durbeej, L.A. Erikson, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2002**, *152*, 95. 36
- [104] D.A. Labianca, G.N. Taylor, G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 3679. 36
- [105] Th. Förster, *Ann. Phys.*, **1948**, *2*, 55. 36
- [106] J. Franck, R. Livingston, *Rev. Mod. Phys.*, **1949**, *21*, 505. 36
- [107] D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 836. 36, 63
- [108] M.O. Trulson, G.D. Dollinger, R.A. Mathies, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 4274. 36, 37
- [109] P.J. Reid, S.J. Doig, S.D. Wickham, R.A. Mathies, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4754. 36, 37
- [110] P.J. Reid, M.K. Lawless, S.D. Wickham, R.A. Mathies, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 5597. 36, 37
- [111] M.K. Lawless, S.D. Wickham, R.A. Mathies, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 493. 36, 37
- [112] S. Pullen, L.A. Walker II, B. Donovan, R.J. Sension, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *242*, 415. 36, 37
- [113] W. Fuß, T. Schikarski, W.E. Schmid, S. Trushin, K.L. Kompa, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *262*, 675. 36
- [114] S.A. Trushin, W. Fuß, T. Schikarski, W.E. Schmid, K.L. Kompa, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 9386. 36, 37
- [115] W. Fuß, W.E. Schmid, S.A. Trushin, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 8347. 36, 37, 56

- [116] P. Celani, F. Bernardi, M.A. Robb, M. Olivucci, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 19364. [36](#), [55](#)
- [117] M. Garavelli, C.S. Page, P.Celani, M. Olivucci, W.E. Schmid, S.A. Trushin, W. Fuss, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 4458. [36](#), [37](#), [55](#)
- [118] A. Hofmann, R. de Vivie-Riedle, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 5054. [37](#)
- [119] A. Hofmann, R. de Vivie-Riedle, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *346*, 299. [37](#)
- [120] D. Geppert, R. de Vivie-Riedle, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *404*, 289. [37](#)
- [121] M.O. Trulson, G.D. Dollinger, R.A. Mathies, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 586. [37](#)
- [122] R. McDiarmid, *J. Chem. Phys.*, **1976**, *64*, 514. [39](#)
- [123] O.A. Mosher, W.M. Flicker, A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.*, **1973**, *59*, 6502. [39](#)
- [124] D. Grimbert, G. Segal, A. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 6629. [45](#)
- [125] mpeg-Film, <http://www.cup.uni-muenchen.de/pc/frank/> [51](#)
- [126] D. Autrey, J. Choo, J. Laane, *J. Phys. Chem.*, **2001**, *105*, 10230. [55](#), [56](#)
- [127] M. Kamiya, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 6010. [58](#)
- [128] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 3540. [58](#)
- [129] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *92*, 246401. [58](#)
- [130] S. Grimme, *J. Comp. Chem.*, **2004**, *25*, 1463. [58](#)
- [131] C.C. Addison, *Chem. Rev.*, **1980**, *80*, 21. [68](#)
- [132] Th.M. Klapötke, I.C. Tornieporth-Oetting, **Nichtmetallchemie**, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1994. [68](#)
- [133] Y. El Yousoufi, M. Herman, J. Liévin, I. Kleiner, *Spectrochim. Acta Part A*, **1997**, *53*, 881. [69](#), [73](#)
- [134] F.R. Ornellas, S.M. Resende, F.B.C. Machado, O. Roberto-Neto, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*, 4060. [69](#), [73](#)
- [135] H. Munakata, T. Kakumoto, J. Baker, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1997**, *391*, 231. [69](#)
- [136] S.S. Wesolowski, J.T. Fermann, T.D. Crawford, H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 7178. [69](#)

