

D386

Technische Universität Kaiserslautern

Fachbereich Chemie

**Quantenchemische Studien zu Schwingungsspektren
wasserstoffbrückengebundener Systeme im elektronischen
Grundzustand und in elektronisch angeregten Zuständen**

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades "Doktor der Naturwissenschaften" genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Andreas Funk, MBA

Betreuer: Prof. Dr. Markus Gerhards

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30. Juni 2011

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2005 bis Dezember 2008 am Institut für Physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf und von Januar 2009 bis Juni 2011 im Fachbereich Chemie (Physikalische und Theoretische Chemie) der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt. Parallel hierzu wurde in der Zeit von Januar 2006 bis November 2007 in einem Teilzeitstudiengang der akademische Grad „Master of Business Administration“ (MBA) erworben.

Datum des Antrags auf Eröffnung des Promotionsverfahrens: 24.06.2009

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30.06.2011

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. Werner Thiel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Markus Gerhards

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Christoph van Wüllen

Ma sendo l'intento mio scrivere cosa utile a chi la intende, mi è parso più conveniente andare dietro alla verità effettuale della cosa, che alla immaginazione di essa.

- Niccolò Machiavelli, *Il Principe*

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Markus Gerhards für die Vergabe und sehr gute Betreuung des interessanten Themas und seine stets vorhandene Diskussionsbereitschaft.

Prof. Dr. Christoph van Wüllen danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, nützliche Diskussionen und insbesondere für die großzügige Gewährung von Rechenzeit.

Prof. Dr. Werner Thiel danke ich für die Übernahme des Vorsitzes meiner Promotionskommission.

Tobias Martin und Sebastian Schmitt danke ich für inspirierende Diskussionen.

Den Kollegen aus dem AK Gerhards danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre.

Dem AK Niedner-Schatteburg danke ich für die freundliche Aufnahme in Kaiserslautern und das kollegiale Miteinander.

Den AKs Kleinermanns und Weinkauff danke ich für die kollegiale Arbeitsatmosphäre in Düsseldorf.

Mein besonderer Dank geht an das Zentrum für Informations- und Medientechnologie (ZIM) der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, das Regionale Rechenzentrum der Universität zu Köln (RRZK) und den Fachbereich Physik der Technischen Universität Kaiserslautern für die Gewährung von Rechenzeit.

Der Dr. Jost-Henkel-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für finanzielle Unterstützung.

Meinen Freunden und meinen Eltern danke ich für moralische Unterstützung.

Ganz besonders danke ich meiner Freundin dafür, dass sie immer für mich da war.

Definitionen und Abkürzungen

h	Plancksches Wirkungsquantum ($h = 6.62606896 \times 10^{-34}$ Js)
π	Kreiszahl Pi ($\pi = 3.1415\dots$)
$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
ε_0	Vakuum-Dielektrizitätskonstante ($\varepsilon_0 = 8.85418781762 \times 10^{-12}$ As/Vm)
m_e	Masse des Elektrons ($m_e = 9.10938215 \times 10^{-31}$ kg)
$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	Bohr, atomare Längeneinheit
$E_h = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}$	Hartree, atomare Einheit der Energie
a.u.	Atomare Einheit (Länge: a.u. = a_0 , Energie: a.u. = E_h , Gradient: a.u. = E_h/a_0 , Kraftkonstante: a.u. = E_h/a_0^2 , Masse: a.u. = m_e)
a, b, c, d	Indizes besetzter Orbitale
r, s, t, q	Indizes virtueller Orbitale
i, j, k, l	allgemeine Indizes
\hat{H}, \hat{h}	Hamilton-Operator
\hat{T}	Operator der kinetischen Energie
\hat{V}	Operator der potenziellen Energie
\hat{J}	Coulomb-Operator
\hat{K}	Austausch-Operator
\hat{t}_a^r	Anregungsoperator der Anregung $a \leftarrow r$ (tauscht Orbital a mit Orbital r in der Slater-Determinante)
t_a^r	Amplitude der Anregung $a \leftarrow r$
ϕ_i, χ_i	allgemeine Basisfunktion
φ_i	allgemeines Raumorbital
ψ_i	allgemeine Wellenfunktion

A	Matrix oder Vektor
A^T	transponierte Matrix bzw. transponierter Vektor
A^\dagger	adjungierte Matrix bzw. adjungierter Vektor
A^*	komplex konjugierte Größe
SCF	<i>self-consistent field</i>
CI	Konfigurationswechselwirkung
CASSCF	<i>complete active-space self-consistent field</i>
CASPT2	Störungstheorie 2. Ordnung auf einer CASSCF-Referenzwellenfunktion
DFT	Dichtefunktionaltheorie
TDDFT	zeitabhängige DFT (in der <i>random phase approximation</i>)
TDA	Tamm-Dancoff-Näherung
TDKS	<i>time-dependent Kohn-Sham</i>
ISC	<i>intersystem crossing</i>
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
3-HF	3-Hydroxyflavon

Inhalt

Danksagung.....	vii
Definitionen und Abkürzungen	viii
1 Einführung	1
2 Theoretische Grundlagen.....	4
2.1 Lösungen der elektronischen Schrödingergleichung.....	4
2.1.1 Der molekulare Hamiltonoperator	4
2.1.2 <i>Ab initio</i> -Methoden.....	6
2.1.3 Dichtefunktionaltheorie	10
2.1.4 Störungstheorie.....	13
2.2 Optimierungen.....	23
2.2.1 Gradienten und Hesse-Matrizen	23
2.2.2 Geometrieoptimierungen	25
2.3 Molekulare Schwingungen	28
2.3.1 Der harmonische Oszillator	28
2.3.2 Schwingungskopplungen	32
3 Ergebnisse	39
3.1 2,5-Dihydroxybenzoesäure	39
3.2 3-Hydroxyflavon	45
3.3 Aggregate von 3-Hydroxyflavon mit Wasser	60
3.4 Aggregate anionischer Kobaltcluster mit alkoholischen Liganden	64
3.5 Xanthon	73
3.6 β -Faltblatt-Modellpeptid.....	75
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	76
Literaturverzeichnis.....	79
Anhang A	86
Anhang B	90
Anhang C	92

1 Einführung

Wasserstoffbrücken haben einen sehr großen Einfluss auf Struktur und Reaktivität von Molekülen und Aggregaten. So können viele biologisch relevante Strukturen, beispielsweise Peptid-Sekundärstrukturen oder die Doppelhelix der DNA, nur durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken entstehen. Auch die Verknüpfungen der Wassermoleküle in Eiskristallen basieren auf deren Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken. Selbst die Solvatationsenthalpien polarer und ionischer Verbindungen in protischen Lösemitteln basieren zumindest teilweise auf den Energiebeiträgen, die bei der Bildung der Wasserstoffbrücken freigesetzt werden. Darüber hinaus werden zahlreiche chemische und insbesondere biochemische Reaktionen nur durch die Stabilisierung der Übergangszustände durch Wasserstoffbrücken ermöglicht.

Die Stärke einer Wasserstoffbrücke unterliegt prinzipiell immer der elektronischen Struktur des Systems, in dem sie auftritt. So können Wasserstoffbrückenkoordinaten in der Regel als Reaktionskoordinaten mit einem Minimum (Wasserstoffdislokation) oder zwei Minima (Protonen- bzw. Wasserstofftransfer) gesehen werden. Elektronische Anregungen gehen immer mit einer Verschiebung der Elektronendichte im Molekül einher. Durch diese Änderung der Elektronendichte können sich auch die Wasserstoffbrücken ändern. So kann beispielsweise die relative Stabilität der Minima verändert werden, was zu einem Protonen- bzw. Wasserstofftransfer im angeregten Zustand führen kann (z. B. in 3-Hydroxyflavon^{1-27,II}). Ein Protonentransfer unterscheidet sich von einem Wasserstofftransfer in der Art, dass bei einem Wasserstofftransfer das Elektron synchron mit dem Proton transferiert wird, während bei einem Protonentransfer in der Regel zuerst das Elektron und anschließend das Proton übertragen wird. Es ist auch möglich, dass bei einem Protonentransfer kein Elektron transferiert wird. Die beiden Varianten lassen sich beispielsweise dadurch unterscheiden, dass bei einem Protonentransfer ein Proton im Übergangszustand vorliegt, während bei einem Wasserstofftransfer ein Wasserstoffatom im Übergangszustand vorliegt, d. h. die Unterscheidung gelingt über die Elektronendichte am Proton im Übergangszustand. Geht ein Protonentransfer über mehrere Wassermoleküle (oder andere, zur Ausbildung von Donor- und Akzeptor-Wasserstoffbrücken fähige Moleküle, z.B. Ammoniak oder Alkohole), so wird ein Protonenleiter (*proton wire*) ausgebildet (z.B. in den Aggregaten von 3-Hydroxyflavon mit Wasser oder Methanol^{4,13,23,28,29,III}). Wird hingegen eine Wasserstoffbrücke durch die veränderte Elektronendichte deutlich verstärkt, so erhält man eine Wasserstoffdislokation (z.B. bei Salicylsäure und ihren Derivaten^{30-42,I}). Beide Mechanismen wirken stabilisierend auf den elektronisch angeregten Zustand.

Molekulare Schwingungen hängen unmittelbar mit der Struktur zusammen. Folglich ist die Schwingungsspektroskopie eine geeignete Methode zur Strukturaufklärung von Molekülen und Aggregaten. Durch die Detektionsgeschwindigkeit spektroskopischer Verfahren sind auch *in situ* Beobachtungen chemischer Reaktionen möglich. Messungen im UV-Bereich sind ideal, um elektronische Anregungen zu bestimmen. Durch kombinierte IR/UV-Spektroskopie lassen sich auch Strukturen angeregter Zustände bestimmen.⁴³⁻⁴⁶ Insbesondere durch den

Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen lassen sich die aufgenommenen Spektren bestimmten Strukturmotiven zuordnen. Bindungsstärken können unmittelbar über den Einfluss der Kraftkonstante auf die Schwingungsfrequenz abgeleitet werden. So wird eine Verstärkung der Bindung durch eine Blauverschiebung, eine Schwächung der Bindung jedoch über eine Rotverschiebung der Frequenz erkennbar. Wasserstoffbrücken sind umso stärker, je roter die XH-Streckschwingung verschoben ist. Dies ist sofort ersichtlich, wenn man bedenkt, dass eine starke Wasserstoffbrücke zwangsläufig zu einer Abschwächung der X-H - Bindung führen muss. Darüber hinaus hat die Anharmonizität der Protonentransferkoordinate als Reaktionskoordinate erheblichen Einfluss auf die messbaren Schwingungsfrequenzen.

Es existieren auch Wasserstoffbrücken, die zu einer Blauverschiebung der Frequenz der zugehörigen XH-Streckschwingung führen.^{47,48} Dies ist dann der Fall, wenn disperse Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor dominieren. Im Gegensatz dazu dominieren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor bei Wasserstoffbrücken, die zu einer Rotverschiebung führen. Blauverschiebende Wasserstoffbrücken finden sich deshalb oft bei Systemen mit schwachen, dispersionsgebundenen Wasserstoffbrücken, z.B. bei C-H \cdots π - Wasserstoffbrückenbindungen.^{47,48}

Die starke Anharmonizität der Protonentransferkoordinate macht eine Beschreibung der XH-Streckschwingung in der harmonischen Näherung oft selbst unter Zuhilfenahme von Skalierungsfaktoren unmöglich. In dieser Arbeit wird mit dem Begriff „Protonentransferkoordinate“ jede Koordinate bezeichnet, die prinzipiell einen Protonentransfer ermöglicht, unabhängig davon, ob es sich um einen Protonen- oder Wasserstofftransfer oder auch nur um eine Wasserstoffdislokation handelt. Um hier zu richtigen Ergebnissen zu gelangen, sind anharmonische Schwingungsberechnungen nötig, die nicht nur die lineare Anharmonizität berücksichtigen, sondern auch mehrdimensionale Schwingungskopplungen. Eine volldimensionale Analyse in der exakten Potenzialhyperfläche gelingt nur bei kleinen Systemen (siehe z.B. Lit. 49–62). Bei größeren Systemen muss daher eine Beschränkung auf wenige Dimensionen vorgenommen werden (siehe z.B. Lit. 63–67).

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Berechnung geeigneter Potenzialhyperflächen zu Beschreibung der Protonentransferkoordinate von 3-Hydroxyflavon in bis zu drei Dimensionen und die Lösung der zugehörigen Schwingungsschrödingergleichung sowohl für den elektronischen Grundzustand als auch für den ersten elektronisch angeregten Zustand. Ein weiteres Molekül von Interesse ist 2,5-Dihydroxybenzoesäure (siehe Lit. I), für die eine zweidimensionale Hyperfläche der Protonentransferkoordinate des ersten elektronisch angeregten Zustands berechnet und die zugehörige Schwingungsschrödingergleichung gelöst worden ist.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Analyse von Wasserstoffbrücken in Übergangsmetallkomplexen mit alkoholischen Liganden. Die katalytische Aktivität von Übergangsmetallen hängt von der Größe und Morphologie der aktiven Komponente ab.⁶⁸ Insbesondere die Größe des Metallclusters ist von großer Bedeutung, da bei nanoskaligen Clustern die Valenzelektronen im Gegensatz zu makroskopischen Größenordnungen noch

lokalisiert sind. Folglich hat ein Cluster mit einer spezifischen Zahl an Valenzelektronen, die in einer bestimmten Morphologie angeordnet sind, auch eine spezifische Reaktivität. Zur Untersuchung katalytischer Aktivität in Bezug auf elektrophile Gruppen, beispielsweise Wasserstoffatome in Hydroxylgruppen, sind anionische Metallcluster prädestiniert. Der Fokus der meisten IR-Studien zu Übergangsmetallclustern liegt auf dem Gebiet kationischer Verbindungen (siehe z.B. Lit. 69–80). Im Gegensatz dazu existieren nur sehr wenige Studien zu anionischen Übergangsmetallclustern (z.B. Lit. 71,81–85,IV).

Es existieren zahlreiche theoretische Untersuchungen zum Kobalt-Dimer, jedoch nur wenige zu dessen Anion. Studien zu größeren Aggregaten sind noch seltener (z.B. Lit. 86–89). Die erhaltenen Strukturen hängen hierbei sehr stark von dem verwendeten Dichtefunktional und dem Basissatz ab^{86–89}. Die umfangreichste theoretische Analyse von Kobaltclustern wurde von Sebetci publiziert⁸⁶, allerdings wurden hierbei keine Wechselwirkungen mit Liganden berechnet.

Die Bildung anionischer Kobaltkomplexe mit alkoholischen Liganden wird durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen gesteuert. Hierbei konkurrieren „klassische“ O-H \cdots O - Wasserstoffbrücken und solche vom Typ O-H \cdots Co, die zum negativ geladenen Kobaltkern ausgebildet werden. Da Letztere keinen stabilen Protonentransfer ermöglichen, genügt eine harmonische Betrachtung, deren Resultat jedoch stark von der Qualität der quantenchemischen Beschreibung des Systems abhängt. Dies ist ebenfalls Gegenstand dieser Dissertation.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Lösungen der elektronischen Schrödingergleichung

2.1.1 Der molekulare Hamiltonoperator

Der molekulare Hamiltonoperator beschreibt die Bewegungen der Atomkerne, im Folgenden kurz als Kerne bezeichnet, und der Elektronen, sowie die Wechselwirkungen aller Kerne und Elektronen miteinander:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_k + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ek} + \hat{V}_{kk} \quad (2.1.1-1)$$

Hierbei ist der Operator für die kinetische Energie der n Elektronen in atomaren Einheiten definiert als

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (2.1.1-2)$$

und der Operator der kinetischen Energie der N Kerne analog als

$$\hat{T}_k = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \quad (2.1.1-3)$$

Die Masse der Kerne ist hierbei in Vielfachen der Masse eines Elektrons angegeben.

Die elektrostatische Wechselwirkung der Kerne untereinander ist über den Operator der potenziellen Energie der Kern-Kern-Repulsion

$$\hat{V}_{kk} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.1.1-4)$$

definiert. Hierbei sind Z_A , Z_B die Ladungen (Ordnungszahlen) der Kerne und R_{AB} die Abstände zwischen den Kernen A und B.

Die attraktive Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen beschreibt der Operator

$$\hat{V}_{ek} = - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.1.1-5)$$

mit den Abständen r_{iA} zwischen dem i -ten Elektron und dem A -ten Kern.

Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander beschreibt der Operator

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.1.1-6)$$

mit den Abständen r_{ij} zwischen dem i -ten und j -ten Elektron.

Die gängige Herangehensweise an dieses Problem besteht darin, dass die Born-Oppenheimer-Näherung⁹⁰ als valide angenommen wird, d.h. die Kerne als statisch im Vergleich zu den Elektronen angenommen werden. Dadurch wird der Operator \hat{V}_{kk} zu einer Konstanten V_{kk} und der elektronische Hamiltonoperator vereinfacht sich zu:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ek} + \hat{V}_{ee} + V_{kk} \quad (2.1.1-7)$$

Der Hamiltonoperator für wasserstoffähnliche Systeme hat die Form

$$\hat{h} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ek} \quad (2.1.1-8)$$

Eingesetzt in Gleichung (2.1.1-7), erhält man

$$\hat{H}_{el} = \hat{h} + \hat{V}_{ee} + V_{kk} \quad (2.1.1-9)$$

als Hamiltonoperator.

Wird dieser Hamiltonoperator in die Schrödingergleichung eingesetzt, so erhält man das Eigenwertproblem

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (2.1.1-10)$$

mit der elektronischen Energie E_{el} als Eigenwert und der Wellenfunktion ψ_{el} als Eigenfunktion.

2.1.2 *Ab initio*-Methoden

2.1.2.1 *Hartree-Fock-Theorie*

Die einfachste Methode, das in Abschnitt 2.1.1 definierte Problem zu lösen, liefert die Hartree-Fock-Theorie.⁹¹⁻¹⁰¹ Grundannahme der Hartree-Fock-Theorie ist, dass die Mehrelektronenwellenfunktion sich als Slaterdeterminante von Einelektronen-Wellenfunktionen beschreiben lässt. Durch variationelle Optimierung der Einelektronen-Wellenfunktionen wird dann eine möglichst gute Näherung an die exakte Mehrelektronen-Wellenfunktion angestrebt. Jede Einelektronen-Wellenfunktion wird hierbei im effektiven Feld der restlichen Elektronen des Systems gelöst. Die dadurch erhaltenen verbesserten Einelektronen-Wellenfunktionen werden erneut optimiert, bis eine Konvergenz bezüglich der Energie, Elektronendichte oder einer sonst gewünschten Größe erreicht wird. Das Konvergenzkriterium ist hierzu festzulegen.

Der Operator \hat{V}_{ee} (Gl. 2.1.1-6) zerfällt aufgrund des Pauli-Prinzips in zwei Operatoren. Der Coulomb-Operator

$$\hat{J}|\chi_i\rangle = \sum_{j \neq i}^n \left(\left\langle \chi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_j \right\rangle \right) |\chi_i\rangle \quad (2.1.2.1-1)$$

beschreibt die repulsive elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen, während der Austauschoperator

$$\hat{K}|\chi_i\rangle = \sum_{j \neq i}^n \left(\left\langle \chi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_i \right\rangle \right) |\chi_j\rangle \quad (2.1.2.1-2)$$

eine rein quantenmechanische Wechselwirkung der Elektronen beschreibt. Diese Wechselwirkung basiert darauf, dass eine antisymmetrische Wellenfunktion vorliegt und gleichzeitig die Elektronen ununterscheidbar sind, so dass jedes Elektron des Systems in jedem beliebigen Spinorbital χ_i vorliegen kann.

Der Einelektronen-Hamiltonoperator liefert die Energie wasserstoffähnlicher Systeme

$$\hat{h}|\chi_i\rangle = h_i|\chi_i\rangle \quad (2.1.2.1-3)$$

Damit lässt sich der Fock-Operator formulieren:

$$\hat{f} = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K} \quad (2.1.2.1-4)$$

Die zu lösenden Einelektronen-Gleichungen sind folglich:

$$\hat{f}|\chi_i\rangle = \epsilon_i|\chi_i\rangle \quad (2.1.2.1-5)$$

Bis hierhin wurde noch keine Aussage über die Konstruktion der Einelektronen-Wellenfunktionen $\{\chi_i\}$ gemacht. Es gibt verschiedene Möglichkeiten die Einelektronen-Wellenfunktionen $\{\chi_i\}$ zu erzeugen, von denen die *linear combination of atomic orbitals* (LCAO)-Methode der Standard ist. Dabei werden Molekülorbitale als Linearkombination von Atomorbitalen konstruiert. Die Basis der Atomorbitale lässt sich aus Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms oder aus sogenannten Slater-Orbitalen (der Form $P(r)e^{-\zeta r}$ mit einem Polynom $P(r)$) konstruieren. Diese haben allerdings den Nachteil, dass die Zweielektronenintegrale nur numerisch lösbar sind. Verwendet man statt dessen Gauss-Funktionen, so sind alle Integrale analytisch lösbar. Deshalb werden die Slater-Funktionen meistens durch Gauss-Funktionen angenähert (so genannte *Gaussian-type orbitals* (GTO)). Generalisiert lässt sich die Konstruktion von Orbitalen aus Basisfunktionen folgendermaßen beschreiben:

$$\chi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} |\mu\rangle \quad (2.1.2.1-6)$$

mit Basisfunktionen $|\mu\rangle = \phi_{\mu}(r)$.

Unabhängig davon, ob in einer Basis aus Wasserstoff-, Slater- oder Gaussorbitalen gerechnet wird, lassen sich ausgehend von den Hartree-Fock-Gleichungen die Roothaan-Hall-Gleichungen^{100,101} aufstellen und lösen. Dies führt zu einem matrixbasierten Verfahren. Durch Aufstellen der Fock-Matrix mit den Elementen

$$F_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{f} | \nu \rangle \quad (2.1.2.1-7)$$

und der Koeffizientenmatrix \mathbf{C} mit den Koeffizienten $C_{\mu i}$ als Elementen, sowie der Überlappungsmatrix mit den Elementen

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle \quad (2.1.2.1-8)$$

können die Roothaan-Hall-Gleichungen in Matrixform formuliert werden:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\epsilon} \quad (2.1.2.1-9)$$

Die Integrale müssen im Prinzip nur einmal zu Beginn des iterativen Verfahrens gelöst werden. Anschließend sind alle Matrixelemente durch die Expansionskoeffizienten der Basis gegeben. Somit müssen nur noch die Koeffizienten optimiert werden. Da sehr effiziente Algorithmen existieren, die auf Matrixoperationen basieren, ist die Verwendung eines Matrixverfahrens von Vorteil. Das genaue Vorgehen zur Lösung dieses Problems, der *self-consistent field* (SCF)-Algorithmus ist hinreichend bekannt (siehe z.B. Lit. 93,94,99). Die Hartree-Fock-Energie hat den Wert

$$E_0 = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab || ab \rangle \quad (2.1.2.1-10)$$

mit

$$\langle ab || ab \rangle = \langle ab | \hat{J} | ab \rangle - \langle ab | \hat{K} | ab \rangle \quad (2.1.2.1-11)$$

2.1.2.2 Konfigurationswechselwirkungen

Die Hartree-Fock-Theorie kann nur den elektronischen Grundzustand beschreiben. Bereits die Dissoziation lässt sich mit einem SCF-Verfahren für geschlossenschalige Systeme (*restricted-shell Hartree-Fock*, RHF) oder offenschalige Systeme (*unrestricted-shell Hartree-Fock*, UHF) nicht beschreiben. Die Hartree-Fock-Theorie erlaubt keine statistischen Besetzungen der Orbitale, d.h. die Möglichkeit, Orbitale auch gebrochenzahlig zu besetzen, ist nicht gegeben. Dies führt zu einer falschen Beschreibung der statischen Korrelation der Elektronen.