- [137] J. Koput, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *240*, 553. 69, 71
- [138] M.L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 1629. 69, 73
- [139] A. Stirling, I. Pápai, J. Mink, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 2910. 69, 71
- [140] C.W. Bauschlicher, Jr., A. Komornicki, B. Roos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 745. 69
- [141] I. Pastirk, M. Comstock, M. Dantus, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *349*, 71. 69
- [142] Q. Shen, K. Hedberg, *J. Phys. Chem.*, **1998**, *102*, 6470. 69
- [143] K.B. Borisenko, M. Kolonits, B. Rozsondai, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.*, **1997**, *413-414*, 121. 69
- [144] J.L. Domenech, A.M. Andrews, S.P. Belov, G.T. Fraser, W.J. Lafferty, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 6993. 69
- [145] Å. Kvik, R.K. McMullan, M.D. Newton, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*, 3754. 69
- [146] B.W. McClelland, G. Gundersen, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 4541. 69
- [147] J. Koput, J.W.G. Seibert, B.P. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *204*, 183. 69, 73
- [148] I.C. Hisatsune, *J. Phys. Chem.*, **1961**, *65*, 2249. 69, 73
- [149] E.W. Schmidt, *Hydrazine and Its Derivatives*, Vol. 2, 2nd ed., Wiley, Chichester, New York, 2001. 69
- [150] <http://www.astronautix.com/props/n2o4mmh.htm> 70, 104
- [151] D. Mansuy, P. Battioni, J. P. Mahy, G. Gillet, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **1982**, *106*, 30. 70
- [152] P. Battioni, J. P. Mahy, G. Gillet, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1399. 70
- [153] P. Battioni, J. P. Mahy, M. Delaforge, D. Mansuy, *Eur. J. Biochem.* **1983**, *134*, 241. 70
- [154] L. Catoire, X. Bassin, W. Ingnoli, G. Dupre, C. Paillard, *Combustion and Flame*, **1997**, *109*, 37. 70
- [155] J. Molinet, A. Marchand, H. Delalu, J.J. Counieux, *Therm. Act.*, **1999**, *325*, 47. 70

- [156] L. Catoire, C. Paillard, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2000**, *69*, 31. [70](#)
- [157] R. Bellajrou, M.Th. Cohen-Adad, R. Cohen-Adad, N. Pillet, M. El Hadek, *J. Therm. Anal. Cal.*, **2000**, *62*, 711. [70](#)
- [158] L. Catoire, J. Luche, G. Dupré, C. Paillard, *Shock Waves*, **2001**, *11*, 97. [70](#)
- [159] J.L. Hardwick, J.C.D. Brand, *Can. J. Phys.*, **1976**, *54*, 80. [71](#)
- [160] D.F. Shriver, P.W. Atkins, **Inorganic Chemistry**, Third Edition, Oxford University Press, New York. [72](#)
- [161] K.M. Ervin, J. Ho, W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem.* , **1988**, *92*, 5405. [72](#)
- [162] A.P. Cox, M.C. Ellis, C.J. Atfield, A.C. Ferris, *J. Mol. Struct.*, **1994**, *320*, 91. [73](#)
- [163] N. Murase, K. Yamanouchi, T. Egawa, K. Kuchitsu, *J. Mol. Struct.*, **1991**, *242*, 409. [75](#), [77](#)
- [164] M.N. Ackermann, J.L. Ellenson, D.H. Robison, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 7173. [75](#)
- [165] J. Kao, T.-N. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 5546. [75](#)
- [166] R.P. Lattimer, M.D. Harmony, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 351. [77](#)
- [167] J.R. Durig, T.K. Gounev, C. Zheng, A. Choulakian, V.N. Verma, *J. Phys. Chem.*, **2002**, *106*, 3395. [77](#)
- [168] B. Ma, J.-H. Lii, K. Chen, N.L. Allinger, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 11297. [77](#)
- [169] *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, p.670. [79](#), [105](#), [112](#), [122](#), [136](#)
- [170] G. Sarwar, R.L. Kirchmeier, J.M. Shreeve, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4255. [79](#), [112](#)
- [171] B. Krumm, A. Vij, R.L. Kirchmeier, J.M. Shreeve, H. Oberhammer, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 586. [79](#), [112](#)
- [172] D.W. Ball, *J. Phys. Chem.*, **2001**, *105*, 465. [79](#), [114](#)
- [173] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 84th Edition, 2003-2004. [79](#)
- [174] *e.space* (Arianespace Newsletter), **2001**, *167*, 8. [94](#)
- [175] *e.space* (Arianespace Newsletter), **2001**, *168*, 4. [94](#)
- [176] E.M. Kosower, *Acc. Chem. Res.*, **1971**, *4*, 193. [105](#)
- [177] M.N. Ackermann, M.R. Hallmark, S.K. Hammond, N. Roe, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 3076. [105](#), [106](#)

- [178] G.V. Buxton, H.E. Sims, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 4941. [111](#)
- [179] F.O. Rice, F. Scherber, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 291. [111](#)
- [180] E. Hayon, M. Simic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 42. [111](#), [114](#), [118](#)
- [181] J.W. Sutherland, *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, 789. [111](#), [118](#)
- [182] G.V. Buxton, C.R. Stuart, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 1519. [111](#)
- [183] B. Kovačević, Z.B. Maksić, P. Rademacher, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *293*, 245.
[121](#)

Teil VI.

Fazit

Moderne Kurzzeit-Spektroskopie-Experimente erlauben mittlerweile zeitliche Auflösungen von etwa 100 fs. Die theoretische Beschreibung von angeregten Zuständen und insbesondere deren Reaktionen ist jedoch nicht trivial und die verwendeten Ansätze keine Blackbox-Methoden. Das Interesse an größeren Systemen, wie z.B. dem für den Sehvorgang wichtigen Rhodopsin, führt zu der Forderung nach einer Methode, die möglichst alle Freiheitsgrade berücksichtigen kann, und mit der sich somit auch komplexere Reaktionspfade im angeregten Zustand verfolgen lassen.

Der ROKS-Ansatz von 1998 ermöglicht es auf Dichtefunktionalniveau in HOMO-LUMO-Näherung, Dynamik im angeregten Zustand zu simulieren. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit einem modifizierten SCF-Algorithmus zur Lösung der ROKS-Gleichungen auch die Photochemie von π - π^* -Anregungen untersucht werden kann. Es tritt analog zu den n- π^* -Übergängen eine Rotverschiebung der Anregungsenergien auf. Daneben zeigt sich jedoch, dass ROKS die wichtigsten Photoreaktionen - die Isomerisierung der Doppelbindung in 1,3-Butadien und die konrotatorische Ringöffnung von Cyclohexadien - in Einklang mit dem Experiment wiedergeben kann. Dabei ist es von Vorteil, dass die Dynamik der Geschehnisse im angeregten Zustand *on the fly*, also ohne Vorgabe der Reaktionskoordinaten, mit einem Aufwand berechnet werden kann, der nur etwas höher ist als bei einer Born-Oppenheimer-Dynamik im Grundzustand. Durch die Berechnung der Wellenfunktion des angeregten Zustands während der Dynamik ist die Befolgung der Woodward-Hoffmann-Regeln gewährleistet.

Die Zyklisierung von 1,3-Butadien konnte allerdings nicht beobachtet werden, dies mag an der zu kleinen Quantenausbeute (0,04) dieser Reaktion liegen, kann allerdings auch darauf hinweisen, dass hierbei der zweite angeregte Zustand eine entscheidende Rolle spielt, der mit ROKS nicht in einfacher Weise beschrieben werden kann.

Durch die Einbindung von ROKS in Moleküldynamiken mit periodischen Randbedingungen ist es möglich, in unkomplizierter Weise Anregungskomplexe und Anregungstransfer direkt zu beobachten, ohne dabei durch Zwangsbedingungen, wie festgehaltenen Abständen, in das Verhalten der Moleküle einzugreifen. Dies bietet auch die Möglichkeit, solche Phänomene bei größeren Molekülen in kondensierter Phase zu erforschen. ROKS-Simulationen können dann als Grundlagen dienen für Rechnungen mit genaueren *ab-initio*-Methoden, wie CASSCF/CASPT2 in Kombination mit Quantendynamik.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit befasste sich mit den Reaktionen im Treibstoffgemisch MMH-NTO. Für die ultraschnellen Ereignisse zwischen Oxidationsmittel (NTO) und Treibstoff (MMH) konnten mittels Simulation auf *First-Principles*-Niveau, zwei Reaktionspfade identifiziert werden, die je nach dem Verhältnis zwischen MMH und NTO zu einer kontrollierten oder unkontrollierten Zündung führen können. Bei Anwesenheit von ausreichend Oxidationsäquivalenten findet innerhalb weniger Pikosekunden eine Vorreaktion zu Methyl diazen und salpetriger Säure statt, die keine wesentlich exotherme Reaktion darstellt, und deshalb als kalte Vorreaktion zu bezeichnen ist. Stehen allerdings nicht genügend Oxidationsäquivalente zur Verfügung, kann es zu einer Anreicherung von Methylhydrazylradikalen und dadurch eventuell zur Bildung der äußerst hochenergetischen Verbindung Dimethyltetrazan kommen. Deren rascher Abbau setzt innerhalb einer kurzen Zeitspanne genügend Energie frei, um eine verfrühte Abreaktion des restlichen Reaktionsgemisches auszulösen.