Eine Möglichkeit, eine bessere Beschreibung der Elektronenkorrelation zu erhalten, ist die Konfigurationswechselwirkungstheorie (*Configuration Interaction Theory*, CI).^{93,94,99,102–107} Hierbei werden elektronische Zustände als Linearkombinationen von Konfigurationen beschrieben. Eine Konfiguration ist hierbei eine mögliche Slaterdeterminante des Systems. Sämtliche Konfigurationen lassen sich durch die Wirkung von Anregungsoperatoren \hat{t}_a^r auf die Hartree-Fock-Wellenfunktion $|\psi_0\rangle$ beschreiben, wodurch ein Elektron aus dem besetzten Orbital $|a\rangle$ in ein unbesetztes Orbital $|r\rangle$ angeregt wird. Die linearen Koeffizienten t_a^r entsprechen den zugehörigen Amplituden.

Betrachtet man alle möglichen Anregungen, dann erhält man eine CI-Wellenfunktion in intermediärer Normierung, d.h. die CI-Wellenfunktion

$$|CI\rangle = \left(1 + \sum_a^r t_a^r \hat{t}_a^r + \sum_{\substack{a>b \\ r>s}} t_{ab}^{rs} \hat{t}_{ab}^{rs} + \dots \right) |\psi_0\rangle \quad (2.1.2.2-1)$$

erfüllt die Norm

$$\langle CI|\psi_0\rangle = 1 \quad (2.1.2.2-2)$$

Anders ausgedrückt bedeutet dies

$$\langle \psi_n|\psi_0\rangle = 0 \quad (2.1.2.2-3)$$

für alle n -fach angeregten Wellenfunktionen $|\psi_n\rangle$.

Für ein System aus n Elektronen in $2k$ Basisfunktionen erhält man $\binom{2k}{n}$ Konfigurationen. Da dies bereits bei wenigen Elektronen zu teuer wird, existieren verschiedene Methoden, um bei geringerem Rechenaufwand zu brauchbaren Ergebnissen zu gelangen. Eine Möglichkeit besteht im Abbruch der CI-Entwicklung, z.B. nach den Zweifachanregungen. Die häufigsten dieser Methoden sind Einfachanregungs-CI (*CI singles*, CIS), was nach Brillouin's Theorem identisch mit einem Hartree-Fock-Verfahren für einfach angeregte Zustände ist, sowie CI-Entwicklungen mit maximal Zweifachanregungen, also entweder nur mit Zweifachanregungen (*CI doubles*, CID) oder mit Einfach- und Zweifachanregungen (*CI singles and doubles*, CISD). Diese abgebrochenen CI-Entwicklungen haben aber das Problem, dass sie nicht größenkonsistent sind. Dies bedeutet, dass eine abgebrochene CI-Rechnung zu einem Dimer mit den Monomeren in unendlichem Abstand zu einer anderen Energie führt als die Summe der abgebrochenen CI-Rechnungen zu den einzelnen Monomeren, wenn alle Rechnungen nach dem gleichen Term die CI-Entwicklung abbrechen. Zum Erhalt der Größenkonsistenz abgebrochener CI-Entwicklungen sind daher Korrekturterme nötig.¹⁰⁴

Eine andere Möglichkeit, den Aufwand zu reduzieren, besteht in der *complete active space self-consistent field* (CASSCF)-Näherung.^{93,94,108–110} Hierbei wird ein Teil der Orbitale und Elektronen als aktiver Raum definiert, in dem ein vollständiges CI durchgeführt wird. Die restlichen Orbitale und Elektronen verbleiben in der Hartree-Fock-Näherung. Diese Methode ist größenkonsistent.

Alle CI-Methoden, inklusive CASSCF, ermöglichen auch die Beschreibung angeregter Zustände. Diese entsprechen den Eigenwerten der CI-Matrix. Der niedrigste Eigenwert ist der elektronische Grundzustand, der zweitniedrigste Eigenwert ist der erste angeregte Zustand. Die höheren elektronischen Anregungen berechnen sich entsprechend.

2.1.3 Dichtefunktionaltheorie

Bereits 1964 konnte durch Hohenberg und Kohn gezeigt werden, dass die Energie eines molekularen Systems ein Funktional der Elektronendichte und variationell bestimmbar ist.¹¹¹ Die Energie des Systems ist als allgemeines Funktional der Elektronendichte:

$$E = \int v_{ext}(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x})d\mathbf{x} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}d\mathbf{x}' + G[\rho](\mathbf{x}) \quad (2.1.3-1)$$

Hierbei sind $v_{ext}(\mathbf{x})$ ein externes statisches Potenzial und $G[\rho](\mathbf{x})$ ein allgemeines Funktional der Elektronendichte der Form

$$G[\rho](\mathbf{x}) = T[\rho](\mathbf{x}) + E_{xc}[\rho](\mathbf{x}) \quad (2.1.3-2)$$

mit der kinetischen Energie $T[\rho](\mathbf{x})$ eines Systems nicht-wechselwirkender Elektronen und der Austausch- und Korrelationswechselwirkungsenergie $E_{xc}[\rho](\mathbf{x})$ der Elektronen. Unter Ausnutzung der Relation zwischen Orbitalen und Gesamtelektronendichte

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{x})|^2 \quad (2.1.3-3)$$

wurde ein Jahr später von Kohn und Sham eine Methode entwickelt, die Elektronendichte und somit die Eigenschaften des Systems zu bestimmen:¹¹²

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' + v_{xc}[\rho](\mathbf{x}) - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{iA}|} \right) \psi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{x}) \quad (2.1.3-4)$$

Es handelt sich hierbei um eine Schrödingergleichung, die Funktionale der Elektronendichte enthält. Der erste Term beschreibt die kinetische Energie der freien Elektronen, der zweite Term die Coulomb-Wechselwirkung, der dritte Term ein Austausch- und Korrelationsfunktional und der vierte Term die Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen. Die Lösung dieses Gleichungssystem ist analog den Roothaan-Hall-Gleichungen (2.1.2.1-9) möglich. Eine statistische Besetzung der Orbitale ist, wie auch in der Hartree-Fock-Theorie, nicht möglich.

Mit der Austausch- und Korrelationsenergie

$$E_{xc}[\rho](\mathbf{x}) = \int \rho(\mathbf{x}) \epsilon_{xc}[\rho](\mathbf{x}) \quad (2.1.3-5)$$

kann das Austausch- und Korrelationsfunktional bestimmt werden:

$$v_{xc} = \frac{d(\rho(\mathbf{x}) \epsilon_{xc}[\rho](\mathbf{x}))}{d\rho(\mathbf{x})} \quad (2.1.3-6)$$

Auf die Kohn-Sham-Orbitale $\psi_i(\mathbf{x})$ bzw. die aus ihnen ermittelte Elektronendichte $\rho(\mathbf{x})$ kann zeitabhängige Störungstheorie angewandt werden (siehe Kapitel 2.1.4.2), so dass ausgehend von einer Berechnung des Grundzustands gemäß Gleichung (2.1.3-4) auch angeregte Zustände berechnet werden können. Eine direkte Lösung von Gleichung (2.1.3-4) für angeregte Zustände existiert nicht.

Das eigentliche Problem der Dichtefunktionaltheorie (DFT) liegt in der Bestimmung des Austausch- und Korrelationsfunktionals $v_{xc}[\rho](\mathbf{x})$. Das exakte Austausch- und Korrelationsfunktional ist unbekannt, folglich sind alle existierenden Dichtefunktionale nur Näherungen, die Stärken und Schwächen basierend auf ihrer Parametrisierung aufweisen. Moderne Dichtefunktionale verwenden nicht nur die lokale Elektronendichte, sondern auch den Gradienten der Dichte (*generalized gradient approximation*, GGA), was die Genauigkeit der Beschreibung der Elektronendichte in den meisten Fällen erhöht.¹¹³ Ein in dieser Dissertation verwendetes GGA-Dichtefunktional ist BLYP.^{113–115} Hierbei wird das Austauschfunktional von Becke verwendet, welches 1988 von ihm vorgeschlagen¹¹³ und mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr¹¹⁴ kombiniert wurde.

Eine weitere Möglichkeit, die Genauigkeit zu erhöhen, besteht darin, im Dichtefunktional auch die exakte Austauschenergie aus der Hartree-Fock-Theorie zu berücksichtigen. Das bekannteste und am meisten verwendete der hieraus resultierenden Hybridfunktionale ist B3LYP.^{113,114,116–118} Dieses hat die Form

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{LYP} + (1 - a_c) \Delta E_c^{VWN(V)} \quad (2.1.3-7)$$

mit der Austausch- und Korrelationsenergie E_{xc}^{LSDA} aus der Näherung der lokalen Spindichte (*local spin density approximation*, LSDA)^{111,112,119}, der exakten Austauschenergie E_x^{HF} aus der Hartree-Fock-Theorie^{91–101}, der Austauschenergie der LSDA E_x^{LSDA} , der GGA-Korrektur der Austauschenergie von Becke ΔE_x^{B88} ¹¹³ und der Korrektur der Korrelationsenergie ΔE_c^{LYP} von Lee, Yang und Parr.¹¹⁴ Die Faktoren a_0 , a_x und a_c sind semiempirisch gegen hochkorrelierte Rechnungen parametrisierte Koeffizienten mit den Werten $a_0 = 0.2$, $a_x = 0.72$ und $a_c = 0.81$. Da das LYP-Korrelationsfunktional sowohl lokale als auch nicht-lokale

2.1.3 Dichtefunktionaltheorie

Elektronenkorrelationen beschreibt, wird durch Verwendung des fünften Korrelationsfunctionals von Vosko, Wilk und Nusair (VWN(V))¹¹⁸, welches nur lokale Korrelationen beschreibt, der zu viel subtrahierte Teil $(1 - a_c)$ der lokalen Elektronenkorrelation $\Delta E_c^{VWN(V)}$ wieder hinzuaddiert. Das Programm GAUSSIAN^{120,121} verwendet statt VWN(V) das Funktional VWN(III)¹¹⁸.

2.1.4 Störungstheorie

Eine weitere Möglichkeit, die exakte Energie besser als in der Hartree-Fock-Näherung zu berechnen, besteht in der Störungstheorie. Voraussetzung hierzu ist, dass die Störung klein im Vergleich zur Energie des Systems ist. Über zeitabhängige Störungstheorie lassen sich darüber hinaus auch angeregte Zustände berechnen. Störungstheorien sind im Gegensatz zu den zuvor behandelten Methoden keine variationellen Verfahren, dafür aber stets größenkonsistent.

Als Grundlage für alle weiteren Betrachtungen soll die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie dienen.^{93,94,99,122–124} Hierbei wird zunächst von einer bekannten Lösung einer Schrödinger-Gleichung der Form

$$\hat{H}_0|i\rangle = E_i^{(0)}|i\rangle \quad (2.1.4-1)$$

für das ungestörte System ausgegangen. Damit soll das gestörte System

$$\hat{H}|\phi_i\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{\mathcal{V}})|\phi_i\rangle = \mathcal{E}_i|\phi_i\rangle \quad (2.1.4-2)$$

mit dem Störoperator $\hat{\mathcal{V}}$ und der Gesamtenergie \mathcal{E} berechnet werden.

Der Störoperator kann durch einen Ordnungsparameter λ modifiziert werden, so dass sich Energie und Wellenfunktion als Taylorreihe ausdrücken lassen:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_i &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \\ |\phi_i\rangle &= |i\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.1.4-3)$$

Unter Berücksichtigung der Normierung $\langle i|i\rangle = 1$ und der Wahl einer intermediären Normierung $\langle i|\phi_i\rangle = 1$ lassen sich die Störenergien

$$\begin{aligned} E_i^{(0)} &= \langle i|\hat{H}_0|i\rangle \\ E_i^{(1)} &= \langle i|\hat{\mathcal{V}}|i\rangle \\ E_i^{(2)} &= \langle i|\hat{\mathcal{V}}|\psi_i^{(1)}\rangle \\ E_i^{(3)} &= \langle \psi_i^{(1)}|\hat{\mathcal{V}}|\psi_i^{(1)}\rangle \end{aligned} \quad (2.1.4-4)$$

berechnen. Das bedeutet, dass zur Ermittlung der Störenergie $(2n+1)$ -ter Ordnung nur die gestörte Wellenfunktion n -ter Ordnung bekannt sein muss.

2.1.4.1 Møller-Plesset-Störungstheorie

Die am weitesten verbreitete zeitunabhängige Störungstheorie ist die Møller-Plesset-Störungstheorie bis zum Störterm 2. Ordnung (MP2).¹²⁵ Hierbei ist der ungestörte Hamiltonoperator als Fockoperator definiert:

$$\hat{H}_0 = \hat{f} \quad (2.1.4.1-1)$$

Eingesetzt in Gleichung (2.1.3-4) erhält man damit die ungestörte Gesamtenergie

$$E_0^{(0)} = \langle \psi_0 | \hat{f} | \psi_0 \rangle = \sum_a \epsilon_a \quad (2.1.4.1-2)$$

Mit der Definition des Störoperators

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{f} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i (\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (2.1.4.1-3)$$

mit dem exakten Hamiltonoperator \hat{H} wird die Störenergie 1. Ordnung berechnet:

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \frac{1}{2} \sum_{a,b} \left\langle \psi_0 \left| \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i (\hat{J}_i - \hat{K}_i) \right| \psi_0 \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab || ab \rangle - \sum_{a,b} \langle ab || ab \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab || ab \rangle \end{aligned} \quad (2.1.4.1-4)$$

Die Gesamtenergie 1. Ordnung ist folglich

$$\mathcal{E}_0 = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab || ab \rangle \quad (2.1.4.1-5)$$

Dies entspricht Gleichung (2.1.2.1-10), d.h. Møller-Plesset-Störungstheorie 1. Ordnung ist mit der Hartree-Fock-Theorie identisch.

Für die Störenergie 2. Ordnung wird gemäß Gleichung (2.1.3-4) die gestörte Wellenfunktion 1. Ordnung benötigt. Durch konsequente Anwendung der Basissatzentwicklung kommen hierfür nur die Wellenfunktionen elektronisch angeregter Zustände in Frage. Einfach angeregte Zustände mit den Wellenfunktionen $|\psi_a^r\rangle = \hat{\tau}_a^r|\psi_0\rangle$ ergeben gemäß Brillouin's Theorem Integrale vom Wert Null. Höhere Anregungen als Zweifachanregungen ergeben ebenfalls in Zusammenhang mit dem Zweielektronenoperator Integrale vom Wert Null, so dass lediglich Wellenfunktionen der Zweifachanregungen übrig bleiben:

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \hat{\mathcal{V}} | \psi_a^r \rangle &= 0 \\ \langle \psi_0 | \hat{\mathcal{V}} | \psi_{ab}^{rs} \rangle &\neq 0 \\ \langle \psi_0 | \hat{\mathcal{V}} | \psi_{abc}^{rst} \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (2.1.4.1-6)$$

Unter Anwendung von \hat{H}_0 auf die Wellenfunktion $|\psi_{ab}^{rs}\rangle$

$$\hat{H}_0 |\psi_{ab}^{rs}\rangle = \left(E_0^{(0)} - (\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s) \right) |\psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (2.1.4.1-7)$$

erhält man die Störenergie 2. Ordnung:

$$\begin{aligned} E_0^{(2)} &= \frac{1}{4} \sum_{a,b} \sum_{r,s} \frac{\langle \psi_0 | \hat{\mathcal{V}} | \psi_{ab}^{rs} \rangle \langle \psi_{ab}^{rs} | \hat{\mathcal{V}} | \psi_0 \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \\ &= \frac{1}{4} \sum_{a,b} \sum_{r,s} \frac{|\langle \psi_0 | \hat{\mathcal{V}} | \psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \\ &= \frac{1}{4} \sum_{a,b} \sum_{r,s} \frac{\langle ab || rs \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \end{aligned} \quad (2.1.4.1-8)$$

Die Störenergie zweiter Ordnung bezieht auch virtuelle Orbitale in die Beschreibung der Wechselwirkung der Elektronen ein, mithin wird eine (geringe) Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in virtuellen Orbitalen ermöglicht. Wie aus dem Nenner zu erkennen ist, versagt diese Störungstheorie, wenn die energetische Differenz zwischen besetzten und virtuellen Orbitalen zu klein wird.

2.1.4.2 Zeitabhängige Störungstheorie

Verlässt man die stationäre Näherung und bezieht die Zeitabhängigkeit ein, so erhält man die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(t, \mathbf{x}) = \hat{H} \varphi_i(t, \mathbf{x}) \quad (2.1.4.2-1)$$

In einem auf der Elektronendichte basierenden Formalismus (für Details siehe Kapitel 2.1.3) erhält man den Hamiltonoperator als Funktional der Elektronendichte ρ :^{126–132}

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(t, \mathbf{x}) = H[\rho] \varphi_i(t, \mathbf{x}) \quad (2.1.4.2-2)$$

Hierbei gilt allgemein

$$H[\rho] = \frac{1}{2} \boldsymbol{\pi}^2(t, \mathbf{x}) + v[\rho](t, \mathbf{x}) \quad (2.1.4.2-3)$$

mit der allgemeinen kinetischen Energie

$$\boldsymbol{\pi}(t, \mathbf{x}) = \mathbf{p}(t, \mathbf{x}) + \frac{\mathbf{A}_{ext}(t, \mathbf{x})}{c} \quad (2.1.4.2-4)$$

mit dem Impuls $\mathbf{p}(t, \mathbf{x})$, dem externen Vektorpotenzial $\mathbf{A}_{ext}(t, \mathbf{x})$ und der Vakuum-Lichtgeschwindigkeit c . Da es sich um einen auf der Elektronendichte basierenden Formalismus handelt, ist die potenzielle Energie allgemein

$$v[\rho](t, \mathbf{x}) = \int \frac{\rho(t, \mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' + v_{xc}[\rho](t, \mathbf{x}) + v_{ext}(t, \mathbf{x}) \quad (2.1.4.2-5)$$

wobei das Funktional $v_{xc}[\rho](t, \mathbf{x})$ die Austausch- und Korrelationswechselwirkung der Elektronen beschreibt (siehe Kapitel 2.1.3). Im Fall der Hartree-Fock-Theorie existiert keine Korrelationswechselwirkung und die Vereinfachung

$$\int \frac{\rho(t, \mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' + v_{xc}[\rho](t, \mathbf{x}) = \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{kl} \langle ij || kl \rangle \quad (2.1.4.2-6)$$

wird erhalten. Der Term $v_{ext}(t, \mathbf{x})$ bezeichnet ein externes Störpotenzial. Dieses kann im zeitabhängigen Fall aus einem allgemeinen skalaren Störpotenzial

$$v_{ext}(t, \mathbf{x}) = v^{(0)}(\mathbf{x}) + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} (v^{(\alpha)}(\omega_{\alpha}, \mathbf{x})e^{i\omega_{\alpha}t} + v^{(\alpha)}(-\omega_{\alpha}, \mathbf{x})e^{-i\omega_{\alpha}t}) \quad (2.1.4.2-7)$$

und einem longitudinalen Vektorpotenzial

$$\mathbf{A}_{ext}(t, \mathbf{x}) = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} (A^{(\alpha)}(\omega_{\alpha}, \mathbf{x})e^{i\omega_{\alpha}t} + A^{(\alpha)}(-\omega_{\alpha}, \mathbf{x})e^{-i\omega_{\alpha}t}) \quad (2.1.4.2-8)$$

konstruiert werden. Die Frequenzen ω_{α} gehören zur α -ten Störordnung und sind Variablen. Sie entsprechen den Energiebeiträgen einer elektronischen Anregung, die als energetische Repräsentationen der Störung betrachtet werden können. Diese führen zu angeregten Zuständen, die von zeitlich instabilen Zuständen, beispielsweise beim Raman-Effekt, bis zu zeitlich sehr stabilen Zuständen, wie den zur Phosphoreszenz führenden Triplett-Zuständen, reichen. Eine Festlegung auf stabile elektronisch angeregte Zustände findet hier noch nicht statt.

Von Interesse für diese Dissertation ist die Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie auf Dichtefunktionale, was zur zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie führt (*time-dependent density functional theory*, TDDFT).

Die Übergangsdichte γ der Störordnung α berechnet sich als

$$\gamma^{(\alpha)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_{a,r} (X_{ar}^{(\alpha)} \varphi_r(\mathbf{x}) \varphi_a(\mathbf{x}') + Y_{ar}^{(\alpha)} \varphi_a(\mathbf{x}) \varphi_r(\mathbf{x}')) \quad (2.1.4.2-9)$$

Allgemein gilt:

$$\gamma^{(\alpha)} \in L = L_{virt} \times L_{occ} \oplus L_{occ} \times L_{virt} \quad (2.1.4.2-10)$$

Der Hilbertraum L wird also aufgespannt aus den Unterräumen der besetzten Orbitale L_{occ} und der unbesetzten Orbitale L_{virt} . Die Basisvektoren dieses Tensorraums lassen sich als Supervektoren aus den Koeffizienten X_{ar} und Y_{ar} formulieren:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = |\mathbf{X}, \mathbf{Y}\rangle \quad (2.1.4.2-11)$$

Das innere Produkt dieser Vektoren berechnet sich als

$$\langle \mathbf{X}_1, \mathbf{Y}_1 | \mathbf{X}_2, \mathbf{Y}_2 \rangle = \mathbf{X}_1^\dagger \mathbf{X}_2 + \mathbf{Y}_1^\dagger \mathbf{Y}_2 = \sum_{ar} X_{1ar}^* X_{2ar} + Y_{1ar}^* Y_{2ar} \quad (2.1.4.2-12)$$

und ist orthonormierbar.

Für die im Rahmen dieser Dissertation verwendeten zeitabhängigen Rechnungen wurde ausschließlich die erste Störordnung der zeitabhängigen Störungstheorie verwendet. Da die Ergebnisse der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie allgemein gültig sind, ist gemäß den Gleichungen (2.1.3-4) nur die Kenntnis der ungestörten Wellenfunktion nötig. Diese wird aus der Lösung der stationären Schrödingergleichung erhalten:

$$H[\rho]^{(0)} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (2.1.4.2-13)$$

Daher werden die Indizes α der Störordnung im weiteren Text nicht mehr verwendet, da α im Rahmen dieser Betrachtungen stets gleich Eins ist.

Durch die Einführung einer Matrix

$$\mathbf{\Lambda}(\omega) = \begin{pmatrix} \mathbf{A}(\omega) & \mathbf{B}(\omega) \\ \mathbf{B}(\omega) & \mathbf{A}(\omega) \end{pmatrix} \quad (2.1.4.2-14)$$

sowie der Matrix

$$\mathbf{\Delta} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (2.1.4.2-15)$$

die für eine orthonormale Basis der Molekülorbitale gültig ist, erhält man die Gleichung

$$(\mathbf{\Lambda}(\omega) - \omega \mathbf{\Delta}) | \mathbf{X}, \mathbf{Y} \rangle = - | \mathbf{P}, \mathbf{Q} \rangle \quad (2.1.4.2-16)$$

Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei $\mathbf{A}(\omega)$ nicht um ein Vektorpotenzial handelt. Die definierenden Gleichungen für $\mathbf{A}(\omega)$ und $\mathbf{B}(\omega)$ sind

$$(\mathbf{A}(\omega) - \mathbf{B}(\omega))_{arbs} = (\epsilon_r - \epsilon_a) \delta_{ab} \delta_{rs} \quad (2.1.4.2-17)$$

und

$$(\mathbf{A}(\omega) + \mathbf{B}(\omega))_{arbs} = (\mathbf{A}(\omega) - \mathbf{B}(\omega))_{arbs} + 2\mathbf{C}_{arbs}(\omega) \quad (2.1.4.2-18)$$

mit

$$C_{ijkl} = \int \left(\varphi_i(\mathbf{x})\varphi_j(\mathbf{x}') \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\omega, \mathbf{x}, \mathbf{x}') \right) \right) \varphi_k(\mathbf{x})\varphi_l(\mathbf{x}') d\mathbf{x} \quad (2.1.4.2-19)$$

Bei C_{ijkl} handelt es sich um das DFT-Analogon der Coulomb- und Austausch-Operatoren aus der Hartree-Fock-Theorie, angewendet auf die Übergangsdichte. Die adiabatische Näherung wird als gültig betrachtet, somit gilt:

$$f_{xc}(\omega, \mathbf{x}, \mathbf{x}') = f_{xc}(0, \mathbf{x}, \mathbf{x}') = \left. \frac{\delta^2 E_{xc}(\rho)}{\delta\rho(\mathbf{x})\delta\rho(\mathbf{x}')} \right|_{\rho=\rho^{(0)}} \quad (2.1.4.2-20)$$

Das Austausch- und Korrelationsfunktional $f_{xc}[\rho]$ hängt also nur von der Variation der Austausch- und Korrelationsenergie nach der Elektronendichte im Grundzustand ab. Des Weiteren ist in adiabatischer Näherung $\pi = p$.

Mit Gleichung (2.1.3.2-16) lassen sich bei gegebener Anregungsfrequenz ω zeitabhängige Eigenschaften des Systems berechnen, beispielsweise die dynamische Polarisierbarkeit

$$\alpha_{\alpha\beta}(\omega) = \langle \boldsymbol{\mu}_\alpha | (\boldsymbol{\Lambda}(\omega) - \omega\boldsymbol{\Delta})^{-1} | \boldsymbol{\mu}_\beta \rangle = - \langle \mathbf{X}_\alpha, \mathbf{Y}_\alpha | \boldsymbol{\mu}_\beta \rangle \quad (2.1.4.2-21)$$

mit

$$|\boldsymbol{\mu}_\alpha\rangle = \hat{\boldsymbol{\mu}}|\alpha\rangle \quad (2.1.4.2-22)$$

Relevant für diese Dissertation ist die Tatsache, dass die Supervektoren $|\mathbf{X}, \mathbf{Y}\rangle$ Polstellen bei den Frequenzen Ω_n besitzen. An diesen Stellen nehmen die Vektoren die Werte $|\mathbf{X}_n, \mathbf{Y}_n\rangle$ an. Die physikalische Bedeutung ist eine stabile Anregung bei einer Frequenz Ω_n , also das Vorliegen eines observablen elektronisch angeregten Zustands. Die zu lösende Gleichung ist

$$(\boldsymbol{\Lambda}(\Omega_n) - \Omega_n\boldsymbol{\Delta})|\mathbf{X}_n, \mathbf{Y}_n\rangle = 0 \quad (2.1.4.2-23)$$

oder anders ausgedrückt^{127,129,132}

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{X}_n + \mathbf{Y}_n) = \Omega_n^2(\mathbf{X}_n + \mathbf{Y}_n) \quad (2.1.4.2-24)$$

mit der Normierung

$$\langle \mathbf{X}_n, \mathbf{Y}_n | \Delta | \mathbf{X}_n, \mathbf{Y}_n \rangle = 1 \quad (2.1.4.2-25)$$

Die Übergangsdichte für den elektronischen Übergang $n \leftarrow 0$ ist

$$\gamma_n(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_{a,r} (X_{nar} \varphi_r(\mathbf{x}) \varphi_a(\mathbf{x}') + Y_{nar} \varphi_a(\mathbf{x}) \varphi_r(\mathbf{x}')) \quad (2.1.4.2-26)$$

Alle diesen Übergang betreffenden Eigenschaften können durch die Anwendung der entsprechenden Operatoren auf die Übergangsdichte erhalten werden. Die Oszillatorstärke der Anregung vom elektronischen Grundzustand in den n -ten elektronisch angeregten Zustand ist beispielsweise

$$f_{0n} = \frac{2}{3} \Omega_n |\langle \boldsymbol{\mu}_0 | \mathbf{X}_n, \mathbf{Y}_n \rangle|^2 \quad (2.1.4.2-27)$$

Wird die zeitabhängige Störungstheorie nur bis zur ersten Ordnung verwendet, so werden zur Beschreibung elektronisch angeregter Zustände nur die Molekülorbitale des elektronischen Grundzustands in stationärer Form benötigt. Auf Dichtefunktionale (siehe Kapitel 2.1.3) angewendet lässt sich das Funktional des angeregten Zustands definieren:

$$F[\mathbf{X}, \mathbf{Y}](\Omega_n, \mathbf{x}) = \langle \mathbf{X}, \mathbf{Y} | \Lambda(\Omega_n) | \mathbf{X}, \mathbf{Y} \rangle - \Omega(\langle \mathbf{X}, \mathbf{Y} | \Delta | \mathbf{X}, \mathbf{Y} \rangle - 1) \quad (2.1.4.2-28)$$

Die Anregungsenergien sind stationäre Punkte dieses Funktionals. Eigenschaften des angeregten Zustands lassen sich aus Ableitungen dieses Funktionals entwickeln. So erhält man die Elektronendichte des n -ten elektronisch angeregten Zustandes durch Ableitung nach dem statischen externen Potenzial (2.1.3.2-7)

$$\rho_n = \frac{\partial F[\mathbf{X}, \mathbf{Y}](\Omega_n, \mathbf{x})}{\partial v_{ext}(0, \mathbf{x})} \quad (2.1.4.2-29)$$

und das Dipolmoment

$$\mu_n = \frac{\partial F[\mathbf{X}, \mathbf{Y}](\Omega_n, \mathbf{x})}{\partial E} \quad (2.1.4.2-30)$$

durch Ableitung nach einem elektrischen Feld E .

Bei physikalischen Anregungen sind die Matrizen $(\mathbf{A}+\mathbf{B})$ und $(\mathbf{A}-\mathbf{B})$ positiv definit. Besitzt $(\mathbf{A}+\mathbf{B})$ negative Eigenwerte, so liegen Instabilitäten der entsprechenden angeregten Zustände vor, während bei negativen Eigenwerten der Matrix $(\mathbf{A}-\mathbf{B})$ nicht-reale Instabilitäten des Grundzustandes vorliegen. Gemäß Gleichung (2.1.4.2-17) führt ein virtuelles Orbital mit niedrigerer Energie als ein besetztes Orbital unmittelbar zu einer nicht-realen Instabilität. Diese Situationen können auf verschiedene Arten entstehen. Ein einfaches Beispiel für die Erzeugung einer solchen Situation besteht in der Verwendung von Startorbitalen, die nicht zum niedrigsten Energiezustand an der entsprechenden Geometrie passen. Dies kann auch während Geometrieoptimierungen vorkommen, wenn ein Punkt der Optimierung vor einer vermiedenen Kreuzung oder konischen Durchschneidung vorliegt, während die nächste Geometrie hinter der vermiedenen Kreuzung oder konischen Durchschneidung liegt. Dies wird sofort offensichtlich, wenn man bedenkt, dass der Charakter der Wellenfunktion vor diesen besonderen Punkten der Energiehyperflächen anders ist als dahinter, z.B. wenn ein Wechsel von einem $\pi\pi^*$ -Charakter zu einem $n\pi^*$ -Charakter stattfindet. Des Weiteren liegen nicht-reale Instabilitäten in und in der Nähe von konischen Durchschneidungen vor. Hier existiert keine Lösung in der zeitabhängigen Störungstheorie von Einzeldeterminanten-Wellenfunktionen. Stattdessen müssen diese Stellen mit Multireferenzmethoden berechnet werden. Darüber hinaus kann auch eine Entartung oder Quasi-Entartung des Grundzustandes im Rahmen der oben beschriebenen zeitabhängigen Störungstheorie als nicht-reale Instabilität des Grundzustands interpretiert werden, wodurch die Lösung der zeitabhängigen Rechnung nicht mehr gelingt. Ein Versagen des Einzeldeterminanten-Ansatzes ist auch durch negative Eigenwerte der Matrix $(\mathbf{A}+\mathbf{B})$ erkennbar.

Durch eine Vereinfachung der obigen Gleichungen zur Tamm-Dancoff-Näherung (*Tamm-Dancoff Approximation*, TDA)^{129,132,133} lassen sich oftmals Probleme, die auf Instabilitäten beruhen, lösen. Das liegt darin begründet, dass die TDA den Tensorraum L (siehe Gleichung (2.1.4.2-10)) zu

$$L = L_{virt} \times L_{occ} \quad (2.1.4.2-31)$$

reduziert, womit sich Gleichung (2.1.3.2-24) vereinfacht zu:

$$(\mathbf{A}(\Omega_n) - \Omega_n \mathbf{1})|\mathbf{X}_n\rangle = 0 \quad (2.1.4.2-32)$$

Während in Gleichung (2.1.4.2-24) negative Eigenwerte der Instabilitätsmatrizen $(\mathbf{A}-\mathbf{B})$ des Grundzustandes oder $(\mathbf{A}+\mathbf{B})$ der angeregten Zustände zu negativen Eigenwerten Ω_n^2 führen, womit virtuelle Anregungsfrequenzen Ω_n entstünden, führen negative Eigenwerte der Matrix

A in Gleichung (2.1.4.2-32) zwar zu negativen Anregungsfrequenzen Ω_n , aber nicht zu virtuellen Anregungsfrequenzen. Da nur virtuelle Anregungsfrequenzen zum Versagen der Methodik führen, ist die TDA stabiler als reine zeitabhängige Störungstheorie. Andererseits ist zu beachten, dass TDA auch dann noch funktioniert, wenn eine physikalische Bedeutung der Anregungsfrequenzen nicht mehr gegeben ist, z. B. bei negativen Anregungsfrequenzen. Die Ergebnisse der TDA sind also kritisch zu bewerten und durch den Benutzer zu überprüfen. Bei konischen Durchschneidungen versagt auch die TDA, da hierbei der Einzeldeterminantenansatz generell versagt.

Ein weiterer Vorteil der TDA ist die Halbierung des Rechenaufwands im Vergleich zur vollen zeitabhängigen Störungstheorie, da eine Berechnung der Matrix B bzw. der beiden Instabilitätsmatrizen nicht nötig ist. Im Fall reiner Hartree-Fock-Dichte ist die TDA mit der CIS-Näherung identisch.

Die Wellenfunktionen an den Polstellen Ω_n lassen sich aus Gleichung (2.1.4.2-23), Gleichung (2.1.4.2-24), Gleichung (2.1.4.2-28) oder Gleichung (2.1.4.2-32) variationell bestimmen.^{126-129,132,133} Darauf basierend können dann alle zugehörigen Eigenschaften, z.B. Energien, Gradienten und Dipolmomente erhalten werden.

2.2 Optimierungen

2.2.1 Gradienten und Hesse-Matrizen

Grundlage jeder Optimierung ist die zumindest lokale Kenntnis der betrachteten Funktion. Hierzu wird eine Funktion benötigt, die stetig und mindestens zweifach differenzierbar ist. An jedem beliebigen Punkt können damit die Gradienten

$$\mathbf{g} = \sum_{i=1}^n \frac{df(x_1, x_2, \dots, x_n)}{dx_i} \quad (2.2.1-1)$$

mit den Einheitsvektoren \mathbf{e}_i und die Hesse-Matrizen \mathbf{H} mit den Matrixelementen

$$H_{ij} = \frac{d^2 f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{dx_i dx_j} \quad (2.2.1-2)$$

berechnet werden. Es ist dabei unerheblich, ob die Ableitungen analytisch oder numerisch berechnet werden können. Wichtig ist nur die generelle Verfügbarkeit.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden insbesondere die elektronischen Energien als Funktionen der Molekülgeometrien innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung optimiert. Die Energie als Funktion der Molekülgeometrie wird als Potenzialhyperfläche bezeichnet. Es gilt das Hellmann-Feynman-Theorem^{134,135}, so dass Gradienten der Potenzialhyperfläche aus den Ableitungen des Hamiltonoperators \hat{H} und damit implizit der Wellenfunktion ermittelt werden können:

$$\mathbf{g} = \frac{dE(x_1, x_2, \dots, x_n)}{dx_i} = \sum_{i=1}^n \left\langle \psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \left| \frac{d\hat{H}}{dx_i} \right| \psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \right\rangle \quad (2.2.1-3)$$

Auf ähnliche Weise lassen sich auch die zweiten Ableitungen gewinnen:

$$H_{ij} = \frac{d^2 E(x_1, x_2, \dots, x_n)}{dx_i dx_j} = \left\langle \psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \left| \frac{d^2 \hat{H}}{dx_i dx_j} \right| \psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \right\rangle \quad (2.2.1-4)$$

Das Hellmann-Feynman-Theorem gilt auch für DFT und TDDFT. Für angeregte Zustände *via* TDDFT lassen sich also direkt aus dem Funktional $F[\mathbf{X}, \mathbf{Y}](\Omega_n, \mathbf{x})$ (Gleichung (2.1.4.2-28)) durch Ableitungen nach den Koordinaten der Kerne die Gradienten ermitteln.

Optimierte Strukturen, die chemisch Konformeren des molekularen Systems entsprechen, erfüllen hierbei die mathematischen Eigenschaften von Minima der Potenzialhyperfläche, d.h. die Gradienten nehmen den Wert Null an, während die Hesse-Matrizen positiv definit sind. Besitzen die Hesse-Matrizen genau einen negativen Eigenwert, handelt es sich mathematisch um Sattelpunkte erster Ordnung, was chemisch gesehen Übergangszuständen entspricht.

Es ist offensichtlich, dass der Rechenaufwand zur Ermittlung der Hesse-Matrizen deutlich größer ist als der zur Ermittlung der Gradienten. Es ist daher sinnvoll, Verfahren zu verwenden, die ohne die explizite Berechnung der Hesse-Matrizen auskommen. Hierbei werden die Hesse-Matrizen angenähert und während der Optimierung aktualisiert. Bei diesen Quasi-Newton-Verfahren (eine sehr gute Beschreibung findet man in Lit. 136) werden insbesondere Gleichungen, die der Broyden-Familie¹³⁶ angehören, verwendet. Für die in dieser Dissertation durchgeführten Geometrieoptimierungen wurde ausschließlich die Methode von Broyden, Fletcher, Goldfarb und Shanno (BFGS)¹³⁷⁻¹⁴¹ verwendet. Zur Berechnung der BFGS-Aktualisierung werden die Differenzvektoren der Atomkoordinaten zwischen dem k -ten und $(k+1)$ -ten Optimierungsschritt

$$\boldsymbol{\delta} = \boldsymbol{x}^{(k+1)} - \boldsymbol{x}^{(k)} \quad (2.2.1-5)$$

die Differenzvektoren der Gradienten

$$\boldsymbol{\gamma} = \boldsymbol{\gamma}^{(k+1)} - \boldsymbol{\gamma}^{(k)} \quad (2.2.1-6)$$

sowie die Hesse-Matrix $\boldsymbol{H}^{(k)}$ des k -ten Schritts, beziehungsweise deren inverse Matrix benötigt. Aus diesen stets verfügbaren Größen lässt sich die inverse Hesse-Matrix des $(k+1)$ -ten Schritts berechnen:¹³⁷⁻¹⁴¹

$$\begin{aligned} \left(\boldsymbol{H}^{(k+1)}\right)^{-1} = & \left(\boldsymbol{H}^{(k)}\right)^{-1} + \left(\mathbf{1} + \frac{\boldsymbol{\gamma}^T \left(\boldsymbol{H}^{(k)}\right)^{-1} \boldsymbol{\gamma}}{\boldsymbol{\delta}^T \boldsymbol{\gamma}}\right) \frac{\boldsymbol{\delta} \boldsymbol{\delta}^T}{\boldsymbol{\delta}^T \boldsymbol{\gamma}} \\ & - \frac{\boldsymbol{\delta} \boldsymbol{\gamma}^T \left(\boldsymbol{H}^{(k)}\right)^{-1} + \left(\boldsymbol{H}^{(k)}\right)^{-1} \boldsymbol{\gamma} \boldsymbol{\delta}^T}{\boldsymbol{\delta}^T \boldsymbol{\gamma}} \end{aligned} \quad (2.2.1-7)$$

Als Näherung für $\boldsymbol{H}^{(0)}$ wird meistens entweder die Einheitsmatrix $\mathbf{1}$ verwendet oder die inverse Matrix einer explizit berechneten Hesse-Matrix an der Startgeometrie.

2.2.2 Geometrieoptimierungen

Die Ermittlung von Minima der Potenzialhyperfläche benötigt ausschließlich lokale Informationen, wie sie Gradienten und Hesse-Matrizen darstellen. Sind beide Größen an einem Punkt der Hyperfläche mit den Atomkoordinaten $\mathbf{x}^{(k)}$ bekannt, so kann von dort ausgehend ein Auslenkungsvektor \mathbf{s} berechnet werden, der zu einer optimaleren Molekülgeometrie mit den Koordinaten $\mathbf{x}^{(k+1)}$ führt:

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} + \mathbf{s} \quad (2.2.2-1)$$

Damit ist das Problem des Findens einer optimaleren Geometrie reduziert auf das Problem des Findens eines geeigneten Auslenkungsvektors \mathbf{s} . Ein einfaches Verfahren, bei dem lediglich der Gradient benötigt wird, ist das *steepest descent*-Verfahren. Wie der Name bereits vermuten lässt, wird hierbei dem Energiegradienten in der Richtung des stärksten Abfalls der Energie gefolgt:¹³⁶

$$\mathbf{s} = -\mathbf{g}^{(k)} \quad (2.2.2-2)$$

Der Vorteil dieses linearen Verfahrens liegt in seiner Einfachheit. Der Nachteil liegt darin, dass dieses Verfahren zu Oszillationen neigt, insbesondere in der Nähe des Minimums. Folglich ist es am besten dazu geeignet, in die Nähe des Minimums zu gelangen, wenn die Startgeometrie sehr ungünstig, d.h. weit vom Minimum entfernt, ist. Wesentlich stabiler sind quadratische Verfahren, insbesondere Newton-Verfahren (mit expliziter Berechnung der Hesse-Matrix) und Quasi-Newton-Verfahren (mit approximativer Berechnung der Hesse-Matrix). Diese Verfahren haben darüber hinaus die Vorteile, dass durch die ständig verfügbare Information der zweiten Ableitungen auch erkennbar ist, ob Minima oder Sattelpunkte der Potenzialhyperfläche vorliegen und in der Regel weniger Optimierungsschritte benötigt werden, um Konvergenz zu erreichen. Der Auslenkungsvektor berechnet sich bei diesen Methoden als¹³⁶

$$\mathbf{s} = -\mathbf{H}^{(k)} \mathbf{g}^{(k)} \quad (2.2.2-3)$$

Eine weitere Stabilisierung des Verfahrens lässt sich dadurch erreichen, dass die Auslenkung \mathbf{s} skaliert wird, um zu verhindern, dass versehentlich eine Geometrie jenseits des Minimums erreicht wird. Eine Alternative hierzu besteht in der Begrenzung des Betrags oder einer Komponente von \mathbf{s} auf ein Maximum. Auch eine Kombination beider Möglichkeiten kann das Verfahren weiter stabilisieren. Es sei angemerkt, dass dadurch mehr Optimierungsschritte nötig werden können, was die Gesamtrechenzeit verlängert.

Eine deutliche Verkürzung der Rechenzeit lässt sich erreichen, indem nicht in kartesischen Koordinaten, sondern in redundanten internen Koordinaten^{142,143} gerechnet wird.¹⁴⁴ Unter Ausnutzung der Transformationsmatrix \mathbf{B}^{145} können die Auslenkungen in redundanten internen Koordinaten aus den kartesischen Auslenkungen gewonnen werden:

$$\delta \mathbf{q} = \mathbf{B} \delta \mathbf{x} \quad (2.2.2-4)$$

Da es sich bei der Matrix \mathbf{B} um keine quadratische Matrix handelt, kann durch Einführung der Matrix

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{B}^T \quad (2.2.2-5)$$

die Transformation der kartesischen Gradienten in Gradienten redundanter interner Koordinaten durchgeführt werden:

$$\mathbf{g}_q = \mathbf{G}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{g}_x \quad (2.2.2-6)$$

Die Hesse-Matrix transformiert sich entsprechend:

$$\mathbf{H}_q = \mathbf{G}^{-1} \mathbf{B} \left(\mathbf{H}_x - \mathbf{B}'^T \mathbf{g}_q \right) \mathbf{B}^T \mathbf{G}^{-1} \quad (2.2.2-7)$$

Die hierbei verwendeten ersten Ableitungen der B-Matrix, \mathbf{B}' , können analytisch berechnet werden. Dieses Verfahren ist als Berny-Algorithmus¹⁴⁴ in den GAUSSIAN-Programmen^{120,121} implementiert.

Durch Kombination verschiedener Optimierungsalgorithmen zu unterschiedlichen Punkten der Optimierung, so dass jeder Algorithmus seine Stärken optimal ausspielen kann, lässt sich die Zahl der Schritte erheblich reduzieren. Eine der schnellsten Implementierungen einer solchen Kombination wurde von Li und Frisch entwickelt.¹⁴⁶

Optimierungen müssen nicht zwingend alle Koordinaten des Systems beinhalten. Es gibt auch zahlreiche Gründe, eine Optimierung Einschränkungen zu unterwerfen. Beispielsweise kann es erwünscht sein, eine bestimmte Symmetrie zu konservieren. In diesem Fall sind sämtliche Auslenkungen, die diese Symmetrie brechen würden, unerwünscht. Um solche Auslenkungen zu verhindern, werden in der Regel die Gradienten dieser Koordinaten gleich Null gesetzt, was zu einer Auslenkung von Null führt (siehe Gleichungen (2.2.2-2) und (2.2.2-3)). Alle weiteren Koordinaten werden vollständig optimiert. Ein weiteres Beispiel kann der Einfluss einer Wasserstoffbrücke auf eine chemische Reaktion sein. Hierbei wird die Länge der

Wasserstoffbrücke auf einem konstanten Wert gehalten und der Rest des Moleküls optimiert. Durch eine Reihe von Optimierungen bei verschiedenen Längen der Wasserstoffbrücke kann die Energie als Funktion der Wasserstoffbrückenlänge ermittelt werden. Ebenso wird die Molekülgeometrie als Funktion der Wasserstoffbrücke ermittelt. Auch in diesem Fall werden die Gradienten der relevanten Koordinaten konstant gehalten. Hierbei kann die Wasserstoffbrücke sowohl als interne Koordinate definiert sein, als auch in Form der kartesischen Koordinaten der beiden durch diese verbundenen Atome. Beides führt zum gleichen Ergebnis.

2.3 Molekulare Schwingungen

Schwingungen in Molekülen lassen sich quantenmechanisch durch den allgemeinen Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{vib} = \hat{T}_k + \hat{V}_k \quad (2.3-1)$$

beschreiben. Hierbei kann die potenzielle Energie der Kerne mit verschiedenen Modellen beschrieben werden, die in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden.