Die normale Zündung kann durch den Zerfall von Methyldiazen ausgelöst werden, das vor allem bei höheren Temperaturen - bei niedrigeren Temperaturen reagiert Diazen über eine bimolekulare Reaktion zu Stickstoff und Hydrazin [169] - in einer radikalischen Kettenreaktion zu Stickstoff und Methan sehr rasch zerfallen kann. Experimentell sind diese ultraschnellen Reaktionen nicht in einfacher Weise in Elementarschritte aufzulösen.

Die einmalig aufgetretenen Ereignisse, die 2001 zur Panne im Oberstufenantrieb der Ariane 5 führten, können wohl nicht rekonstruiert werden. Mit den Resultaten aus vorliegender Arbeit kann jedoch eine Erklärung für die notwendige sensible Handhabung dieses Treibstoffgemischs gegeben werden.

A. MOVIN-Erweiterung

Um die Wellenfunktionen der einzelnen Schritte einer Moleküldynamik im angeregten Zustand für den Grundzustand zu optimieren bzw. die Kohn-Sham-Energie der Born-Oppenheimer-Kurve einer Car-Parrinello-Trajektorie zu berechnen, wurde das CPMD-Paket in der Version 3.6.3 erweitert. Dabei sollte die Maschinerie der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik genutzt werden, die in unkomplizierter Weise einen Restart der Wellenfunktion bei aufeinanderfolgenden Strukturen ermöglicht, ohne jedesmal die Wellenfunktion in eine Datei zu schreiben und wieder aus dieser auszulesen. Durch Einlesen der Strukturen direkt aus der während der Moleküldynamik generierten MOVIE-Datei, ist die Erzeugung vieler einzelner Inputs, wie für typische Einzelpunktberechnungen üblich, nicht nötig. Im Folgenden sollen die eingeführten Änderungen und Erweiterungen kurz erklärt werden, um die Implementierung in andere Programmversionen zu erleichtern. Die Anzahl der logischen Variablen wurde in system.h des CPMD-Codes um Eine erhöht.

:

```
CCN    PARAMETER (MLOGO=95)  
      PARAMETER (MLOGO=96)
```

:

Die in der Fortran-Datei control.F enthaltene Subroutine CONTROL liest den Input zwischen &CPMD und &END ein. Es wurde das neue Keyword MOVIN eingeführt und kurz beschrieben. Ist dieses Keyword enthalten, werden die logischen Variablen TMOVIN, MD und TMDBO auf wahr gesetzt.

A. MOVIN-Erweiterung

```
:  
  
CCN  
C    ==    MOVIN --> reads geometries from MOVIE file    ==  
CCN  
  
:  
  
CCN  
      ELSE IF(INDEX(LINE,'MOVIN').NE.0) THEN  
C..Single Point Calculation of MD-Steps  
      TMOVIN=.TRUE.  
      MD=.TRUE.  
      TMDBO=.TRUE.  
      GOTO 10  
CCN
```

```
:
```

Die Subroutine CONTROL_TEST in control_test.F überprüft den Input zwischen &CPMD und &END nochmals auf Stimmigkeit. Ist TMOVIN wahr, soll ein Herausschreiben der MOVIE-Datei während der MD-Zyklen verhindert werden, indem die logische Variable MOUT dafür auf falsch gesetzt wird.

```
:
```

```
CCN  
      IF(TMOVIN) THEN  
        MOUT=.FALSE.  
      ENDIF  
CCN
```

```
:
```