2.3.1 Der harmonische Oszillator

Klassisch lassen sich Schwingungen mit den Lösungen des Federpendels beschreiben. Hierbei gilt die Lagrange-Gleichung

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}} - \frac{\partial L}{\partial \xi} = 0 \quad (2.3.1-1)$$

mit der Lagrange-Funktion

$$L = T - V = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{k}{2} \xi^2 \quad (2.3.1-2)$$

mit dem Impuls p , der Kraftkonstante k , der Schwingungskordinate ξ und der reduzierten Masse μ des Systems. Die Kraftkonstante lässt sich in dieser klassischen Näherung schreiben als

$$k = \frac{\partial^2 V(\xi)}{\partial \xi^2} \quad (2.3.1-3)$$

In die Quantenmechanik lassen sich diese Resultate direkt übertragen, d.h. die Kraftkonstante lässt sich mittels Gleichung (2.2.1-4) berechnen und in die Schrödingergleichung der harmonischen Schwingung einsetzen:

$$\left(-\frac{1}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial\xi^2} + \frac{1}{2}k\xi^2\right)\psi_{vib}(\xi) = E_{vib}\psi_{vib}(\xi) \quad (2.3.1-4)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist bekannt.^{94,147-150}

Die Eigenwerte der Energie sind

$$E = h\nu_0\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (2.3.1-5)$$

mit der Grundschiwingung

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.3.1-6)$$

und der Quantenzahl v . Die Eigenfunktionen sind die normierten Hermite-Funktionen

$$\psi_v(\sqrt{\beta}\xi) = \frac{(-1)^v}{\sqrt{2^v v! \sqrt{\pi}}} e^{\frac{\beta\xi^2}{2}} \frac{\partial^v}{\partial q^v} e^{-\beta\xi^2} \quad (2.3.1-7)$$

mit

$$\beta = \sqrt{k\mu} \quad (2.3.1-8)$$

Der Vorteil der harmonischen Näherung liegt in der Einfachheit des Modells, wodurch eine analytische Lösung des Problems gelingt. Der Nachteil liegt in einer inexakten Beschreibung der potenziellen Energie. Das in der harmonischen Näherung verwendete Parabelpotenzial wird weder unendlich groß, wenn die beteiligten Kerne kollidieren, noch ist es möglich, die Dissoziation von Bindungen mit diesem Modell zu beschreiben. Dennoch ist diese Näherung für nur geringe Auslenkungen der Kerne aus dem Gleichgewichtsabstand in vielen Fällen gut zu verwenden.

Eng verknüpft mit der harmonischen Näherung ist der Begriff der **Normalkoordinaten**. Werden nur die kartesischen Auslenkungen der Atome betrachtet, so ergibt sich eine Matrix der potenziellen Energie mit den Elementen

$$V_{ij} = \frac{1}{2}k_{ij}x_i x_j \quad (2.3.1-9)$$

2.3.1 Der harmonische Oszillator

Durch Diagonalisierung der Kraftkonstantenmatrix \mathbf{k} werden die verschiedenen kartesischen Schwingungen dahingehend entkoppelt, dass sich alle Atome in bestimmten Eigenschwingungen des Systems bewegen. Diese Schwingungen werden **Normalmoden** genannt und zeichnen sich dadurch aus, dass sie in den zugehörigen Koordinaten exakt mit der harmonischen Näherung übereinstimmen (siehe z.B. Lit. 145,149). Normalkoordinaten werden erhalten, indem die Transformationsmatrix \mathbf{U} aus der Ähnlichkeitstransformation zwischen den Matrizen der Kraftkonstanten in kartesischen Koordinaten \mathbf{k} und in Normalkoordinaten \mathbf{k}_{norm}

$$\mathbf{k}_{norm} = \text{diag}(\mathbf{k}) = \mathbf{U}^T \mathbf{k} \mathbf{U} \quad (2.3.1-10)$$

auf den Vektor der kartesischen Koordinaten der Atome \mathbf{X} angewandt wird:

$$\boldsymbol{\xi} = \mathbf{U}^T \mathbf{X} \quad (2.3.1-11)$$

Die Determinante der potenziellen Energie wird hierbei nicht verändert:

$$|V| = \left| \frac{1}{2} \boldsymbol{\xi}^T \mathbf{k}_{norm} \boldsymbol{\xi} \right| = \left| \frac{1}{2} (\mathbf{U}^T \mathbf{X})^T \mathbf{U}^T \mathbf{k} \mathbf{U} \mathbf{U}^T \mathbf{X} \right| = \left| \frac{1}{2} \mathbf{X}^T \mathbf{k} \mathbf{X} \right| \quad (2.3.1-12)$$

Die Diagonalisierung gelingt bezüglich der Gesamtenergie nur dann, wenn in massengewichteten kartesischen Koordinaten (siehe unten) gerechnet wird, da nur hierbei die Matrix der kinetischen Energie unter der unitären Transformation immer diagonal bleibt. In Gleichung (2.3.1-11) wurden die Translationen und Rotationen in der Matrix der potenziellen Energie beibehalten, wenngleich die zugehörigen Kraftkonstanten den Wert Null haben (siehe z.B. Lit. 149). Die hier erhaltenen Normalkoordinaten sind nicht massengewichtet. Um massengewichtete Normalkoordinaten zu erhalten, geht man von massengewichteten kartesischen Koordinaten

$$q_i = \sqrt{m_i} x_i \quad (2.3.1-13)$$

aus. Die Kraftkonstanten sind in massengewichteten kartesischen Koordinaten

$$k_{ij}^m = \frac{\partial^2 V(\mathbf{x})}{\partial q_i \partial q_j} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 V(\mathbf{x})}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} k_{ij} \quad (2.3.1-14)$$

Massengewichtete Normalkoordinaten können analog Gleichung (2.3.1-10) als

$$\mathbf{Q} = \mathbf{U}^T \mathbf{q} \quad (2.3.1-15)$$

ermittelt werden. Die Kraftkonstantenmatrix ist in massengewichteten Normalkoordinaten formuliert analog Gleichung (2.3.1-9)

$$\mathbf{k}_{norm}^m = \mathbf{U}^T \mathbf{k}^m \mathbf{U} \quad (2.3.1-16)$$

und hängt mit der Kraftkonstantenmatrix in kartesischen Koordinaten über die Relation

$$\mathbf{k}_{norm} = \mathbf{U}^T \mathbf{k}^m \mathbf{M} \mathbf{U} = \mathbf{U}^T \mathbf{k}^m \mathbf{U} \mathbf{U}^T \mathbf{M} \mathbf{U} = \mathbf{k}_{norm}^m \boldsymbol{\mu} \quad (2.3.1-17)$$

zusammen. Hierzu wurde die diagonale Matrix der reduzierten Massen

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{U}^T \mathbf{M} \mathbf{U} \quad (2.3.1-18)$$

eingeführt. \mathbf{M} bezeichnet die Massenmatrix mit den Elementen

$$M_{ij} = \sqrt{m_i m_j} \quad (2.3.1-19)$$

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass das Programm GAUSSIAN die reduzierten Massen anders berechnet. GAUSSIAN verwendet hierzu die dimensionslos normierten Auslenkungsvektoren \mathbf{X}'_i der kartesischen Auslenkungen der i -ten Normalkoordinate, um die zugehörige reduzierte Masse^{120,121}

$$\mu_i = \left| \mathbf{X}'_i \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \right|^2 \quad (2.3.1-20)$$

zu erhalten.

Normalkoordinaten sind orthogonal. Bei Anregung einer Normalmode schwingen die Atome der zugehörigen Normalkoordinate in Phase und mit gleicher Frequenz, wobei sie sinusförmig in den kartesischen Koordinaten schwingen.¹⁴⁹

2.3.2 Schwingungskopplungen

Die potenzielle Energie der n Schwingungen (im Folgenden auch als n Dimensionen bezeichnet, $n = 3N-6$ für N -atomige, nichtlineare Moleküle und $n = 3N-5$ für N -atomige, lineare Moleküle) lässt sich allgemein in einer Taylorreihe entwickeln (siehe z.B. Lit. 149):

$$\begin{aligned}
 V(\mathbf{x}) = & V_0 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_{x_i=0} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{x_i, x_j=0} x_i x_j \\
 & + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial^3 V}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k} \right)_{x_i, x_j, x_k=0} x_i x_j x_k + \dots
 \end{aligned} \tag{2.3.2-1}$$

Der erste Term kann für die Berechnung der Eigenwerte der Schwingungsschrödingergleichung gleich Null gesetzt werden, da es sich um einen Skalar handelt, der zur Gesamtenergie addiert wird. Der Wert von V_0 entspricht exakt der elektronischen Energie inklusive der Kern-Kern-Repulsionsenergien am betrachteten Punkt der Potenzialhyperfläche. Der Term der ersten Ableitungen ist an den Extrema der Potenzialhyperfläche ebenfalls gleich Null. Da Schwingungen gewöhnlich nur an den Extrema (Minima sind Konformere, Sattelpunkte erster Ordnung sind Übergangszustände des chemischen Systems) von Interesse sind, ist dieser Term in der Regel gleich Null.

Darüber hinaus lässt sich der Term der zweiten Ableitungen vereinfachen, wenn in Normalkoordinaten gerechnet wird, so dass gilt:

$$\begin{aligned}
 V(\mathbf{q}) = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i^2} \right)_{\xi_i=0} \xi_i^2 \\
 & + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial^3 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j \partial \xi_k} \right)_{\xi_i, \xi_j, \xi_k=0} \xi_i \xi_j \xi_k \\
 & + \dots
 \end{aligned} \tag{2.3.2-2}$$

Es fällt sofort auf, dass ein Abbruch der Taylorreihe nach dem quadratischen Term der harmonischen Näherung entspricht. Der kubische Term führt neben einer linearen Anharmonizität der Normalschwingungen in ihren Normalkoordinaten auch zu einer Kopplung der Normalkoordinaten, und folglich zu einer Kopplung der Schwingungsmoden. Der anharmonische Oszillator ist damit nicht mehr in eindimensionale linear unabhängige Schrödingergleichungen zerlegbar. Dieses Problem basiert im Wesentlichen auf der Berechnung der Beiträge der potenziellen Energie. Die Beiträge der kinetischen Energie

lassen sich stets separieren, wenn in orthogonalen Koordinatensystemen, z.B. Normalkoordinaten, kartesischen Koordinaten oder Jacobi-Koordinaten, gerechnet wird.

Die Potenzialhyperfläche kann gemäß Gleichung (2.3.2-1) oder (2.3.2-2) mit Hilfe der Taylorentwicklung berechnet werden. Hierbei ist von Vorteil, dass lediglich die Kenntnis der lokalen Umgebung des Minimums notwendig ist. Es genügt somit, die Ableitungen der Potenzialfunktion am Minimum zu kennen. In den meisten Programmen wird diese Entwicklung nach dem quartischen Term abgebrochen. Dadurch können Potentiale mit bis zu zwei Minima je Normalmode und der zugehörige Übergangszustand mit akzeptablem Rechenaufwand und hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Sollten jedoch mehr Minima existieren, kann die Methode versagen. Darüber hinaus ist die Kenntnis der Hyperfläche nur lokal, so dass eventuell vorhandene schwache lokale Einflüsse weiterer Minima gar nicht oder nicht exakt genug approximiert werden können. Auch die Dissoziation wird häufig nicht richtig beschrieben.

Eine Alternative zur Taylorentwicklung besteht darin, die Werte der potenziellen Energie auf einem Gitter von Stützpunkten zu berechnen und anschließend Polynome an diese anzupassen. Der Vorteil besteht darin, dass hiermit die langreichweitigen Einflüsse explizit berücksichtigt werden. Allerdings ist die benötigte Zahl der Gitterpunkte ein Nachteil, da sie die Rechnung teurer macht. Darüber hinaus ist hierbei unbedingt auf die Abweichungen der Polynomwerte von den berechneten Werten der Hyperfläche zu achten, da ein Fit mit großen Abweichungen zu keinen physikalisch sinnvollen Ergebnissen führt. Es sollte auch bedacht werden, dass zu hohe Grade der Polynome zu Oszillationen in der gefitteten Hyperfläche führen können (siehe z.B. Lit. 151). Sowohl Polynomfits als auch Taylorentwicklungen haben den Vorteil, dass mit ihnen die Matrixelemente der Schwingungsschrödingergleichung analytisch lösbar sind.

Geht man von der analytischen zur numerischen Integration über, so ist ein guter Kompromiss zwischen der Engmaschigkeit des Integrationsgitters und der Genauigkeit der Rechnung zu finden. Je mehr Gitterpunkte nötig sind, umso größer wird der Rechenaufwand. Es ist also sinnvoll, zunächst die notwendige Zahl an Integrationspunkten zu finden. Darüber hinaus müssen die Werte der Potenzialhyperfläche an den Gitterpunkten berechnet werden. Ideal wäre hierbei eine explizite Berechnung mit *ab initio*- oder DFT-Methoden, was jedoch in sehr hoher Rechenzeit resultieren würde. Um Rechenzeit zu sparen, bietet es sich an, einen Teil der Punkte zu interpolieren. Hierzu ist ein Gitter von Stützpunkten für die Interpolation aufzustellen. Basierend auf diesen Stützpunkten wird das Gitter für die numerische Integration berechnet. Analog zur analytischen Integration kann auch hier wieder ein Polynomfit verwendet werden. Als Alternative bietet sich ein kubischer Spline an. Dieser ist insbesondere bei starken Änderungen der Funktionswerte der Potenzialfläche robuster als die meisten Polynom Anpassungen. Dadurch können auch komplizierte Verläufe der potenziellen Energie sehr gut dargestellt werden. Exemplarisch sei der eindimensionale kubische Spline erklärt (siehe z.B. Lit. 151):

$$V(x) = V_i + a_i(x - x_i) + b_i(x - x_i)^2 + c_i(x - x_i)^3 \quad (2.3.2-3)$$

2.3.2 Schwingungskopplungen

Hierbei sind $\{x_i\}$ und $\{V_i\}$ die Mengen der Stützpunkte und der zugehörigen potenziellen Energien für den kubischen Spline und x bezeichnet einen Punkt des numerischen Integrationsgitters, an dem der Wert der potenziellen Energie zu berechnen ist. a_i , b_i und c_i sind Funktionen von $\{x_i, V_i\}$. Zur Berechnung von $V(x)$ wird jeweils das Wertepaar (x_i, V_i) verwendet, welches dem Gitterpunkt x am nächsten ist.

Wählt man die Koordinaten derart, dass keine Kopplungsterme der kinetischen Energie auftreten, so erhält man die gekoppelte Schwingungsschrödingergleichung der Form

$$\left(-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} + V(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \right) \psi_{vib} = E_{vib} \psi_{vib} \quad (2.3.2-4)$$

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, diese Gleichung zu lösen. Da der Operator der kinetischen Energie in den einzelnen Koordinaten vollständig separierbar ist, bietet sich ein Vorgehen analog zum Roothaan-Hall-Verfahren^{100,101} (siehe Kapitel 2.1.2.1) an, welches entsprechend *vibrational self-consistent field* (VSCF)^{59,60,152-156} genannt wird. Hierzu wird die Wellenfunktion in einer Basis aus Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators formuliert:

$$\psi_{vib} = \prod_{i=1}^n \sum_{v=0}^{m_i} c_{iv} \phi_{iv}(\xi_i) = \prod_{i=1}^n \sum_{v=0}^{m_i} c_{iv} |i_v\rangle = \prod_{i=1}^n \varphi_i = \prod_{i=1}^n |i\rangle \quad (2.3.2-5)$$

Hierbei bezeichnet i die jeweilige Schwingungsmode, während v die Quantenzahl bezeichnet und m_i die Größe der Basis in der jeweiligen Mode. Es handelt sich bei der Schwingungswellenfunktion um keine Slaterdeterminante, sondern um ein Hartree-Produkt, da Schwingungswellenfunktionen nicht dem Pauli-Verbot unterliegen.

Damit lassen sich die Schrödingergleichungen

$$\left(-\frac{1}{2\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} + \left\langle \prod_{j \neq i} \varphi_j \left| V(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \right| \prod_{j \neq i} \varphi_j \right\rangle \right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (2.3.2-6)$$

für die jeweiligen Schwingungsmoden iterativ lösen. Völlig analog zum Roothaan-Hall-Verfahren kann dies in Matrixschreibweise ausgedrückt werden:

$$\mathbf{H}_{vib} \mathbf{C} = \mathbf{C} \boldsymbol{\epsilon} \quad (2.3.2-7)$$

Anregungsspektren können aus den optimierten (Grundzustands-)Eigenfunktionen und den virtuellen Eigenfunktionen ermittelt werden. Da angeregte Schwingungszustände in der Regel Multireferenzcharakter haben, sind die hiermit zugänglichen Resultate oft nicht zufriedenstellend. Eine Lösung hierfür bietet die Theorie der Konfigurationswechselwirkung molekularer Schwingungen (*vibrational CI*, VCI).¹⁵⁵⁻¹⁶² Hierbei werden analog zu Gleichung (2.1.2.2-1) Anregungsoperatoren auf die Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustandes angewendet. Da VCI insbesondere unter Verwendung sämtlicher Anregungen (FVCI) zu sehr großen Matrizen führt und nur langsam konvergiert, können statt dessen entweder abgebrochene CI-Entwicklungen (siehe Kapitel 2.1.2.2) verwendet werden oder ausgewählte Anregungen mittels VSCF optimiert werden. Letzteres spart viel Rechenzeit, ist aber nur bedingt anwendbar, da man sich im Voraus für einen bestimmten Zustand entscheiden muss, ohne den Einfluss sämtlicher Kopplungen zu kennen.

Eine Alternative zur VCI besteht in der Anwendung des Ritzschen Variationsverfahrens.^{163,164} Hierbei ist nur eine einzige Diagonalisierung der Hamiltonmatrix notwendig, d. h. es ist kein iteratives Verfahren.

Zur Beschreibung der Basis werden Produktwellenfunktionen in den n Dimensionen verwendet:

$$\chi_\lambda = \prod_{i=1}^n c_{\lambda i v_i} \phi_{i, v_i}(\xi_i) \quad (2.3.2-8)$$

Mit $\{v_i\}$ werden die zur i -ten Dimension gehörenden Schwingungsquantenzahlen der λ -ten Basisfunktion bezeichnet. Vereinfachend lassen sich die Koeffizienten $c_{\lambda i v_i}$ zu einem Koeffizienten je Wellenfunktion χ_λ zusammenfassen:

$$c_\lambda = \prod_{i=1}^n c_{\lambda i v_i} \quad (2.3.2-9)$$

Für die potenzielle Energie erhält man die Matrixelemente

$$V_{\kappa\lambda} = \langle \chi_\kappa | V(\xi) | \chi_\lambda \rangle = c_\kappa^\dagger c_\lambda \left\langle \prod_{i=1}^n \phi_{i, v_i} \left| V(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \right| \prod_{j=1}^n \phi_{j, v_j} \right\rangle \quad (2.3.2-10)$$

und für die kinetische Energie werden die Matrixelemente

$$T_{\kappa\lambda} = \langle \chi_\kappa | \hat{T} | \chi_\lambda \rangle \quad (2.3.2-11)$$

2.3.2 Schwingungskopplungen

$$\begin{aligned}
&= c_k^\dagger c_\lambda \left\langle \prod_{i=1}^n \phi_{i,v_i} \left| -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \frac{1}{\mu_k} \frac{\partial^2}{\partial \xi_k^2} \right| \prod_{j=1}^n \phi_{j,v_j} \right\rangle \\
&= -\frac{1}{2} c_k^\dagger c_\lambda \sum_{k=1}^n \frac{1}{\mu_k} \left\langle \phi_{k,v_k} \left| \frac{\partial^2}{\partial \xi_k^2} \right| \phi_{k,v_k} \right\rangle \left\langle \prod_{i \neq k} \phi_{i,v_i} \left| \prod_{j \neq k} \phi_{j,v_j} \right. \right\rangle \\
&= c_k^\dagger c_\lambda \sum_{k=1}^n T_{\kappa\lambda k} \prod_{i \neq k} \prod_{j \neq k} S_{\kappa i \lambda j}
\end{aligned}$$

berechnet. Im hier betrachteten Fall nicht koppelnder Operatoren der kinetischen Energie kann die n -dimensionale Matrix der kinetischen Energie somit aus den Matrizen der eindimensionalen kinetischen Energien konstruiert werden. Sind die Funktionen $\{\phi_{i,v_i}\}$ darüber hinaus orthonormal, so können auch die eindimensionalen Überlappungsmatrizen zur Konstruktion der n -dimensionalen Matrix der kinetischen Energie verwendet werden.

Die Hamiltonmatrix wird als Summe erhalten:

$$\mathbf{H}_{vib} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad (2.3.2-12)$$

Bei Verwendung einer Basis aus Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators sind die Startwerte aller Basissatzexpansionskoeffizienten exakt eins. Durch Diagonalisierung werden die Koeffizienten $\{c_\lambda\}$ optimiert. Durch Anwendung der Matrix \mathbf{C} der optimierten Koeffizienten auf die Matrix χ der Basisfunktionen wird die Matrix der Eigenfunktionen ψ

$$\psi = \mathbf{C}\chi \quad (2.3.2-13)$$

erhalten.

Exemplarisch sei an dieser Stelle das in dieser Dissertation berechnete dreidimensionale gekoppelte Schwingungseigenwertproblem in kartesischen Koordinaten beschrieben. Es seien

$$\begin{aligned}
\{\phi_i\}, \{\phi_j\} &\in \{\phi(x)\} \\
\{\phi_k\}, \{\phi_l\} &\in \{\phi(y)\} \\
\{\phi_m\}, \{\phi_n\} &\in \{\phi(z)\}
\end{aligned} \quad (2.3.2-14)$$

Das führt gemäß den Gleichungen (2.3.2-8) und (2.3.2-9) zu Wellenfunktionen

$$\chi_\lambda = c_\lambda \phi_i \phi_k \phi_m = c_\lambda |ikm\rangle \quad (2.3.2-15)$$

In der Dirac-Notation lassen sich hieraus sofort die Knoten in den einzelnen Dimensionen ablesen. Die Basisfunktion $|000\rangle$ repräsentiert den Schwingungsgrundzustand, während die Funktionen $|100\rangle$, $|010\rangle$ und $|001\rangle$ jeweils einen Knoten in x -, y - und respektive z -Richtung besitzen. Es können auch Knoten in mehreren Richtungen vorliegen, beispielsweise $|110\rangle$ oder $|121\rangle$. Eingesetzt in Gleichung (2.3.2-10) erhält man die Matrixelemente

$$V_{\kappa\lambda} = \langle \chi_\kappa | V(x, y, z) | \chi_\lambda \rangle = c_\kappa^\dagger c_\lambda \langle ikm | V(x, y, z) | jln \rangle \quad (2.3.2-16)$$

der potenziellen Energie. Für die kinetische Energie erhält man nach Gleichung (2.3.2-11) die Matrixelemente

$$\begin{aligned} T_{\kappa\lambda} &= \left\langle \chi_\kappa \left| -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{\mu_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{\mu_z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right| \chi_\lambda \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2} c_\kappa^\dagger c_\lambda \left(\left\langle i \left| \frac{1}{\mu_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right| j \right\rangle \langle k|l\rangle \langle m|n\rangle + \left\langle k \left| \frac{1}{\mu_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right| l \right\rangle \langle i|j\rangle \langle m|n\rangle \right. \\ &\quad \left. + \left\langle m \left| \frac{1}{\mu_z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right| n \right\rangle \langle i|j\rangle \langle k|l\rangle \right) \\ &= -\frac{1}{2} c_\kappa^\dagger c_\lambda (T_{ij} S_{kl} S_{mn} + T_{kl} S_{ij} S_{mn} + T_{mn} S_{ij} S_{kl}) \end{aligned} \quad (2.3.2-17)$$

Normalerweise werden die Matrixelemente der potenziellen Energie durch numerische Integration erhalten. Unabhängig vom Verfahren kann man mathematisch das Integral nach seinen Dimensionen zerlegen:

$$\langle ikm | V(x, y, z) | jln \rangle = \int \phi_i(x) \left(\int \phi_k(y) \left(\int \phi_m(z) V(z)_{x,y} \phi_n(z) dz \right) \phi_l(y) dy \right) \phi_j(x) dx \quad (2.3.2-18)$$

Nach der Diagonalisierung entsprechen die Lösungen denen einer FVCI-Rechnung. Die zu diagonalisierende Matrix ist genauso groß wie bei einer FVCI-Rechnung und diagonaldominant. Da in der Regel nicht sämtliche im Rahmen der Basis verfügbaren Obertöne benötigt werden, sondern einige niedrige Eigenwerte genügen, kann die Diagonalisierung mit dem Davidson-Algorithmus¹⁶⁵ durchgeführt werden. Diese Aussage gilt auch für VCI-Matrizen. Da VCI ein iteratives Verfahren ist, wird in jedem Iterationsschritt eine Diagonalisierung durchgeführt. Das Ritzsche Variationsverfahren hingegen benötigt nur eine einzige Diagonalisierung der Hamiltonmatrix. Bei einer Rechnung, für die FVCI-Qualität erwünscht ist, bildet das Ritzsche Variationsverfahren folglich eine weniger rechenaufwändige Alternative zur VCI und ist bei wenigen Dimensionen, z.B. im

2.3.2 Schwingungskopplungen

dreidimensionalen Fall, zu bevorzugen. Die Intensitäten der Übergänge lassen sich z.B. für den dreidimensionalen Fall berechnen als

$$I \sim |\langle ikm|\boldsymbol{\mu}|jln\rangle|^2 = |\langle ikm|\mu_x|jln\rangle|^2 + |\langle ikm|\mu_y|jln\rangle|^2 + |\langle ikm|\mu_z|jln\rangle|^2 \quad (2.3.2-19)$$

also durch komponentenweise Multiplikation der Elemente des Dipolvektors mit den Wellenfunktionen. Die Dipolmomente sind Funktionen der Auslenkungen und können aus den Berechnungen der einzelnen Stützpunkte erhalten werden.

3 Ergebnisse

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die zur Deutung der im AK Gerhards durchgeführten IR/UV-Doppelresonanzexperimente unabdingbaren quantenchemischen Rechnungen in sechs Publikationen veröffentlicht (Lit. I-VI, siehe Anhang C). Es wurden weitere Rechnungen durchgeführt, die für das tiefere theoretische Verständnis der experimentell gefundenen Sachverhalte wichtig sind. Daher sollen in diesem Abschnitt der Dissertation sowohl die publizierten Ergebnisse zusammengefasst werden als auch bislang unveröffentlichte Resultate gezeigt und in einen gemeinsamen Zusammenhang gestellt werden.

3.1 2,5-Dihydroxybenzoesäure

2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) ist ein Modellsystem für eine intramolekulare Wasserstoffdislokation nach elektronischer Anregung bzw. Ionisation.¹ Die stabilsten Strukturen im elektronischen Grundzustand (S_0) wurden mittels DFT und vollständiger Geometrieoptimierung im Programm GAUSSIAN03 bestimmt.⁶⁷ Hierbei wurde das B3LYP-Funktional mit dem Basissatz 6-311+G(d,p)^{166,167} verwendet. Die vier stabilsten Strukturen sind in Abb. 3.1.1 dargestellt. Struktur B ist im elektronischen Grundzustand am stabilsten, gefolgt von den Strukturen A, C und D (jeweils 125 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} und 1434 cm^{-1} weniger stabil als Struktur A). Für die weiteren Untersuchungen wurden lediglich die Strukturen A und B verwendet (Nomenklatur siehe Abb. (3.1.1)).

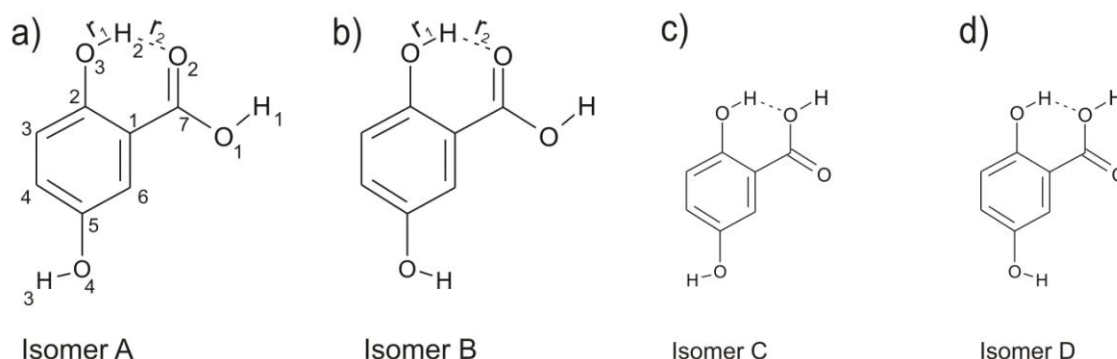


Abb. 3.1.1 Die vier stabilsten Konformere von DHB. Die Definition der Positionen (Indizes der Kohlenstoffatome) und die Indizes der Sauerstoffatome und der relevanten Wasserstoffatome sind bei Struktur A eingezeichnet.

Die Orientierung der OH-Gruppe in Position 5 (siehe Abb. 3.1.1) ist für die Untersuchungen zur Protonendislokation nicht relevant, da sie keinen Einfluss auf die Bewegung des

Wasserstoffatoms des Substituenten in 2-Position hat. Der ionische Zustand (D_0) wurde bereits mittels störungstheoretischen Rechnungen zweiter Ordnung auf einer CASSCF-Referenzwellenfunktion (CASPT2)^{168,169} mit dem Programm MOLCAS 5¹⁷⁰ untersucht.⁶⁷ Der aktive Raum wird hierzu aus den sieben höchsten besetzten Orbitalen und den vier niedrigsten unbesetzten Orbitalen aufgespannt. Sämtliche aktiven Orbitale haben π -Charakter, so dass reine $\pi\pi^*$ -Anregungen erhalten werden. Als Basissatz wurde cc-pVDZ¹⁷¹ verwendet. Neben Optimierungen der Geometrien von Minima und Übergangszustand auf CASSCF(13,11)-Niveau mit anschließender CASPT2-Einzelpunktrechnung wurde auch die zweidimensionale Energiehyperfläche der Wasserstoffbewegung bestimmt, so dass das Minimum auf CASPT2-Niveau ermittelt werden konnte. Betrachtet man allein die CASSCF(13,11)-Rechnungen, so stellt man fest, dass sie eine wasserstofftransferierte Struktur als zweites Minimum vorsehen. Dieses Ergebnis wird jedoch durch CASPT2-Rechnungen widerlegt. Auf CASPT2-Niveau wird statt dessen eine Wasserstoffdislokation vorhergesagt, was auch die CASPT2-Hyperfläche bestätigt. Darüber hinaus wurden in Lit. 67 auch CASSCF(14,11)-Rechnungen zum ersten elektronisch angeregten Zustand (S_1) durchgeführt. Dieser Zustand hat $\pi\pi^*$ -Charakter. Der gewählte aktive Raum entspricht dem aktiven Raum des D_0 -Zustandes, allerdings befinden sich bei den S_1 -Rechnungen 14 Elektronen im aktiven Raum, da keine Ionisierung vorliegt. Auch hier wurde durch CASSCF eine wasserstofftransferierte Struktur postuliert, der durch CASPT2-Einzelpunktrechnungen auf den jeweiligen Geometrien nicht verifiziert werden konnte. Stattdessen liegt hier ebenfalls eine Wasserstoffdislokation vor.

Der Grund für die Notwendigkeit einer störungstheoretischen Korrektur zur CASSCF-Wellenfunktion bei einer dennoch richtigen Beschreibung der elektronischen Anregung ist, dass für die Beschreibung der elektronischen Anregung nur Orbitale von π -Charakter notwendig sind, während für den intramolekularen Wasserstofftransfer sowohl das σ -Orbital der OH-Gruppe an Position 5 (Nomenklatur siehe Abb. 3.1.1) als auch die freien Elektronenpaare des carbonylischen Sauerstoffatoms der Carbonsäuregruppe an Position 1 notwendig sind. Durch die Anwendung der Störungstheorie 2. Ordnung wird dieses Problem behoben.

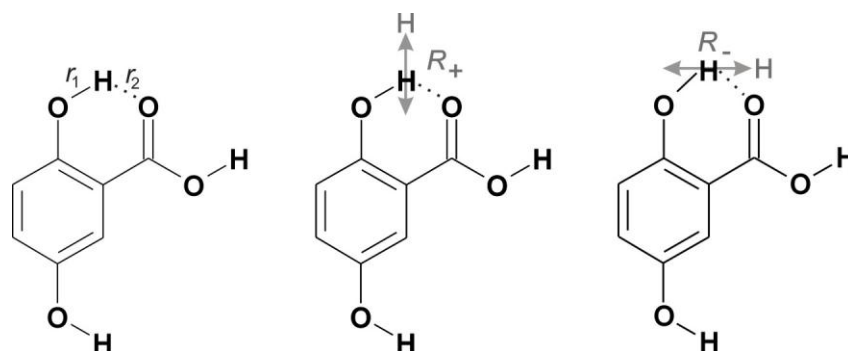


Abb. 3.1.2 Definition der Koordinaten r_1 und r_2 und schematische Darstellung der durch die Koordinaten R_+ und R_- beschriebenen Bewegungen.

Die im Rahmen von Lit. 67 durchgeführten Rechnungen wurden in den hier präsentierten Arbeiten vervollständigt. Insbesondere wurde für diese Dissertation die zweidimensionale Energiehyperfläche für den S_1 -Zustand auf CASPT2-Niveau berechnet. Hierzu wurden die Koordinaten $R_+ = 0.5(r_1 + r_2)$ und $R_- = 0.5(r_1 - r_2)$ eingeführt.¹⁷² Die Koordinate R_+ beschreibt die dissoziative Koordinate, während R_- die Transferkoordinate beschreibt. (Die Definitionen für r_1 und r_2 finden sich in Abb. 3.1.2) Hierdurch konnte nicht nur das Minimum mit einer Genauigkeit von 0.01 Å bestimmt werden, sondern auch die zugehörigen Schwingungseigenwerte.

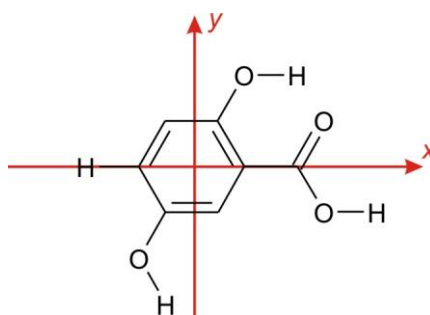


Abb. 3.1.2 Definition der Koordinaten x und y in DHB. Die x -Achse wird über die CH-Bindung an Position 4 definiert, der Nullpunkt liegt im Schwerpunkt des Moleküls

Zur Berechnung der Schwingungseigenwerte wurde das im Arbeitskreis Gerhards entwickelte Programm VIBAJ^{66,173} mit im Rahmen der Diplomarbeit des Autors durchgeführten Änderungen verwendet. Die Bewegung des Wasserstoffatoms folgt bei konstantem R_+ einer Ellipsenbahn mit den beiden Sauerstoffatomen O_2 und O_3 als Brennpunkten. Die Sauerstoffatome bewegen sich hierbei um weniger als 0.1 pm. Die Exzentrizität der Ellipsen bei unterschiedlichen Werten von R_+ bleibt im betrachteten Bereich ebenfalls konstant. Durch Definition geeigneter Referenzachsen wird die Hyperfläche in kartesische Koordinaten transformiert (Abb. 3.1.3).⁶⁷ Dadurch lassen sich die Matrixelemente der kinetischen Energie exakt berechnen:

$$T_{\kappa\lambda} = \langle i | \hat{T}_x | j \rangle \langle k | l \rangle + \langle k | \hat{T}_y | l \rangle \langle i | j \rangle \quad (3.1-1)$$

Hierbei seien $|i\rangle$, $|j\rangle$ Basisfunktionen in x -Richtung und $|k\rangle$, $|l\rangle$ Basisfunktionen in y -Richtung. Als Basis sind Hermite-Funktionen gewählt (siehe Kap. 2.3). Die Kraftkonstanten für die Basen in x - und y -Richtung sind identisch und haben einen Wert von 0.2 a.u., die reduzierten Massen sind für beide Richtungen ebenfalls identisch und zu einem Wert von 1.06 a.u. definiert. Beide Basen haben die gleiche Größe und beinhalten die jeweils ersten 26 Hermite-Funktionen (entsprechend den Quantenzahlen $\nu = 0$ bis $\nu = 25$). Die Größe der Basen wurde ermittelt, indem sukzessive die Zahl der Basisfunktionen erhöht wurde, bis sich die ersten Eigenwerte um weniger als 1 cm^{-1} änderten, also Konvergenz der Basis hergestellt war.

Die Energiehyperfläche wird vom Programm mittels mehrdimensionalen kubischen Splines an den Stützpunkten der numerischen Integration berechnet. Hierzu wird das Interpolationsproblem in eindimensionale Teilprobleme zerlegt. Das bedeutet, dass zunächst eindimensionale kubische Splines (Gl. (2.3.2-3)) in x -Richtung für jeden Wert von y durchgeführt werden und anschließend eindimensionale Splines in y -Richtung für jeden gesplineten Wert von x . Wie in Abb. 3.1.4 eindeutig erkennbar ist, hat die Energiehyperfläche nur ein Minimum, d.h. es findet eine Wasserstoffdislokation, aber kein Transfer statt.

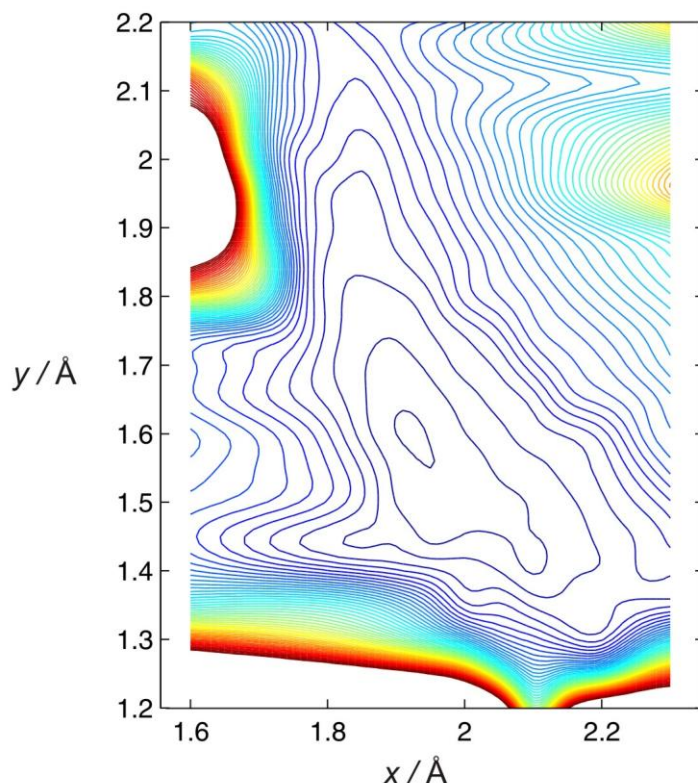


Abb. 3.1.4 Zweidimensionale Energiehyperfläche von DHB im S_1 -Zustand. Eine Höhenlinie entspricht 1000 cm^{-1} .

Die erhaltenen Eigenfunktionen lassen sich in drei Klassen unterteilen, nämlich in solche, die nur Knoten in x -Richtung besitzen, solche, die nur Knoten in y -Richtung besitzen und solche, die Knoten in beiden Richtungen besitzen. In Dirac-Notation stehen die Knoten in der Klammer, so dass zuerst die x -Richtung und danach die y -Richtung beschrieben werden, d.h. $|0 1\rangle$ bedeutet einen Knoten in y -Richtung und keinen Knoten in x -Richtung. Die ersten Eigenwerte finden sich in Tabelle 3.1.1.

Die Eigenwerte in y -Richtung folgen hierbei der Protonentransferkoordinate, während die Eigenwerte in x -Richtung der dissoziativen Koordinate folgen. Es ist auffällig, dass die gekoppelte Beschreibung der Schwingung eine deutliche Rotverschiebung zu einem Wert von 1403 cm^{-1} gegenüber der mit einem Faktor von 0.9613 (erhalten aus Lit. 174) skalierten, harmonisch berechneten OH-Streckschwingungsfrequenz von 2311 cm^{-1} ergibt. Das ist

insofern erstaunlich, da bereits die harmonisch berechnete OH-Streckschwingung gegenüber einer freien OH-Streckschwingungsfrequenz stark rotverschoben ist.

Tab. 3.1.1 Die ersten vier Eigenwerte der zweidimensionalen, gekoppelten Schwingungsschrödinger-Gleichung mit der zweidimensionalen Potenzialhyperfläche von DHB im S_1 -Zustand

Eigenwert / cm^{-1}	Eigenfunktion
1403	$ 0\ 1\rangle$
2546	$ 0\ 2\rangle$
3294	$ 1\ 0\rangle$
3865	$ 0\ 3\rangle$

Da Arbeiten von Sobolewski und Domcke vermuten ließen, dass auch die erheblich günstigere TDDFT-Methode (siehe Kapitel 2.1.4.2) zu gleichwertigen Energiehyperflächen führen konnte,^{37,38} wurden für den S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand von DHB Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional in der TZVP-Basis¹⁷⁵ mit dem Programm TURBOMOLE^{128,176–186}, Version 5.7.1, durchgeführt. Es wurde das $m3$ -Integrationsgitter verwendet. Die Geometrieoptimierung erfolgte mit dem TURBOMOLE-Skript *jobex* bei einer Konvergenz der Energie von 10^{-7} a.u. und einer Konvergenz des Gradienten von 10^{-4} a.u. Hierbei zeigte sich, dass sowohl die DFT-Rechnungen zum S_0 - und D_0 -Zustand als auch die TDDFT-Rechnung zum S_1 -Zustand Minima und Hyperflächen liefern, die denen auf CASPT2/cc-pVDZ-Niveau entsprechen. So lange keine Charge-Transfer-Zustände auftreten, ist folglich eine Beschreibung der Potenzialhyperflächen auf DFT- bzw. TDDFT-Niveau adäquat.

Die absoluten Energien der in Kapitel 3.1 vorgestellten quantenchemischen Rechnungen finden sich in Tabelle 3.1.2 und Literatur I und 67, die Geometrieparameter r_1 und r_2 sind in Tabelle 3.1.3 zusammengefasst.

Tab. 3.1.2 Absolute und relative Energien von DHB (Struktur A). Die CASSCF-Rechnungen wurden mit CASSCF(14,11)/cc-pVDZ mit dem Programm MOLCAS 5 vollständig geometrieoptimiert, die CASPT2-Rechnungen wurden mit dem selben Programm als Einzelpunkte auf den erhaltenen Geometrien berechnet.

Methode	Struktur	S_1		D_0	
		E / a.u.	$E_{\text{rel}} / \text{cm}^{-1}$	E / a.u.	$E_{\text{rel}} / \text{cm}^{-1}$
CASSCF	kein H-Transfer	-568.031990	0	-567.936230	0
	H-Transfer	-568.017963	3079	-567.926676	2097
	Übergangszustand	-568.014011	3946	-567.922893	2927
CASPT2	kein H-Transfer	-569.624361	1050	-569.477079	0
	H-Transfer	-569.615612	2971	-569.463803	2914
	Übergangszustand	-569.629147	0	-569.469169	1736

Tab. 3.1.3 Geometrieparameter r_1 und r_2 von DHB (Struktur A). Die CASSCF-Rechnungen wurden mit CASSCF(14,11)/cc-pVDZ mit dem Programm MOLCAS 5 vollständig geometrioptimiert. Zum Vergleich mit den Hyperflächen (Genauigkeit von 1 pm) wurden diese auf zwei Nachkommastellen belassen. Die DFT- und TDDFT-Rechnungen wurden mit TURBOMOLE 5.7.1 als volle Geometrioptimierungen durchgeführt.

Methode	Struktur	S ₁		D ₀	
		$r_1 / \text{Å}$	$r_2 / \text{Å}$	$r_1 / \text{Å}$	$r_2 / \text{Å}$
CASSCF	kein H-Transfer	0.96	1.72	0.97	1.76
	H-Transfer	1.63	0.99	1.65	0.99
	Übergangszustand	1.23	1.15	1.27	1.37
CASPT2	PES-Minimum	1.00	1.57	1.00	1.64
(TD)DFT	Minimum	1.03	1.56	1.01	1.65

Weitere Ergebnisse zu DHB wurden in Lit. I publiziert.

3.2 3-Hydroxyflavon

3-Hydroxyflavon (3-HF) gehört zur Stoffklasse der Flavonoide, die für ihre antioxidativen und photoprotektiven Effekte bekannt sind. Eine Möglichkeit, die Energie einer elektronischen Anregung zumindest teilweise abzugeben, besteht in einem intramolekularen Protonentransfer im elektronisch angeregten Zustand (*excited state intramolecular proton transfer*, ESIPT). 3-HF ist hierzu prinzipiell in der Lage, was auch durch zahlreiche spektroskopische Untersuchungen (siehe das Kapitel „Introduction“ in Lit. II) gezeigt wurde. Da bis zum Zeitpunkt der Studien im AK Gerhards keine direkten strukturellen Informationen nach einem ESIPT vorlagen, war es zunächst von experimentellem Interesse, diese Strukturen aufzuklären. Zur Zuordnung der Spektren waren vergleichende quantenchemische Rechnungen notwendig, die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurden.

Es gibt drei stabile Konformere von 3-HF im elektronischen Grund- und ersten elektronisch angeregten Zustand (siehe Abb. 3.2.1). Die Geometrien wurden mit TURBOMOLE, Version 5.9, berechnet und optimiert. Hierzu wurde das Hybridfunktional B3LYP in der TZVP-Basis verwendet. Die Konvergenzkriterien der Geometrieoptimierung waren 10^{-7} a.u. für die Energie und 10^{-4} a.u. für den Gradienten. Als Integrationsgitter wurde *m4* gewählt, was die Performance leicht erhöht. Die Energien der Nullpunktsschwingungen wurden hinzuaddiert.

Konformer A, aufgrund der Lage der OH-Bindung in Lit. II *cis*-Struktur genannt, ist im elektronischen Grundzustand (S_0) am stabilsten, gefolgt von Konformer C, welches entsprechend als *trans*-Struktur bezeichnet wird, die 3282 cm^{-1} weniger stabil ist. Konformer B ist 3923 cm^{-1} instabiler als Konformer A und wird als tautomere *cis*-Struktur bzw. Tautomer bezeichnet. Zur Berechnung des ersten elektronisch angeregten Zustandes wurde TDDFT verwendet, wobei die Konvergenzkriterien unverändert belassen wurden. Die zeitabhängigen Kohn-Sham (*time-dependent Kohn-Sham*, TDKS)-Gleichungen wurden für die ersten beiden angeregten Zustände gelöst, wobei nur für den ersten Zustand der Gradient für die Geometrieoptimierungen berechnet wurde. Der erste elektronisch angeregte Zustand ist von $\pi\pi^*$ -Charakter. Die Stabilitäten verändern sich zugunsten von Konformer B, das nun 3426 cm^{-1} stabiler ist als Konformer A. Mit Ausnahme der *trans*-Struktur sind alle Konformere planar. Die *trans*-Struktur kann nicht planar sein, da zwischen dem Wasserstoffatom der OH-Gruppe und dem Phenylrest sonst starke repulsive Kräfte wirken würden. Dadurch weist dieser Strukturtyp sowohl im elektronischen Grundzustand als auch im ersten elektronisch angeregten Zustand eine Torsion des Phenylrings um ca. 40° zur Chromonebene und eine Drehung der OH-Gruppe um ca. 10° in die entgegengesetzte Richtung auf. Eine Tabelle mit Geometrieparametern findet sich in Lit. II.