Da für MOVIN kein Restart der Koordinaten der Atome erfolgen soll, würden diese normalerweise aus dem Input zwischen &ATOMS und &END eingelesen werden durch die Subroutine RATOM in ratom.F. Um dies zu umgehen wurde diese Subroutine modifiziert, indem lediglich Anzahl und Art der Atome, sowie Informationen bezüglich der Pseudopotentiale aus dem Input ausgelesen werden sollen. Die Koordinaten werden dann aus der MOVIE-Datei eingelesen, nachdem eine Existenzabfrage der Datei mit Fehlermeldung bei Nichtexistenz durchgeführt wurde. Beim Einlesen der Koordinaten werden diese von Ångström in Bohr umgerechnet. Vor dem Verlassen der Subroutine RATOM wird die aktuelle Leseposition wieder an den Anfang zurückgesetzt.

```
:
```

A. MOVIN-Erweiterung

```

CCN
    INCLUDE 'cnst.inc'
CCN
:
CCN
    LOGICAL FEXIST
CCN
:
C    ATOMIC COORDINATES
CCN
    IF (TMOVIN) THEN
    INQUIRE(FILE='MOVIE',EXIST=FEXIST)
    IF(FEXIST) THEN
    OPEN(UNIT=11,FILE='MOVIE',STATUS='OLD')
    ELSE
    CALL STOPGM('RATOM','YOU NEED A MOVIE FILE')
    ENDIF
    READ(IUNIT,END=20,ERR=20,FMT=*) NA(NSP)
    NEL=NEL+NA(NSP)*NINT(ZV(NSP))
    if(.not. qmmm)then
        DO I=1,NA(NSP)
            READ(11,100,END=20,ERR=20)TAUO(1,I,NSP),
*           TAUO(2,I,NSP),TAUO(3,I,NSP)
100  FORMAT(6X,F8.4,6X,F8.4,6X,F8.4)
            TAUO(1,I,NSP)=TAUO(1,I,NSP)*FBOHR
            TAUO(2,I,NSP)=TAUO(2,I,NSP)*FBOHR
            TAUO(3,I,NSP)=TAUO(3,I,NSP)*FBOHR
            ENDDO
        endif
    ELSE
    READ(IUNIT,END=20,ERR=20,FMT=*) NA(NSP)
    NEL=NEL+NA(NSP)*NINT(ZV(NSP))
    if(.not. qmmm)then
        DO I=1,NA(NSP)
            READ(IUNIT,END=20,ERR=20,FMT='(A)') LINE
            IA=1
            DO K=1,3
                CALL READSR(LINE,IA,IE,TAUO(K,I,NSP),ERREAD)
                IF(ERREAD) GOTO 20
                IA=IE+1
            ENDDO
        ENDDO
    endif
endif

```

A. MOVIN-Erweiterung

```
                ENDIF
CCN
:
CCN
    IF(TMOVIN) THEN
        REWIND(11,ERR=20)
    ENDIF
CCN
```

```
:
```

In der Subroutine MDDIAG in mddiag.F wird der Moleküldynamikzyklus ausgeführt. Um den Restart der Wellenfunktion durch die Subroutine ZHRWF zu verhindern, wurde dies für MOVIN ausgenommen. Das Aussehen des Outputs wurde im Folgenden für den Fall, dass TMOVIN wahr ist, verändert. Außerdem wird beim Aufruf der Subroutine FORCES_DIAG, die neben der Berechnung der Kräfte auch die Dichte konvergiert, die logische Variable TFOR auf falsch gesetzt, wenn TMOVIN wahr ist, und somit die Berechnung der Kräfte ausgeschaltet.

```
:
```

```
CCN
    INTEGER    IA, IS
CCN
:
CCN
    IF(.NOT.TMOVIN)CALL ZHRWF(1,IREC,CO,C2,N,EIGV,TAUO,VELP,TAUI,NFI)
CCN
    CALL ZHRWF(1,IREC,CO,C2,N,EIGV,TAUO,VELP,TAUI,NFI)
:
CCN
    IF(PARENT) THEN
    IF(PARENT.AND..NOT.TMOVIN) THEN
        WRITE(*,'(1X,64("="))')
        WRITE(*,'(1X,"==",T25,A,T64,"==")')
    &      'FORCES INITIALIZATION'
        WRITE(*,'(1X,64("="))')
CCN
    ELSEIF(PARENT.AND.TMOVIN) THEN
        WRITE(*,'(1X,64("="))')
        WRITE(*,'(1X,"==",T14,A,T64,"==")')
    & 'Wavefunction Optimization of first Step'
```