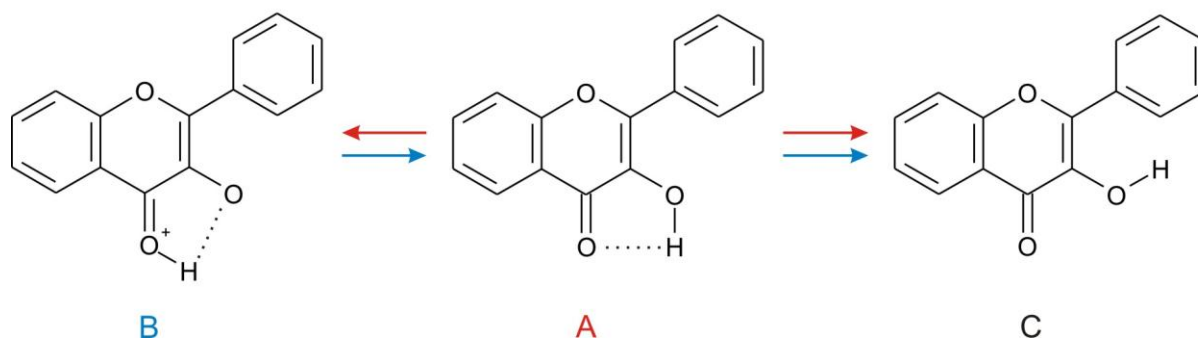


Abb. 3.2.1 Die drei stabilen Konformere von 3-Hydroxyflavon. Die Pfeile zeigen die Reaktionen vom stabilsten Konformer im S_0 -Zustand (Konformer A) in die anderen Konformationen (rote Pfeile) und vom stabilsten Konformer im S_1 -Zustand (Konformer B) in die anderen Konformationen (blaue Pfeile).

Eine Frequenzanalyse in harmonischer Näherung bestätigte alle Minima und konnte die Beobachtung der protonen transferierten Struktur im S_1 -Zustand bestätigen. Die um 0.9613 skalierte berechnete OH-Streckschwingung für Konformer A im elektronischen Grundzustand hat einen Wert von 3400 cm^{-1} , die gemessene Frequenz hat einen Wert von 3276 cm^{-1} . Konformer B hat eine berechnete, skalierte Frequenz von 3057 cm^{-1} und Konformer C von 3622 cm^{-1} . Konformer A kann somit sowohl aus Gründen der berechneten Stabilität als auch aufgrund der Frequenz dem gemessenen Molekül zugeordnet werden. Im S_1 -Zustand wurde eine Frequenz von 3350 cm^{-1} gemessen. Die Berechnungen mussten also eine Blauverschiebung ergeben. Konformer A hat im S_1 -Zustand eine skalierte OH-Streckschwingungsfrequenz von 2929 cm^{-1} , während Konformer B eine OH-Frequenz von 3432 cm^{-1} besitzt. Bedenkt man die Stabilität des letzteren im ersten elektronisch angeregten Zustand, so kann gefolgert werden, dass es einen ES IPT gibt, was mit der einschlägigen Literatur¹⁻²⁷ übereinstimmt.

Aufgrund der zu erwartenden starken Anharmonizität der Protonentransferkoordinate, die von Konformer A zu Konformer B führt, ist davon auszugehen, dass die harmonische Näherung ein unzureichendes Bild liefert. Daher wurde zunächst eine eindimensionale anharmonische Rechnung entlang der Reaktionskoordinate durchgeführt. Zur Ermittlung des Reaktionspfades niedrigster Energie wurde die OH-Bindung in 10 pm-Schritten elongiert und anschließend das Molekül bei konstant gesetzter OH-Bindungslänge in einer eingeschränkten Optimierung relaxiert. Nach Überschreiten des Übergangszustandes wurde statt der OH-Bindung des Konformers A die OH-Bindung des Konformers B (die zuvor die Wasserstoffbrücke von Konformer A war) verwendet und, ausgehend von der Struktur des Übergangszustandes, in 10 pm-Schritten verkürzt. Die repulsiven Teile der Potenzialkurve wurden durch Verkürzung der OH-Bindung ausgehend von den Minima A und B bei anschließender Relaxation des restlichen Moleküls erhalten. Anschließend wurden die erhaltenen Punkte der Potenzialkurve mittels kubischem Spline auf das numerische Integrationsgitter von 5 pm interpoliert. Es wurde das Programm TURBOMOLE 5.9 verwendet. Die Parameter entsprechen denen der Volloptimierungen (B3LYP/TZVP, 10^{-7} a.u. Energiekonvergenz, 10^{-4} a.u. Konvergenz des Gradienten). Die erhaltenen Potenzialkurven mit den jeweils ersten drei Eigenfunktionen finden sich in Abb. 3.2.2 und Abb. 3.2.3.

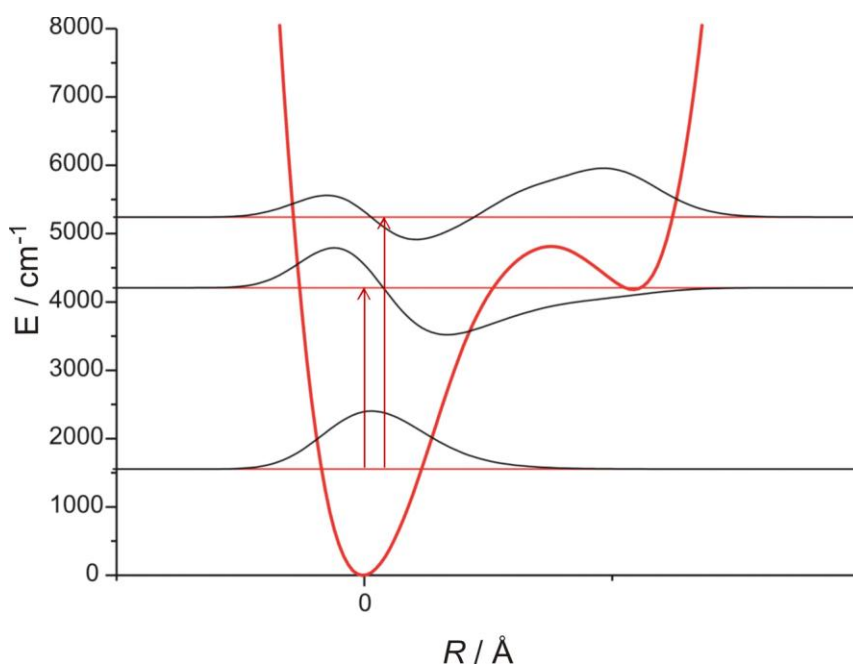


Abb. 3.2.2 Potenzialkurve der Protonentransferkoordinate von 3-HF im S_0 -Zustand. Die ersten drei Eigenwerte sind bei ihren jeweiligen Energieeigenwerten eingezeichnet. Der Ursprung wurde in das Minimum von Konformer A gelegt.

Die Eigenfunktionen wurden nach den Erfahrungen aus den Rechnungen zu DHB in einer Basis von 26 Hermite-Funktionen mit einem Wert der reduzierten Masse von 1.06 a.m.u. aus harmonischen Rechnungen und einer Kraftkonstante von 0.2 a.u. (311.4 N/m) sowohl für den elektronischen Grund- als auch den elektronisch angeregten Zustand mit dem Programm VIBAJ berechnet. Der Grundton der OH-Streckschwingung im S_0 -Zustand liegt nach diesem Modell bei 2656 cm^{-1} , während der erste Oberton bei 3646 cm^{-1} liegt. Im S_1 -Zustand ist der Wert des Grundtons 3032 cm^{-1} und der des ersten Obertons 3542 cm^{-1} . Interessant ist hierbei vor allem, dass die Grundtöne deutlich unterhalb der berechneten harmonischen OH-Streckschwingungsfrequenzen liegen.

Um einen Überblick über die Intensität des Grundtons zu erhalten, wurden die an den Geometrien des Reaktionspfades berechneten Beträge des Dipolmomentes ebenfalls mit einem kubischen Spline auf das numerische Integrationsgitter interpoliert. Werden die Eigenfunktionen mit dem Dipolmoment multipliziert, so kann über die Gleichung

$$I \sim |\langle 0 | \mu | i \rangle|^2 \quad (3.2-1)$$

die relative Intensität des Übergangs $\nu = i \leftarrow \nu = 0$ näherungsweise berechnet werden.

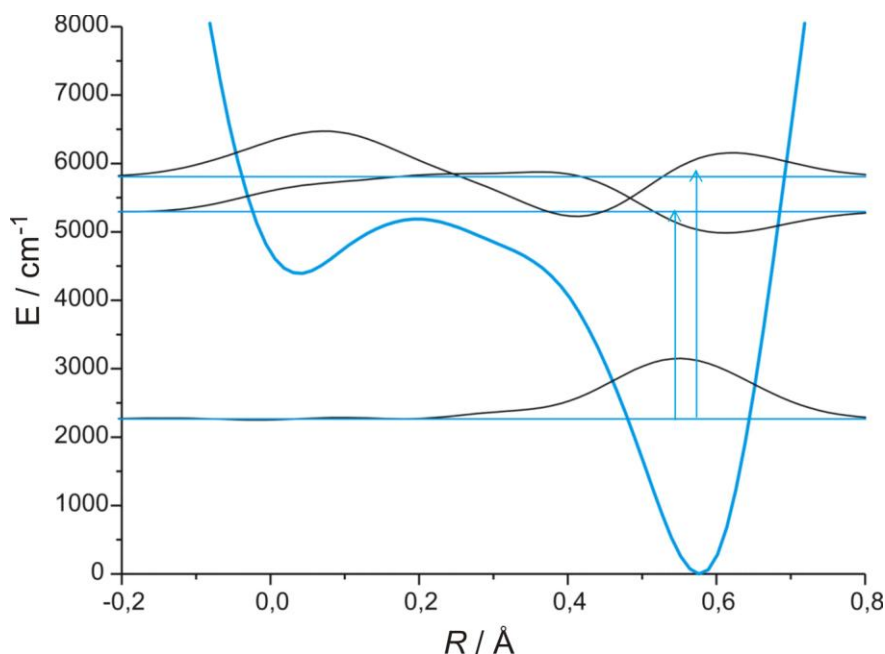


Abb. 3.2.3 Potenzialkurve der Protonentransferkoordinate von 3-HF im S_1 -Zustand. Die ersten drei Eigenwerte sind bei ihren jeweiligen Energieeigenwerten eingezeichnet. Der Ursprung wurde in das Minimum von Konformer A gelegt.

In beiden betrachteten Fällen ist die Intensität des ersten Obertons größer als die des Grundtons. Demnach müssen im Experiment sowohl für den elektronischen Grundzustand als auch für den ersten angeregten Zustand Obertöne der OH-Streckschwingung beobachtet worden sein. Dennoch ist das eindimensionale Modell nicht ausreichend, um die experimentellen Beobachtungen richtig wiederzugeben. Denn während im Experiment für die OH-Mode eine Blauverschiebung von 3276 cm^{-1} zu 3350 cm^{-1} beobachtet wird, erhält man aus den eindimensionalen Rechnungen eine Rotverschiebung von 3646 cm^{-1} zu 3542 cm^{-1} für die intensivsten Übergänge (im S_0 - und S_1 -Zustand sind das die Übergänge $\nu = 2 \leftarrow \nu = 0$).

Ein wichtiger Grund für die fehlerhafte Beschreibung der Schwingung durch das eindimensionale Modell ist die Tatsache, dass zumindest im elektronischen Grundzustand nicht nur Konformer B, sondern auch Konformer C bei einer ähnlichen Höhe der Barriere des jeweiligen Übergangszustandes um 5000 cm^{-1} aus dem stabilsten Konformer A zugänglich sind (siehe das Schema in Abb. 3.2.1). Die *trans*-Struktur ist also zwingend im Verlauf des Reaktionspfades zu berücksichtigen. Daher war es notwendig, ein geeignetes Modell zur Beschreibung aller drei Minima zu finden, wobei der Reaktionspfad richtig beschrieben werden muss. Hierzu wurden zwei- und dreidimensionale Modelle angewendet.

Es war notwendig, geeignete Koordinaten zu finden. Die Koordinaten sollen möglichst eine interne Referenz im Molekül besitzen, die ihrerseits nicht von der Bewegung des Wasserstoffatoms abhängt. Legt man die x -Achse durch die beiden für die Protonentransferkoordinate relevanten Sauerstoffatome und den Schwerpunkt in den Sauerstoff der OH-Bindung der *cis*-Struktur, so lässt sich die y -Achse so definieren, dass die

resultierende Ebene in der Ebene des Chromonrings liegt. z ist dann entsprechend orthogonal zu definieren (siehe Abb. 3.2.4).

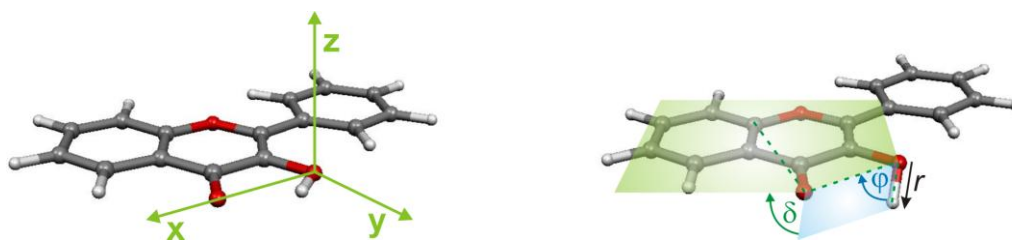


Abb. 3.2.4 Definition der Koordinaten des Protonentransfers für 3-Hydroxyflavon (links: kartesische Koordinaten (x,y,z) , rechts: Winkelkoordinaten (r,φ,δ)).

Zur Berechnung der gekoppelten Schwingungseigenwerte wurde das kartesische Koordinatensystem verwendet, d.h. die kinetische Energie lässt sich exakt gemäß Gl. (2.3.2-17) lösen:

$$\begin{aligned}
 T_{\kappa\lambda} &= \left\langle \chi_{\kappa} \left| -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{\mu_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{\mu_z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right| \chi_{\lambda} \right\rangle \\
 &= -\frac{1}{2} c_{\kappa}^{\dagger} c_{\lambda} (T_{ij}(x)S_{kl}(y)S_{mn}(z) + T_{kl}(y)S_{ij}(x)S_{mn}(z) \\
 &\quad + T_{mn}(z)S_{ij}(x)S_{kl}(y))
 \end{aligned}
 \tag{3.2-2}$$

Zur Umsetzung der Koordinaten in Eingaben für quantenchemische Programme existieren zwei Möglichkeiten. Die erste Möglichkeit ist, zunächst ein Dummy-Atom im gewünschten x -Abstand auf der Achse der beiden Sauerstoffatome zu platzieren. Anschließend wird ein zweites Dummy-Atom in einem Winkel von 90° zur x -Achse und einem Diederwinkel von 180° zur Chromonebene im gewünschten y -Abstand zum ersten Dummy-Atom positioniert. Das Wasserstoffatom wird nun in einem Winkel von 90° zu den beiden Dummy-Atomen im gewünschten z -Abstand zum zweiten Dummy-Atom platziert. Diese Methode sieht zunächst anschaulich aus, bringt jedoch zwei weitere „Atome“ und damit 6 weitere Freiheitsgrade der Optimierung in das Problem ein. Die zweite Möglichkeit der Definition besteht in angewandter Trigonometrie. Durch Umrechnung eines Koordinatentripels $\{x,y,z\}$ in ein Koordinatentripel $\{r,\varphi,\delta\}$ kann unmittelbar im Molekül gearbeitet werden. Hierbei bezeichnet r den Abstand H-O des Wasserstoffatoms zum *cis*-Sauerstoffatom, φ bezeichnet den Winkel H-O-O und δ definiert den Diederwinkel H-O-O-C zu einem Kohlenstoffatom des Chromonrings (siehe Abb. 3.2.9). Die Abbildung

$$\begin{aligned}
 F: \mathbb{R}^3 &\rightarrow \mathbb{R}^3 \\
 f: \{x,y,z\} &\rightarrow \{r,\varphi,\delta\}
 \end{aligned}
 \tag{3.2-3}$$

ist bijektiv und aus der Umrechnung von kartesischen Koordinaten in sphärische Polarkoordinaten bekannt. Aufgrund der rein intrinsischen Definition der Koordinaten in diesem Fall wurde diese Vorgehensweise gewählt. Das bedeutet, dass für jedes Koordinatentripel $\{x,y,z\}$ das Wasserstoffatom auf die respektiven Werte $\{r,\varphi,\delta\}$ gesetzt wird. Alle weiteren Freiheitsgrade sind frei optimierbar. Auch hierbei wurde die External-Schnittstelle von GAUSSIAN03 verwendet, jedoch nur im elektronischen Grundzustand mit TURBOMOLE 5.9. Im elektronisch angeregten Zustand wurde TURBOMOLE 6.0 verwendet, teilweise mit der SMP-Parallelisierung von van Wüllen.¹⁸⁹ Da insbesondere in stark repulsiven und stark dissoziativen Bereichen der Hyperfläche Probleme mit virtuellen Instabilitäten des TDDFT-Algorithmus auftraten (siehe Kap.2.1.4.2), wurde in diesen Fällen TDA angewendet. Dies betrifft insbesondere die Bereiche, die mehr als 15000 cm^{-1} instabiler als das S_1 -Minimum sind. Zur Überprüfung der Validität wurden für Strukturen, bei denen TDDFT virtuell stabil war, TDA-Rechnungen durchgeführt. Diese führten zum gleichen Ergebnis, sowohl die Energie als auch die Geometrie betreffend. Für 3-HF gilt allgemein $V(x,y,z) = V(x,y,-z)$, so dass nur die obere Hälfte der Hyperfläche vollständig berechnet werden muss. Die Parameter der Geometrieoptimierungen entsprechen denen der zweidimensionalen Rechnungen. Schnitte durch die Hyperflächen sind in Abb. 3.2.5 und Abb. 3.2.6 dargestellt. Zweidimensionale Hyperflächen werden erhalten, indem die Schnitte bei konstantem $z = 0\text{ \AA}$ verwendet werden.

Die Hyperfläche des elektronischen Grundzustands zeigt die beiden Sauerstoffatome deutlich. Hierbei ist das in den Abbildungen linke Sauerstoffatom jenes, an dem sich die *cis*- und *trans*-Minima befinden, während am rechten Sauerstoffatom das *tautomere* Minimum liegt (siehe den Schnitt bei $z = 0\text{ \AA}$ in Abb. 3.2.5). Im Bereich des *trans*-Minimums entstehen bei der Berechnung der Hyperfläche mittels eingeschränkter Optimierung (s.o.) Schwierigkeiten, da durch die Vorgaben von x , y und z auch eine Protonierung des Phenylring erzwungen werden kann. Diese findet im Grundzustand in Bereichen statt, in denen x kleiner als -1.25 \AA ist und y Werte kleiner als 0.5 \AA annimmt. Dieses Problem wird umso gravierender, je weiter die Hyperfläche in Richtung $-x$ und $-y$ erweitert wird. Folgt man dem Verlauf aus der Ebene hinaus, so entfernen sich die Minima der *cis*- und der *tautomeren* Form in den respektiven Ebenen bei konstantem z -Wert voneinander, während sich die Minima der *trans*- und *cis*-Strukturen einander annähern (siehe Abb. 3.2.5). Es ist gut zu erkennen, dass der Pfad des Protonentransfers zwischen *cis*- und *tautomerem* Minimum in der Ebene verläuft (Abb. 3.2.5, Schnitt bei $y = 0.6\text{ \AA}$). In der Ebene bei konstantem $z = 0\text{ \AA}$ finden sich zwei Artefakte des kubischen Splines, in den Bildern jeweils direkt über den beiden Sauerstoffatomen erkennbar.

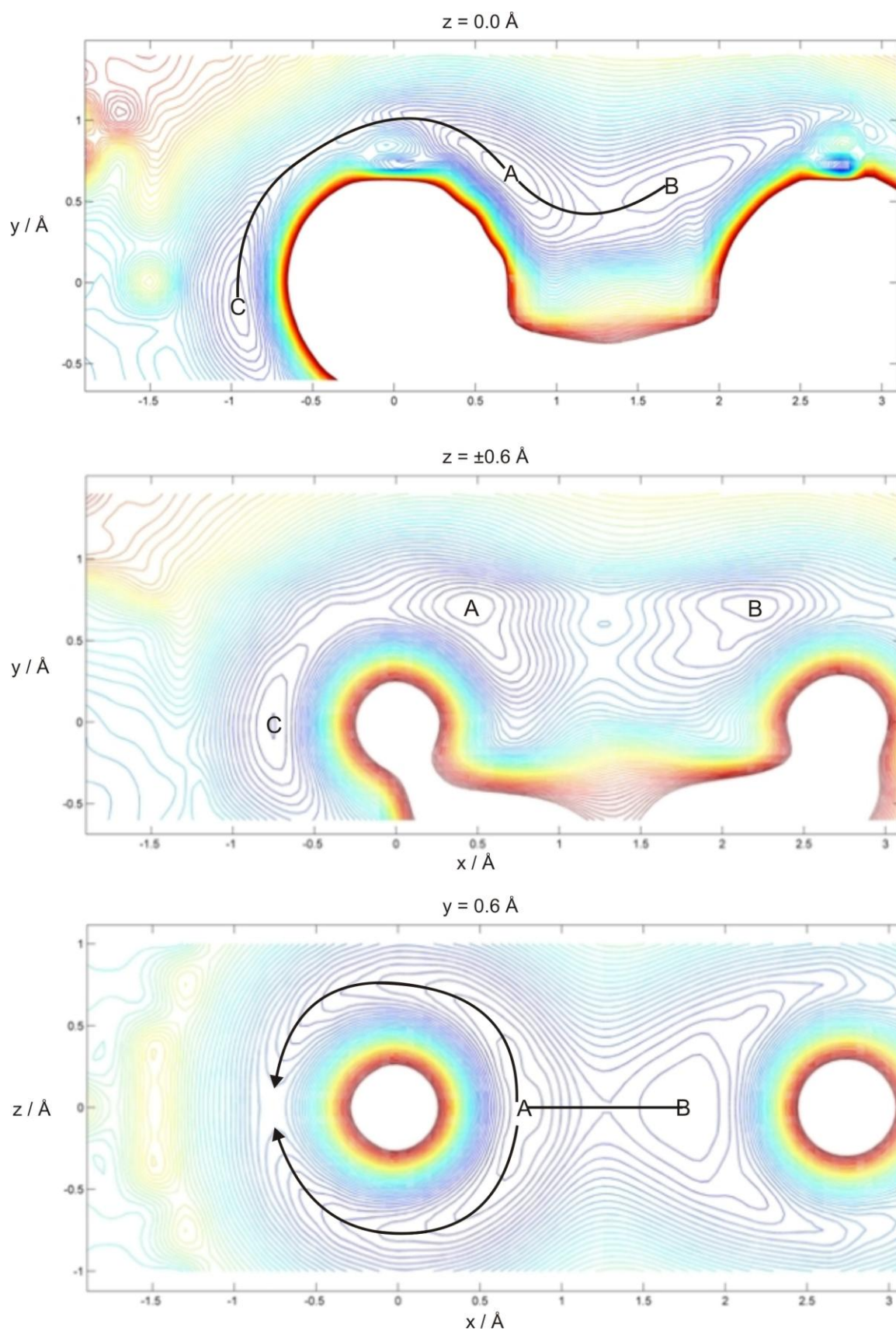


Abb. 3.2.5 Schnitte durch die Hyperfläche von 3-HF im S_0 -Zustand bei konstantem $z = 0.0 \text{ \AA}$ (oben), $z = \pm 0.6 \text{ \AA}$ (mittig) und $y = 0.6 \text{ \AA}$ (unten). Die Reaktionspfade zwischen der (A) *cis*-, (B) *tautomeren* und (C) *trans*-Struktur in der Ebene und außerhalb der Ebene sind deutlich zu erkennen. Eine Höhenlinie entspricht 1000 cm^{-1} .

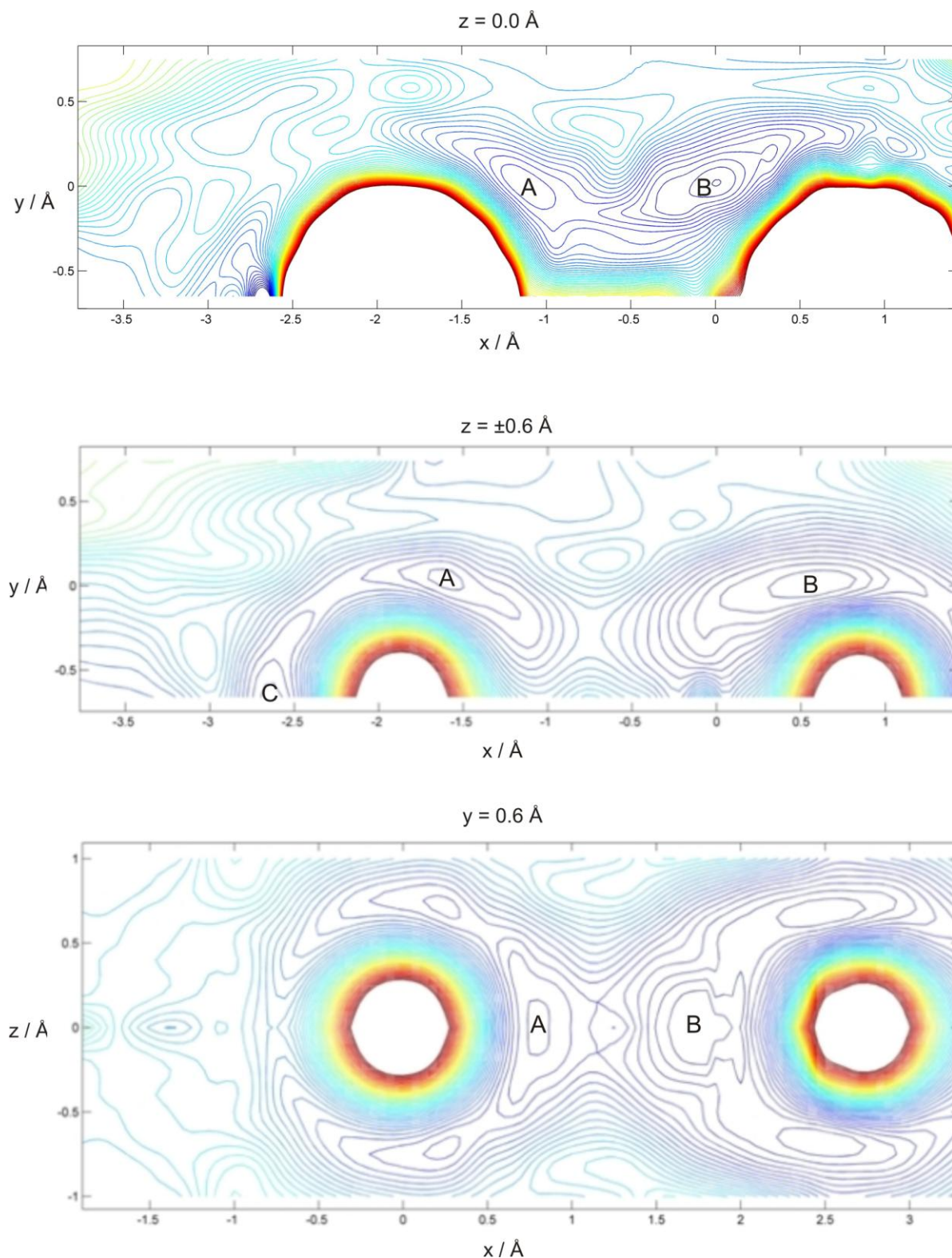


Abb. 3.2.6 Schnitte durch die Hyperfläche von 3-HF im S_1 -Zustand bei konstantem $z = 0.0 \text{ \AA}$ (oben), $z = \pm 0.6 \text{ \AA}$ (mittig) und $y = 0.6 \text{ \AA}$ (unten). Die Schnitte bei konstantem z -Werten wurden in das globale Minimum der S_1 -Fläche verschoben. Der Schnitt bei konstantem y wurde noch nicht ins Minimum verschoben. Die Reaktionspfade zwischen der (A) *cis*-, (B) *tautomeren* und (C) *trans*-Struktur in der Ebene und außerhalb der Ebene sind deutlich zu erkennen. Eine Höhenlinie entspricht 1000 cm^{-1} .

Die Hyperfläche des elektronisch angeregten Zustands (S_1) ist identisch zur Fläche des Grundzustands aufgebaut. Im Gegensatz zum Grundzustand ist hier jedoch die *tautomere* Struktur am stabilsten und liegt folglich im tiefsten Minimum. Es sind einige Artefakte des kubischen Splines zu erkennen. Die Protonierung des Phenylrings führt häufig zu Oszillationen in den TDKS-Gleichungen, so dass diese Bereiche mit der TDA gerechnet wurden. Auch die Bereiche mit $|z|$ größer oder gleich 0.8 \AA machten die TDA oft erforderlich. Die Aussagen zur Bewegung der Minima, sobald die Ebene bei $z = 0 \text{ \AA}$ verlassen wird, entspricht prinzipiell den Aussagen zur S_0 -Fläche, d.h. die Minima der *cis*- und *tautomeren* Strukturen entfernen sich voneinander, während die Minima der *cis*- und *trans*-Strukturen sich aufeinander zubewegen. Wie auch schon weiter oben in diesem Kapitel erwähnt, ist im S_1 -Zustand das *trans*-Minimum deutlich instabiler als im S_0 -Zustand. Der Reaktionspfad des Protonentransfers (in diesem Fall also der ESIPT-Pfad) ist auch im S_1 in der Ebene zu finden.

Für die gesamte S_0 -Fläche wurden insgesamt 3960 eingeschränkte Optimierungen durchgeführt. Davon dienten ca. 450 Punkte der Überprüfung der Spiegelsymmetrie der Hyperfläche bezüglich der Ebene $z = 0 \text{ \AA}$. 2426 Punkte wurden für die Fläche verwendet. Von den verbleibenden Punkten waren ca. 350 nicht zur Konvergenz zu bringen. Etwa die Hälfte dieser Optimierungen lief in Geometrien, die den Rest des Moleküls signifikant veränderten (*constraint*-Problem). Von den verwendeten Punkten waren ca. zehn Prozent abgestürzt. Die Probleme reichten von Oszillationen der Geometrieoptimierung, welche durch Erhöhung der Konvergenzkriterien oft gelöst werden konnten, über Probleme in der SCF-Konvergenz, welche durch erneute Erzeugung der Startorbitale an der partiell optimierten Geometrie stets lösbar waren, bis zum Verlust der internen Koordinaten in der Checkpoint-Datei des Programms GAUSSIAN03 (hier genügt ein Neustart des Programms bei Eingabe der letzten Geometrie in die GAUSSIAN-Eingabe-Datei). Die Berechnung eines Punktes der Hyperfläche dauert auf einem Knoten mit acht CPUs zu je 2800 MHz Geschwindigkeit in maximaler Parallelisierung etwa 12 Stunden, was eine Gesamtrechenzeit von etwa 380000 CPU-Stunden ergibt. Durch den dreidimensionalen kubischen Spline wurde das Gitter auf über 20 Millionen Punkte erweitert.

Für die S_1 -Fläche wurden insgesamt 2720 eingeschränkte Optimierungen gerechnet. Von diesen wurden 2310 Punkte verwendet. Virtuelle Instabilitäten in den TDKS-Gleichungen sind teilweise durch Verwendung der TDA zu lösen, teilweise genügt dies jedoch nicht. In diesen Fällen sind zusätzliche Maßnahmen notwendig. Eine Erhöhung der Dichtekonvergenz für die Grundzustandsrechnung als Referenz um eine oder zwei Zehnerpotenzen hat sich dazu meistens bewährt. Auch eine erneute Erzeugung von Startorbitalen führte häufig zum Erfolg. Die Verwendung des *m5*-Integrationsgitters hingegen löst das Problem nicht. Allerdings lassen sich durch das feinere Integrationsgitter Probleme in der Berechnung des Gradienten oft vermeiden. Beim Vorliegen realer Instabilitäten des TDDFT-Formalismus wurden die jeweiligen Punkte verworfen, da ein Einzeldeterminantenansatz in diesen Fällen zu keinem sinnvollen Ergebnis führt. Die Rechenzeit für die Stützpunkte im angeregten Zustand liegt etwa 50 Prozent über der für die Grundzustandsoptimierungen. Damit wurden zur Berechnung der S_1 -Fläche insgesamt etwa 390000 CPU-Stunden benötigt. Mit dem kubischen Spline wurde das Gitter der Hyperfläche auf fast 15 Millionen Punkte erweitert.

Mit den berechneten und gesplineten Potenzialhyperflächen lässt sich das dreidimensionale, gekoppelte Schwingungseigenwertproblem lösen (s.o.). Hierzu wurden im Rahmen dieser Dissertation Programme entwickelt (A. Funk und M. Gerhards). Als erstes wird das Programm RITZ3D angewendet. Hierzu wird wie folgt vorgegangen (siehe Abb. 3.2.7): Zunächst werden die Hyperfläche und die Parameter der Berechnung eingelesen. Die Parameter umfassen die Zahl der Punkte der Hyperfläche, die reduzierten Massen in allen drei Dimensionen, die Kraftkonstanten, die Grenzen der numerischen Integration und die Zahl der Basisfunktionen. Mit den reduzierten Massen und den Kraftkonstanten sind die Basisfunktionen definiert (siehe Gl. (2.3.1-7) und (2.3.1-8)). Die Hyperflächen sind zuvor so zu modifizieren, dass ihr globales Minimum im Ursprung des Koordinatensystems liegt. Mathematisch gesehen entspricht das einer Verschiebung des Koordinatensystems. Das Programm löst die Matrixelemente der kinetischen Energie analytisch¹⁹⁰ und die Matrixelemente der potenziellen Energie numerisch mit der Semitrapezmethode. Die so gewonnene Hamiltonmatrix wird ausgegeben. Anschließend wird diese durch das Programm DIAG_RITZ eingelesen und nach dem Jacobi-Algorithmus aus der Lapack-Routine (Subroutine DSYEVD) diagonalisiert. Nach der Diagonalisierung werden die Eigenwerte und Koeffizienten der Basisfunktionen in den Eigenfunktionen ausgegeben. Letztere werden im Programm BFT verwendet, um die Eigenfunktionen zu visualisieren. Dazu benötigt dieses als Eingabeparameter die gewünschte Zahl der Gitterpunkte je Dimension, reduzierte Massen und Kraftkonstanten in den Dimensionen und die Nummer der gewünschten Eigenfunktion.

Zur Berechnung der zweidimensionalen Schwingungseigenwerte und Eigenfunktionen wurden sowohl für den elektronischen Grundzustand als auch für den elektronisch angeregten Zustand 31 Hermite-Funktionen je Dimension als Basis verwendet. Die reduzierten Massen waren in beiden Dimensionen als 1 a.m.u. definiert, die Kraftkonstanten waren in x -Richtung 400 N/m und in y -Richtung 570 N/m. Unterschiedliche Werte für die Kraftkonstanten führten zu keiner Änderung der Eigenwerte und Eigenfunktionen. Um eine optimale Anpassung zu erhalten, wurden die Potenzialhyperflächen in ihre globalen Minima verschoben, d.h. um den Vektor (-0.65/-0.72) im elektronischen Grundzustand und um den Vektor (-1.87/-0.66) im elektronisch angeregten Zustand.

Die Eigenfunktionen können als Tupel von Quantenzahlen dargestellt werden. Die Knoten befinden sich hierbei nicht in x - und y -Richtung, sondern entlang des Protonentransferpfades (PT) und in Richtung einer dissoziativen Koordinate (Diss), so dass Eigenfunktionen $|PT\text{ Diss}\rangle$ resultieren. Exemplarisch sind in Abbildung 3.2.8 einige Eigenfunktionen des elektronischen Grundzustandes dargestellt. Die berechneten Spektren sind in Tabelle 3.2.1 zusammengefasst.

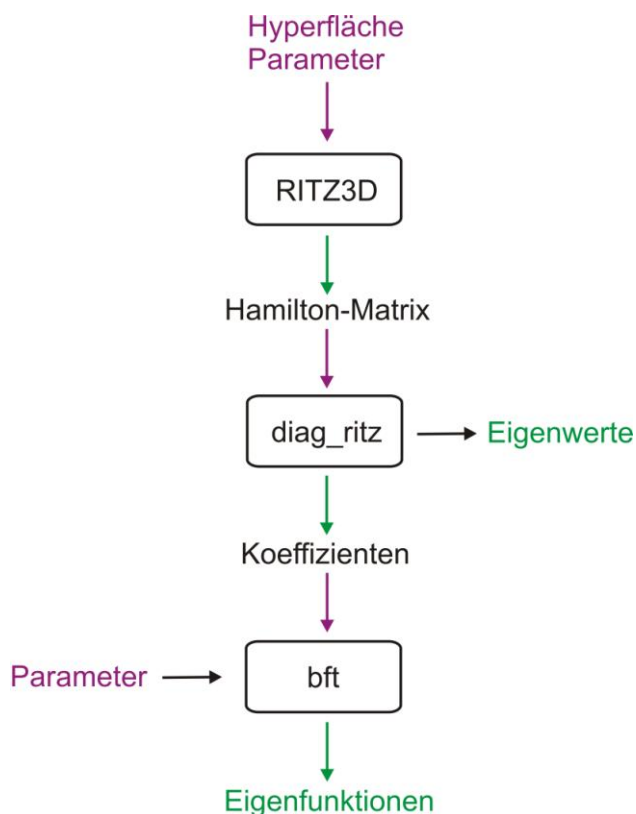


Abb. 3.2.7 Schematische Darstellung der Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen des dreidimensionalen, gekoppelten Schwingungseigenwertproblems, basierend auf dem Programm RITZ3D. Eingaben sind violett dargestellt, Ausgaben grün. Ausgaben, die auch Eingaben sind, sind schwarz dargestellt.

Der Übergang $|1\ 0\rangle \leftarrow |0\ 0\rangle$ ist im S_0 -Zustand am intensivsten. Im gemessenen Bereich ist lediglich der Übergang $|4\ 0\rangle \leftarrow |0\ 0\rangle$ im S_0 -Zustand von nennenswerter berechneter Intensität, während im S_1 -Zustand sowohl der Übergang $|1\ 1\rangle \leftarrow |0\ 0\rangle$ als auch der Übergang $|4\ 0\rangle \leftarrow |0\ 0\rangle$ intensiv sind. Sowohl im elektronischen Grund- als auch im angeregten Zustand stimmt jeweils der dritte Oberton mit den gemessenen Signalen überein (3280 cm^{-1} im S_0 und 3362 cm^{-1} im S_1). Dies erklärt auch die experimentell gefundene Blauverschiebung. Die Qualität der berechneten Intensitäten für den elektronisch angeregten Zustand ist aber nur bedingt aussagekräftig, da die Dipolmomente aus TDDFT-Rechnungen gewonnen wurden, die fast ausschließlich in Nicht-Gleichgewichtsgeometrien durchgeführt worden sind.

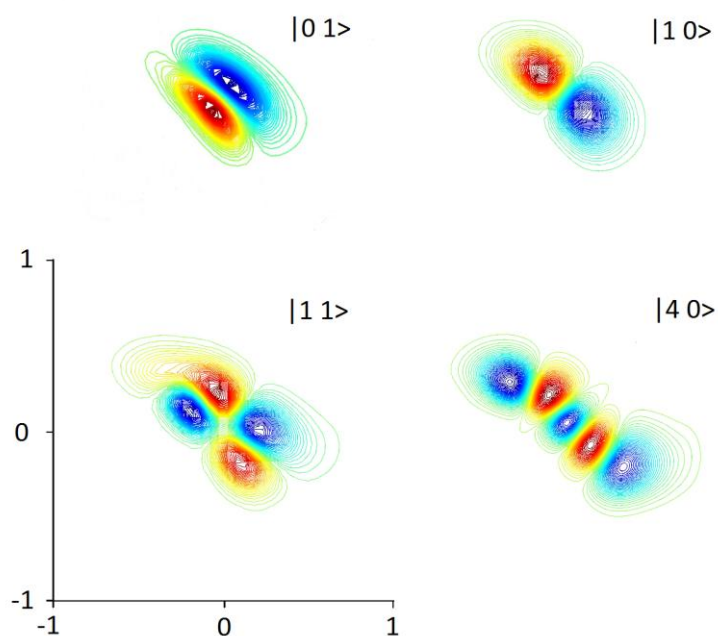


Abb. 3.2.8 Darstellung der Eigenfunktionen $|0\ 1\rangle$, $|1\ 0\rangle$, $|1\ 1\rangle$ und $|4\ 0\rangle$ des S_0 -Zustandes. Der Ursprung befindet sich im globalen Minimum der Hyperfläche, die Abstände sind in Ångström angegeben. Die Nomenklaturkonvention ist $|PT\ Diss\rangle$.

Tab. 3.2.2 Übergänge und Frequenzen aus den anharmonischen, gekoppelten zweidimensionalen Rechnungen für den elektronischen Grund (S_0)- und angeregten (S_1) Zustand.

S_0		S_1	
Übergang	Frequenz / cm^{-1}	Übergang	Frequenz / cm^{-1}
$ 1\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\rangle$	834	$ 1\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\rangle$	934
$ 2\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\rangle$	1690	$ 2\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\rangle$	1873
$ 3\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\rangle$	2501	$ 0\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\rangle$	2412
$ 0\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\rangle$	2631	$ 3\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\rangle$	2681
$ 4\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\rangle$	3312	$ 1\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\rangle$	3204
$ 1\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\rangle$	3360	$ 4\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\rangle$	3358
$ 5\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\rangle$	3999	$ 5\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\rangle$	4082

Zur Berechnung der dreidimensionalen Eigenwerte und Eigenfunktionen wurden sowohl für den S_0 -Zustand als auch für den S_1 -Zustand je 21 Basisfunktionen je Koordinate verwendet. Es wurde in Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators, d.h. Hermite-Funktionen, als Basis gearbeitet. Die reduzierten Massen waren in allen drei Dimensionen und für beide Systeme gleich 1 a.m.u., allerdings unterschieden sich die Kraftkonstanten. In beiden Zuständen wurden Kraftkonstanten von 400 N/m in x -Richtung, 570 N/m in y -Richtung und 170 N/m in z -Richtung verwendet. Diese Werte entsprechen, mit Ausnahme der x -Richtung, denen der harmonischen Näherung. Der Wert in x -Richtung wurde halbiert, um eine bessere

Anpassung an das Potenzial zu erhalten. Um die Konsistenz der Kraftkonstanten zu garantieren, wurden diese variiert. Die Hyperflächen wurden in ihre globalen Minima verschoben, d.h. um den Vektor (-0.65/-0.72/0.00) im elektronischen Grundzustand und um den Vektor (-1.87/-0.66/0.00) im elektronisch angeregten Zustand.

Die Eigenfunktionen können durch Tripel der Quantenzahlen dargestellt werden, wobei die erste Quantenzahl der Protonentransferbewegung (PT) zugeordnet wird, die zweite der Protonendissoziation (Diss) und die dritte der Biegeschwingung aus der Ebene heraus (OOP), d.h. man erhält Eigenfunktionen $|PT\ Diss\ OOP\rangle$. Die so erhaltenen Spektren finden sich in Tab. 3.2.2.

Tab. 3.2.2 Übergänge und Frequenzen für den elektronischen Grundzustand (S_0) und den ersten elektronisch angeregten Zustand (S_1) aus den dreidimensionalen Rechnungen.

S_0		S_1	
Übergang	Frequenz / cm^{-1}	Übergang	Frequenz / cm^{-1}
$ 0\ 0\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	338	$ 1\ 0\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	792
$ 0\ 0\ 2\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	717	$ 0\ 0\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	988
$ 1\ 0\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	1151	$ 0\ 0\ 2\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	1505
$ 0\ 0\ 3\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	1154	$ 1\ 0\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	1511
$ 0\ 0\ 4\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	1547	$ 2\ 0\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	1794
$ 1\ 0\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	1722	$ 2\ 0\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	1863
$ 0\ 0\ 5\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	1965	$ 1\ 0\ 2\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	1949
$ 2\ 0\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	2092	$ 0\ 1\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	2284
$ 1\ 0\ 2\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	2287	$ 0\ 0\ 3\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	2302
$ 0\ 0\ 6\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	2437	$ 1\ 0\ 3\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	2358
$ 1\ 0\ 3\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	2562	$ 2\ 0\ 2\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	2454
$ 2\ 0\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	2829	$ 1\ 1\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	2569
$ 0\ 0\ 7\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	2864	$ 3\ 0\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	2729
$ 1\ 0\ 4\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3004	$ 3\ 0\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	2847
$ 0\ 1\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3074	$ 2\ 0\ 3\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	2899
$ 3\ 0\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3163	$ 2\ 1\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	2905
$ 1\ 1\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3322	$ 0\ 1\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3152
$ 0\ 1\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3365	$ 1\ 1\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3175
$ 0\ 0\ 8\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3371	$ 3\ 0\ 2\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3242
$ 1\ 1\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3470	$ 4\ 0\ 0\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3344
$ 2\ 1\ 1\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3682	$ 0\ 1\ 2\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3359
$ 1\ 1\ 2\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3688	$ 0\ 1\ 3\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3494
$ 0\ 0\ 9\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3770	$ 3\ 0\ 3\rangle \leftarrow 0\ 0\ 0\rangle$	3572

Geht man von den Ergebnissen der zweidimensionalen Rechnungen aus, so würde man den intensivsten IR-Übergang im S_0 -Zustand bei einer Wellenfunktion mit vier Knoten entlang der PT-Koordinate erwarten. Ein solcher Übergang taucht im hier präsentierten (und im IR gemessenen^{II}) Bereich nicht auf. Geht man davon aus, dass zumindest alle Knoten entlang der PT-Koordinate sein sollten, dann käme nur der Übergang $|3\ 0\ 0\rangle \leftarrow |0\ 0\ 0\rangle$ in Frage. Dieser

hat eine Frequenz von 3163 cm^{-1} und würde damit zum experimentellen Wert (3276 cm^{-1}) passen. Der in diesem Modell der Intensitätsberechnung ermittelte intensivste Übergang im gemessenen Bereich, $|0\ 1\ 0\rangle \leftarrow |0\ 0\ 0\rangle$, passt weder zum Experiment noch zu den zweidimensionalen Rechnungen. Höchstens der Übergang $|1\ 1\ 0\rangle \leftarrow |0\ 0\ 0\rangle$ (3322 cm^{-1}) mit der höchsten Intensität würde noch zum Experiment passen. Allerdings passt der Übergang $|3\ 0\ 0\rangle \leftarrow |0\ 0\ 0\rangle$ trotz deutlich geringerer Intensität besser zu den Ergebnissen aus der zweidimensionalen Rechnung.