A. MOVIN-Erweiterung

```

        WRITE(*, '(1X,64("="))')
CCN
    ENDIF
    IFCALC=0
CCN
    IF (TMOVIN) THEN
        CALL FORCES_DIAG(N,CO,C2,CM,SCO,CM(NX),VPP,EIGV,
&                RHOE,PSI,SCR,LSCR,
*                TAUO,VELP,TAUI,FION,IFCALC,
&                IREC,.FALSE.,.TRUE.)
    ELSE
        CALL FORCES_DIAG(N,CO,C2,CM,SCO,CM(NX),VPP,EIGV,
&                RHOE,PSI,SCR,LSCR,
*                TAUO,VELP,TAUI,FION,IFCALC,
&                IREC,.TRUE.,.TRUE.)
    ENDIF
CCN
:

```

Nach der Initialisierung der Wellenfunktion und der Kräfte (im normalen MD-Zyklus) wurde der Output für den MOVIN-Fall verändert und das Aufrufen der Subroutinen DISPP und NOSENG umgangen durch Ausklammern der IF-Abfrage für TMOVIN wahr.

```

:
CCN  IF(PARENT) THEN
CCN
    IF(PARENT.AND..NOT.TMOVIN) THEN
CCN
        WRITE(*, '(1X,64("="))')
        WRITE(*, '(1X,"==",T20,A,T64,"==")')
&        'END OF FORCES INITIALIZATION'
        WRITE(*, '(1X,64("="),/)' )
CCN
    ELSEIF(PARENT.AND.TMOVIN) THEN
        WRITE(*, '(1X,64("="))')
        WRITE(*, '(1X,"==",T14,A,T64,"==")')
& 'Single Point Calculations of MD-Steps'
        WRITE(*, '(1X,64("="),/)' )
CCN
    ENDIF
:

```

A. MOVIN-Erweiterung

```

CCN  IF(PARENT) THEN
CCN
      IF(PARENT.AND..NOT.TMOVIN) THEN
CCN
C      MEAN SQUARE DISPLACEMENT OF DIFFERENT IONIC SPECIES
      IF(PARENT) CALL DISPP(TAUO,TAUI,DISA)
C      ENERGY OF THE NOSE THERMOSTATS
      CALL NOSENG(ENOSE,ENOSP,DUMMY,1)
      ECONS=EKINP+ETOT+ENOSE+ENOSP+ECNSTR
      TIME2 = TIMEC()
      TCPU = (TIME2 - TIME1)*0.001
      WRITE(6,'(A,T50,F8.2,A8)') ' CPU TIME FOR INITIALIZATION:',
&      TCPU,' SECONDS'
      WRITE(6,'(//,1X,64("="))')
      WRITE(6,'(1X,"=",T20,A,T65,"=")')
&      'MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION'
      WRITE(6,'(1X,64("="))')
C      CALL WRPRINT_MD(EIGV,F,AMU,N,TAUO,FION,
C      &      0.DO,TEMPP,ETOT,ECONS,0.DO,DISA,
C      &      TCPU,.FALSE.,NFI,0)
      ENDIF

```

Die nächsten Atomkoordinaten sollen nun nicht durch die Subroutine POSUPI bestimmt werden, sondern durch Einlesen aus der MOVIE-Datei festgelegt werden. Dabei wird wiederum auf Bohr umgerechnet.

```

:
C      UPDATE POSITIONS
      ECNSTR = 0.000
CCN
      IF (TMOVIN.AND.PARENT) THEN
      DO IS=1,NSP
        DO IA=1,NA(IS)
          READ (11,200,ERR=100,END=100)TAUP(1,IA,IS),TAUP(2,IA,IS),
*          TAUP(3,IA,IS)
200  FORMAT(6X,F8.4,6X,F8.4,6X,F8.4)
          TAUP(1,IA,IS)=TAUP(1,IA,IS)*FBOHR
          TAUP(2,IA,IS)=TAUP(2,IA,IS)*FBOHR
          TAUP(3,IA,IS)=TAUP(3,IA,IS)*FBOHR
          ENDDO
        ENDDO
CCN
CCN
      ELSEIF(PARENT) THEN

```

A. MOVIN-Erweiterung

```
CCN
    CALL POSUPI(TAUO,TAUP,VELP)
    IF(MCNSTR.NE.0) CALL CPMDSHAKE(TAUO,TAUP,VELP)
ENDIF
```

:

Im ersten MD-Schritt wird erneut die Subroutine FORCES_DIAG aufgerufen und die Ausgabe der Gradienten standardmäßig ausgeschaltet, indem die logische Variable TINFO auf falsch gesetzt wird. Zusätzlich soll für MOVIN auch wieder die Variable TFOR falsch sein, um die Berechnung der Kräfte zu verhindern.

:

```
C RESPONSE calculation
    IF (TRESPONSE) THEN
C     save the MD step number
    save_NFI=NFI
C     localisation at first iteration + PT
    CALL mddiag_interaction_p(N,CO,C2,CM,SCO,
$       CM(NX),VPP,EIGV,RHOE,PSI,SCR,LSCR,
$       TAUP,VELP,TAUI,FION,IFCALC,IREC,.TRUE.,.FALSE.)
C     sets the number of iteration and recover MD step number
    IFCALC=NFI
    NFI=save_NFI

C     switch off the info printing
    INTER_PT_FIRSTCALL=.FALSE.
```

```
CCN
    ELSEIF (TMOVIN) THEN
        CALL FORCES_DIAG(N,CO,C2,CM,SCO,CM(NX),VPP,EIGV,
&          RHOE,PSI,SCR,LSCR,
&          TAUP,VELP,TAUI,FION,IFCALC,
&          IREC,.FALSE.,.FALSE.)
    ELSE
        CALL FORCES_DIAG(N,CO,C2,CM,SCO,CM(NX),VPP,EIGV,
&          RHOE,PSI,SCR,LSCR,
&          TAUP,VELP,TAUI,FION,IFCALC,
&          IREC,.TRUE.,.FALSE.)
    ENDIF
```

CCN

:

Durch diese Änderungen des MD-Zyklus werden die Atompositionen nicht über die Kräfte während der Dynamik bestimmt, sondern der MOVIE-Datei entnommen. Es werden die Wellenfunktionen der einzelnen Strukturen bei 0 Kelvin optimiert.

B. Abkürzungen

a	Winkel (angle)
a.u.	atomic units
B3LYP	Becke3-Lee-Yang-Parr, Hybridfunktional
BP	Becke-Perdew, gradientenkorrigiertes Funktional
BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr, gradientenkorrigiertes Funktional
BOMD	Born-Oppenheimer-Moleküldynamik
BSSE	Basis Set Superposition Error, Basissatzsuperpositionsfehler
CASSCF	Complete Active Space Self-Consistent Field, Methode
CASPT2	Complete Active Space Perturbation Theory 2. Ordnung, Methode
CI	Configuration Interaction, Ansatz
CIS	Configuration Interaction Singles, Methode
CISD	Configuration Interaction Singles Doubles, Methode
CCSD(T)	Coupled-Cluster Theorie mit Einfach- und Doppelanregungen und den aus deren Produkten entstehenden Dreifachanregungen
CMRCI	Contracted Multireference Configuration Interaction Methode
CPMD	Car-Parrinello Moleküldynamik, Methode (Kontext), Programmpaket
d	Dieder (dihedral)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
full-CI	Configuration Interaction mit allen Anregungen, Methode
GGA	Generalized Gradient Approximation, gradientenkorrigierte Dichtefunktionale
GTO	Gaussian Type Orbital, Gauss-Basisfunktion
G98	Gaussian 98 Programmpaket
G03	Gaussian 03 Programmpaket
HF	Hartree-Fock Methode
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, oberstes besetztes Molekülorbital
KS	Kohn-Sham (Methode, Ansatz)
LDA	Local Density Approximation, Lokale Dichtenäherung
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MCSCF	Multi-Configurational Self-Consistent Field, Ansatz
MMH	Monomethylhydrazin
MO	Molekülorbital (Theorie)
MP2	Møller-Plesset Methode
MRSDCI	Multi-Reference Singles Doubles Configuration Interaction, Methode
MSD	Mean Square Displacement
NTO	nitrogen tetroxide, Stickstofftetroxid bzw. Distickstofftetroxid
PES	Photoelektronenspektroskopie

B. Abkürzungen

PWP	Perdew-Wang-Perdew, gradientenkorrigiertes Funktional
r	Abstand
RFNA	red fuming nitric acid, HNO ₃ mit gelösten Stickoxiden, z.B. NTO
ROKS	Restricted Open-Shell Kohn-Sham, Methode
SCF	Self-Consistent-Field
STO	Slater Type Orbital, Slater-Basisfunktion
t	Zeit (time)
TDDFT	Time-Dependent Density-Functional Theory, Methode
UDMH	unsymmetrical dimethylhydrazine, 1,1-Dimethylhydrazin
UV	Ultraviolett
VB	Valence Bond (Theorie)
VWN	Vosko-Wilk-Nusair, lokales Funktional, oft synonym LDA (Lokale-Dichte-Näherung)
WFNA	white fuming nitric acid, reine Salpetersäure (HNO ₃)
wt%	Gewichtsprozent
ZPE	Nullpunktskorrektur (Zero Point Energy);

Publikationsliste

1. *Reductive Dechlorination of Trichloroethylene: A Computational Study*
C. Nonnenberg, W.A. van der Donk, H. Zipse, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *116*, 8708.
2. *Restricted open-shell Kohn-Sham theory for $\pi - \pi^*$ transitions. I. Polyenes, cyanines, and protonated imines.*
S. Grimm, C. Nonnenberg, I. Frank, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 11574.
3. *Restricted open-shell Kohn-Sham theory for $\pi - \pi^*$ transitions. II. Simulation of photochemical reactions.*
C. Nonnenberg, S. Grimm, I. Frank, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 11585.
4. *Die ultraschnelle Kaltreaktion im Treibstoffgemisch Monomethylhydrazin/Distickstofftetroxid: CPMD-Simulation*
C. Nonnenberg, I. Frank, T.M. Klapötke, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 4686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, *43*, 4586.
5. *Restricted open-shell Kohn-Sham theory for $\pi - \pi^*$ transitions. III. Dynamics of aggregates.*
C. Nonnenberg, C. Bräuchle, I. Frank *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 014311.
6. *Processes during the Hypergolic Ignition between Monomethylhydrazine (MMH) and Dinitrogen Tetroxide (N_2O_4) in Rocket Engines*
I. Frank, A. Hammerl, T.M. Klapötke, C. Nonnenberg *Propellants, Explos., Pyrotech.*, **2005**, *30*, 44.

Proceedings

1. QM/MM Study of Rhodopsin.
U.F. Röhrig, C. Nonnenberg, I. Frank, L. Guidoni, U. Röthlisberger, *High Performance Computing in Science and Engineering*, Munich 2002, S. Wagner, W. Hanke, A. Bode, F. Durst (Eds.), Springer, Heidelberg 2003.

Lebenslauf

Name: Christel Anke Nonnenberg

Geburtsdatum: 6.10.1976

Geburtsort: Ingolstadt (Oberbayern)

Familienstand: ledig

Nationalität: deutsch

Ausbildung:

1996 Abitur, Apian-Gymnasium Ingolstadt (1,4)

1996-2001 Chemiestudium, Ludwig-Maximilians-Universität München

1998 Vordiplom (2,1)

2001 Hauptdiplom (1,1)
Diplomarbeit, Arbeitskreis Prof. Dr. Chr. Bräuchle,
unter Anleitung von Dr. I. Frank
(Photochemie von Butadien – ein Test für ROKS; 1,0)

2002 – Dissertation, Arbeitskreis Prof. Dr. Chr. Bräuchle,
unter Anleitung von PD Dr. I. Frank

Tätigkeiten:

2000 stud. Hilfskraft, Department Chemie, organische Chemie,
Ludwig-Maximilians-Universität München (newCHEM-Projekt)

2001 stud. Hilfskraft, Department Chemie, physikalische Chemie,
Ludwig-Maximilians-Universität München

2002 – wiss. Angestellte (SFB 486), Department Chemie und Biochemie,
physikalische Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München;
Betreuung: Übung Quantenchemie I+II, Physikalisch-Chemisches
Grundpraktikum I, Übung Physikalische Chemie I für Pharmazeuten,
Systemadministration, Internetpräsentation