Im S_1 -Zustand ist der aus den zweidimensionalen Rechnungen zu erwartende IR-Übergang $|4\ 0\ 0\rangle \leftarrow |0\ 0\ 0\rangle$ im gemessenen Bereich am intensivsten und passt mit einer Frequenz von 3344 cm^{-1} auch hervorragend zum experimentellen Wert von 3350 cm^{-1} . Betrachtet man die reinen Eigenwerte, so sind die Ergebnisse konsistent. Die zweidimensionalen Rechnungen zeigen die ersten Übergänge im elektronischen Grundzustand bei niedrigeren Frequenzen als im elektronisch angeregten Zustand. Dieses Ergebnis liefern auch die dreidimensionalen Rechnungen. Außerdem sollte gemäß zweidimensionalen Rechnungen, aber vor allem gemäß dem Experiment, eine Blauverschiebung der OH-Frequenz nach elektronischer Anregung zu beobachten sein. Dieses Ergebnis liefern auch die dreidimensionalen Rechnungen (von 3163 cm^{-1} nach 3344 cm^{-1}). Die Hypothese, dass es sich bei den experimentell beobachteten OH-„Streckschwingungs“-Frequenzen um Obertöne handelt, welche nach den eindimensionalen Rechnungen erstmals formuliert wurde, wird somit durch die zwei- und dreidimensionalen Modelle gestützt. Dies zeigt, dass es gerade bei stark anharmonischen Koordinaten nicht genügt, die aus harmonischen Rechnungen erhaltenen Schwingungsfrequenzen zu skalieren, sondern dass mehrdimensional gekoppelte, anharmonische Rechnungen zum Verständnis der experimentellen Daten unerlässlich sind.

Das zweidimensionale Modell beschreibt die Bewegung des Protons in der Chromonebene, wobei der Operator der kinetischen Energie des Protons in kartesischen Koordinaten sehr gut beschrieben wird. Die Schwingung wird lokalisiert betrachtet und die Relaxationen während den eingeschränkten Optimierungen sind, verglichen mit dem dreidimensionalen Modell, gering. Die Höhe des Übergangszustandes des Protonentransfers ist mit ca. 5050 cm^{-1} im S_0 sehr nah am durch Volloptimierung der dreidimensionalen Fläche bestimmten Wert von 4791 cm^{-1} . Selbiges gilt für den elektronisch angeregten Zustand, in dem sich eine fast identische Höhe der Reaktionsbarriere findet, die jedoch in diesem Fall vom *tautomeren* Minimum ausgeht und nicht vom *cis*-Minimum. Der Übergang zum *trans*-Minimum erfolgt in der Ebene sowohl im S_0 als auch im S_1 über eine Barriere von mehr als 12000 cm^{-1} . Im dreidimensionalen Modell verläuft der Reaktionspfad minimaler Energie außerhalb der Ebene, d.h. die Bewegung ist mit einer Torsion des Phenylrestes verknüpft. Dies führt dazu, dass der Operator der kinetischen Energie (im Gegensatz zum zweidimensionalen Modell) in der verwendeten Form keine gute Näherung mehr darstellt, da sich nun deutlich größere Massen stark bewegen. Es müsste also eine Korrektur der reduzierten Massen bzw. der potenziellen Energie erfolgen, um eine richtige Berechnung der Schwingungseigenwerte und –eigenfunktionen in diesem Bereich zu erhalten. Insofern ist die dreidimensionale Fläche zwar geeignet, die Bewegung des Protons zu beschreiben, hat aber den Nachteil, eine kompliziertere Form des Operators der kinetischen Energie zu benötigen. Bedenkt man, dass

die OH-Streckschwingungen der Protonentransferkoordinate Bewegungen beschreiben, die in der (Chromon-)Ebene liegen, so sind die in der zweidimensionalen Näherung erhaltenen Schwingungseigenwerte sehr gute Beschreibungen der OH-Streckschwingungsbewegungen.

3.3 Aggregate von 3-Hydroxyflavon mit Wasser

Neben 3-Hydroxyflavon wurden auch dessen Aggregate mit einem und zwei Wassermolekülen untersucht. Neben der Möglichkeit, die Mikrosolvatation detailliert zu studieren, ermöglicht dieses System auch die Beobachtung eines weiteren Effekts: Es ist ein Modellsystem für einen Protonenleiter im elektronisch angeregten Zustand. Bei einem Protonenleiter existiert kein Intermediat der Protonierung, d.h. es ist nicht möglich, ein protoniertes Lösemittelmolekül zu isolieren. Stattdessen finden mehrere Protonentransferreaktionen synchron statt. Während also ein Proton auf ein Lösemittelmolekül transferiert wird, transferiert dieses ein weiteres Proton. Aufgrund des ESIPT von 3-HF als Monomer kann auch bei seinen Aggregaten mit Wasser ein ESIPT erwartet werden. Sollte es sich um einen Protonenleiter handeln, so ist ebenfalls eine ESIPT-Struktur zu erwarten, aber keine Struktur mit Oxoniumionen.

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit TURBOMOLE 5.9 durchgeführt. Es wurde das Dichtefunktional B3LYP mit der TZVP-Basis auf dem *m4*-Gitter verwendet. Die Dichtekonvergenz wurde auf 10^{-7} a.u. festgelegt. Die Geometrieoptimierungen waren vollständig und wurden mit dem in TURBOMOLE implementierten Skript *jobex* bei einer Konvergenz der Energie von 10^{-7} a.u. und einer Konvergenz des kartesischen Gradienten von 10^{-4} a.u. durchgeführt. Die elektronisch angeregten Zustände wurden mit TDDFT und den gleichen Parametern berechnet, wobei die TDKS (*time-dependent Kohn-Sham*)-Gleichungen für die ersten beiden angeregten Zustände gelöst wurden und der Gradient für den ersten angeregten Zustand (S_1), der auch optimiert wurde. Für sämtliche Strukturen wurden BSSE-Korrekturen berechnet. Die Energien der Nullpunktschwingungen wurden hinzuaddiert.

Für die Aggregate einem Wassermolekül wurden nur IR-Spektren im elektronischen Grundzustand (S_0) aufgenommen, daher beschränken sich auch die Rechnungen auf diesen Zustand. Hier wurden drei stabile Konformationen gefunden, die in Abb. 3.3.1 dargestellt sind.

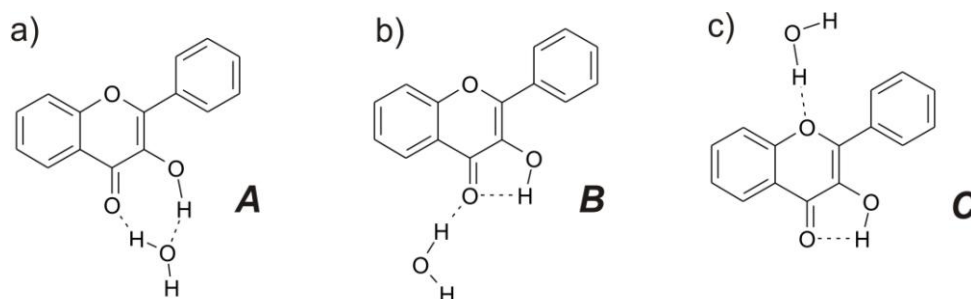


Abb. 3.3.1 Strukturen der Aggregate von 3-HF mit einem Wassermolekül.

Konformer A ist am stabilsten, gefolgt von Konformer B und Konformer C, die jeweils 351 cm^{-1} respektive 1602 cm^{-1} instabiler sind. Es ist also günstiger, wenn sich das

Wassermolekül in die intramolekulare Wasserstoffbrücke von 3-HF inseriert. Geometrieparameter und weitere Ergebnisse zum Aggregat mit einem Wassermolekül finden sich in Lit. III.

Sowohl im elektronischen Grundzustand als auch im elektronisch angeregten Zustand wurden IR/UV-Doppelresonanzmessungen durchgeführt, zu denen im Rahmen dieser Dissertation die zugehörigen quantenchemischen Rechnungen durchgeführt wurden. Hier bieten sich, ausgehend von Struktur A, eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Anordnung des zweiten Wassermoleküls. Die stabilsten Struktur motive sind in Abb. 3.3.2 dargestellt.

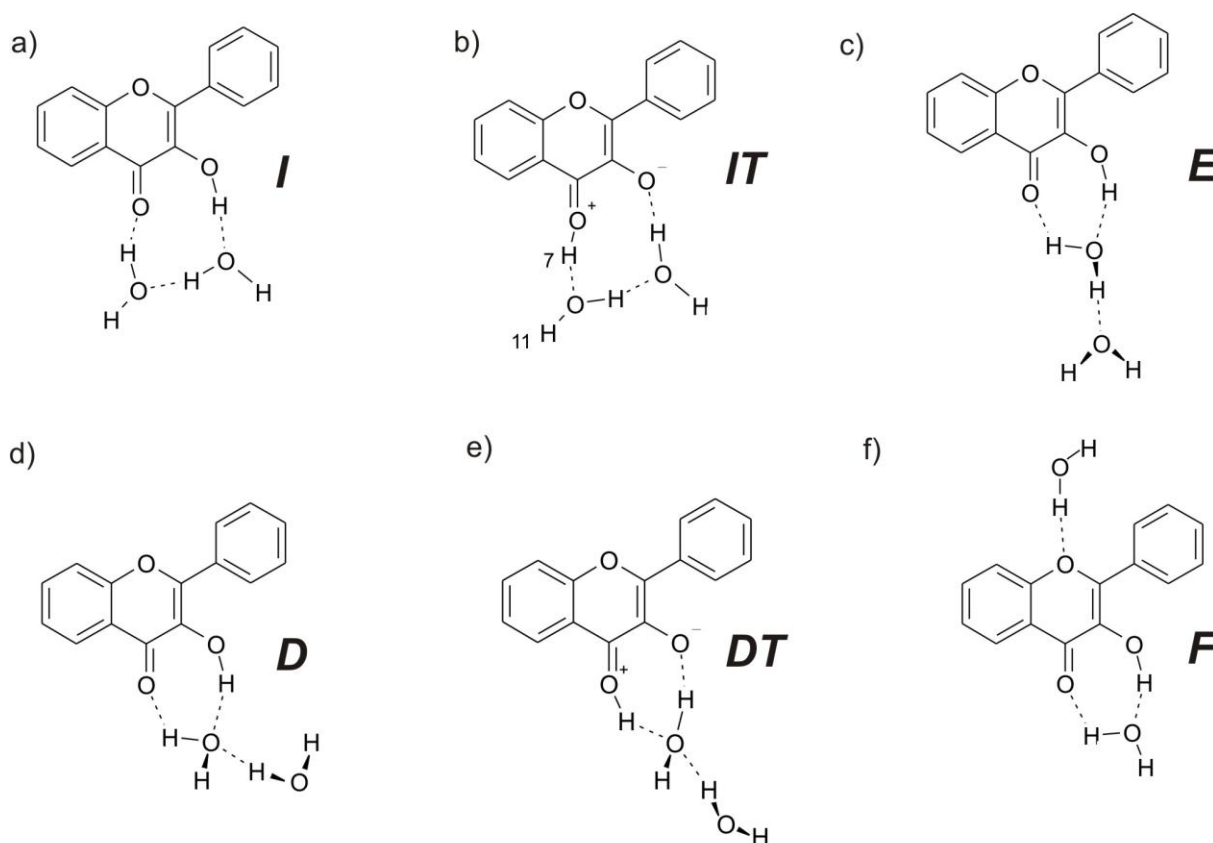


Abb. 3.3.2 Strukturen der Aggregate von 3-HF mit zwei Wassermolekülen.

Die stabilste Struktur im S_0 -Zustand ist Konformer I. Die protonen transferierte Variante hiervon, Konformer IT, ist etwa 3400 cm^{-1} instabiler. Die ebenfalls mögliche Anordnung eines inserierten Wassermoleküls, welches durch eine Wasserstoffbrücke mit einem nicht inserierten Wassermolekül verknüpft ist, lässt sich auf zwei Arten realisieren: Entweder ist das inserierte Wassermolekül der Donor (Struktur E), oder das äußere Wassermolekül fungiert als Donor der Wasserstoffbrücke (Strukturen D und DT). Hierbei zeigt sich Struktur D als ca. 400 cm^{-1} stabiler als Struktur E. Dennoch ist Struktur D etwa 1000 cm^{-1} weniger stabil als Struktur I. Die protonen transferierte Struktur DT ist gegenüber Struktur D etwa

gleich instabil wie Konformer IT gegenüber Konformer I. Es besteht auch die Möglichkeit, dass sich das zweite Wassermolekül unabhängig vom ersten Wassermolekül anlagert. In diesem Fall entsteht Struktur F. Diese ist ca. 2000 cm^{-1} instabiler als Struktur I. Die ungefähren Größenangaben der Stabilität kommen daher, dass die freien OH-Bindungen der beiden insertierten Wassermoleküle in den Strukturen I und IT sich unterschiedlich zur Molekülebene von 3-HF ausrichten können (siehe Abb. 3.3.3). Allerdings liegen alle vier möglichen Geometrien innerhalb eines Energiebereichs von 150 cm^{-1} , wobei die up/down-Struktur am stabilsten ist und die down/down-Struktur am wenigsten stabil.

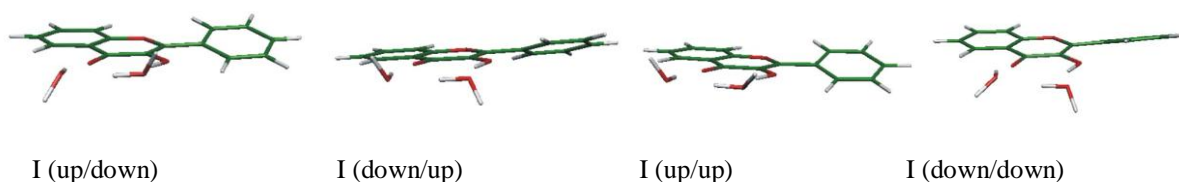


Abb. 3.3.3 Ausrichtung der freien OH-Bindungen der Wassermoleküle im Strukturmotiv I.

Es ist hierbei auch zu erkennen, dass sich der Phenylring, im Gegensatz zum reinen Monomer, leicht gegen die Chromonebene verdreht. Dadurch entstehen energetische Unterschiede zwischen up/down und down/up. Der Einfluss auf die harmonisch berechneten Frequenzen ist aber nur gering und liegt bei maximal 2 cm^{-1} bei den jeweiligen Schwingungen. Auch die Donor- und Akzeptorstrukturen können oberhalb oder unterhalb der Ebene liegen (siehe Abb. 3.3.4).

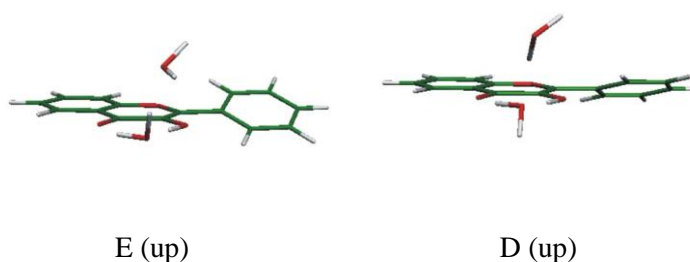


Abb. 3.3.3 Ausrichtung der nicht-insertierte Wassermoleküle in den Strukturmotiven D und E.

Auch hier ist der Effekt auf die Frequenzen vernachlässigbar, allerdings ändern sich die Stabilitäten abhängig von der up- oder down-Orientierung. Für die protonentransferierten Strukturen können ebenfalls sämtliche up- und down-Strukturen entstehen, wobei die Energiebereiche ähnlich den nicht-protonentransferierten Strukturen sind.

Nach elektronischer Anregung wird ein ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand (S_1) erreicht. Dieser relaxiert *via* ESIPT, so dass im S_1 -Zustand die IT-Struktur motive am stabilsten sind, während die I-Struktur motive ca. 2800 cm^{-1} instabiler sind. Die up/down-Variationen können sich nun

innerhalb eines Bereichs von 400 cm^{-1} bezüglich ihrer relativen Stabilität bewegen. Die DT-Struktur motive sind ca. 1400 cm^{-1} weniger stabil als die IT-Struktur motive, die D-Struktur motive sind ca. 4250 cm^{-1} instabiler als die IT-Strukturen. Von Bedeutung ist die Tatsache, dass weder die quantenchemischen Rechnungen noch die experimentellen Ergebnisse Oxoniumionen als stabile Zwischenprodukte erwarten lassen, d.h. das Dihydrat von 3-HF ist nach elektronischer Anregung ein Protonenleiter. Ein partieller Protonentransfer findet nicht statt, sondern das Proton der OH-Gruppe von 3-HF wandert synchron mit den Protonen der insertierten Wassermoleküle. Somit konnte durch die Kombination von Theorie und Experiment nachgewiesen werden, dass es sich bei den Hydraten von 3-HF um Modellsysteme für Protonenleiter handelt. Weitere Ergebnisse, sowie Geometrieparameter finden sich in Lit. III.

3.4 Aggregate anionischer Kobaltcluster mit alkoholischen Liganden

Anionische Übergangsmetallcluster sind aufgrund der häufig auftretenden katalytischen Eigenschaften von experimentellem und theoretischem Interesse. Da im Bereich der Cluster die Reaktivität stark von der Morphologie des Clusters abhängt, sind Studien zum Zusammenhang zwischen Clustergröße und der Aktivierung von Bindungen im Liganden notwendig. Im Fall der im AK Gerhards durchgeführten Messungen (siehe Lit. 85 und IV) handelt es sich hierbei um die OH-Bindung der alkoholischen Liganden. Die Zuordnung der gemessenen Spektren gelingt nur durch Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen, die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurden. Hier hat es sich als essentiell erwiesen, einen zur Beschreibung der elektronischen Struktur geeigneten Basissatz zu finden und darüber hinaus mit sinnvollen Startgeometrien zu arbeiten, um die Geometrieoptimierungen zur Konvergenz bringen zu können.

Ausgehend von Lit. 85 wurde den Liganden (Methanolmoleküle) die Basis 6-311G** zugewiesen, während der metallische Kern (Kobalt) die Basis 6-311+G* erhalten hatte. Die zusätzlichen diffusen Funktionen (gekennzeichnet durch das „+“) sollen dafür sorgen, dass die Orbitale des Anions richtig beschrieben werden. Die ausführlichste (publizierte) quantenchemische Studie zu kleinen Kobaltclustern (bis zu sechs Atome) als neutrale und anionische Spezies wurde von Sebetci durchgeführt.⁸⁶ Diese Publikation diente fortan als Referenz. Die Rechnungen zu Energien und Gradienten wurden mit dem Programm TURBOMOLE 5.9 durchgeführt. Als Funktional wurde BLYP verwendet, welches sich bereits in Lit. 85 und 86 bewährt hatte. Da die verwendeten Basissätze nicht in TURBOMOLE implementiert waren, wurden sie aus der öffentlich zugänglichen Datenbank des William R. Wiley Environmental Molecular Science Laboratory (EMSL) entnommen.^{191,192} Um überhaupt zu einer Konvergenz der Energie zu gelangen, wurde die maximale Zahl der Kohn-Sham-SCF-Zyklen auf 3000 erhöht und, falls notwendig, ein Levelshift von bis zu 0.5 a.u. ermöglicht (Option „automatic“ in TURBOMOLE). Dies war notwendig, da bedingt durch die hohe Zustandsdichte im Kobaltcluster eine energetische Trennung zwischen HOMO und LUMO oberhalb der numerischen Genauigkeit oft nicht gegeben ist, was zu Oszillationen im SCF-Algorithmus führen kann. Im Bereich der Minima war ein Levelshift nicht mehr nötig. Es wurde eine Dichtekonvergenz von 10^{-7} a.u. verlangt und auf dem *m4*-Gitter gerechnet. Zur finalen Geometrie wurden Dispersionsenergien gemäß Grimme^{193,194} hinzuaddiert. Zur Geometrieoptimierung wurde der Berny-Algorithmus mit dem Programm GAUSSIAN03 *via* External-Schnittstelle verwendet (siehe Kap. 3.2). Die erhaltenen Minima wurden durch harmonische Frequenzanalysen mit dem TURBOMOLE-Modul *aoforce* verifiziert. Sämtliche Komplexe wurden um den Basissatz-Superpositionsfehler (*basis set superposition error*, BSSE) korrigiert. Außerdem wurden die Energie der Nullpunktsschwingungen hinzuaddiert.

Ein wichtiges Kriterium zum Vorliegen der richtigen elektronischen Struktur ist die Multiplizität des energetisch stabilsten Zustands. Gemäß Lit. 86 ist der elektronische Grundzustand des Dimer-Anions Co_2^- ein Sextett-Zustand. Dieses Ergebnis stimmt mit den im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Rechnungen überein. Der stabilste Zustand des Trimer-Anions Co_3^- ist gemäß den Rechnungen in der Basis 6-311+G* ein Nonett-Zustand

mit triangularer Geometrie. Auch der gemäß den in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen um 2282 cm^{-1} instabilere Septett-Zustand lässt sich nur in eine triangulare Struktur optimieren. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch zu den Resultaten von Lit. 86. Allerdings wurde durch Sebetei als Basis CRENBL¹⁹⁵ inklusive des zugehörigen effektiven Kernpotenzials (*effective core potential*, ECP) verwendet (im Folgenden sei der Begriff „CRENBL“ so definiert, dass er das ECP beinhaltet). Daher wurde nun ebenfalls diese Basis verwendet. Der Basissatz wurde aus der EMSL-Datenbank entnommen. Alle Rechnungen zu Energien und Gradienten erfolgten mit den TURBOMOLE 5.9 und TURBOMOLE 6.0 mit den im vorangegangenen Absatz genannten Parametern. Die Resultate der Referenzliteratur konnten hiermit reproduziert werden, d.h. der Grundzustand ist ein Septett-Zustand in linearer Anordnung und 3216 cm^{-1} stabiler als der Nonett-Zustand, welcher in triangularer Anordnung vorliegt. Die Differenz zum Literaturwert von 3717 cm^{-1} Instabilität⁸⁶ beruht auf der – im Gegensatz zur Literatur – verwendeten Addition empirischer disperser Energiebeiträge. Strukturtyp, Multiplizität des Grundzustands und verwendeter Basissatz sind in Tab. 3.4.1 zusammengefasst.

Tab. 3.4.1 Kobaltcluster und die Strukturen und Multiplizitäten ihres Grundzustands in Abhängigkeit des Basissatzes. Das verwendete Funktional ist für alle Cluster BLYP.

Cluster	Multiplizität	Struktur	Basis
Co ⁻	Triplett	-	6-311+G*
Co ⁻	Triplett	-	CRENBL
Co ₂ ⁻	Sextett	linear	6-311+G*
Co ₂ ⁻	Sextett	linear	CRENBL
Co ₃ ⁻	Nonett	triangular	6-311+G*
Co ₃ ⁻	Septett	linear	CRENBL

Die bessere Beschreibung der Kobaltcluster durch CRENBL lässt sich bei vergleichender Betrachtung der Basen erklären. Von Bedeutung sind vor allem zwei Dinge: Erstens das Vorhandensein hinreichend diffuser Funktionen zur Beschreibung der Anionen und zweitens die Möglichkeit, die Orbitale zu den Bindungen passend zu polarisieren. Für Letzteres sind in diesem Fall insbesondere *d*-Funktionen von Bedeutung. Zunächst seien die beiden Basissätze allgemein betrachtet. 6-311+G* hat die Kontraktion (15s13p6d1f) → [10s9p4d1f], während CRENBL eine unkontrahierte Basis ist, d.h. sie kontrahiert zu (7s6p6d) → [7s6p6d]. Darüber hinaus wird das ECP von CRENBL durch 10 Gaussfunktionen abgebildet, die maximal *d*-Funktionen sind. Zur Charakterisierung diffuser Funktionen sollen solche Basisfunktionen betrachtet werden, deren Exponentialfaktor α gemäß der Gleichung

$$\phi(x) = P_n(x - x_0)e^{-\frac{1}{2}\alpha(x-x_0)^2} \quad (3.4-1)$$

einen im Rahmen der jeweiligen Basis kleinen Wert aufweist. Das bedeutet, dass dieses Orbital zur Beschreibung der Valenzelektronen des neutralen Atoms nur einen

vernachlässigbaren Beitrag leistet. P_n ist ein Polynom vom Grad n und für diese Betrachtung nicht relevant. Die Funktionen niedriger Exponentialfaktoren sind in Tab. 3.4.2 einander gegenübergestellt.

Tab. 3.4.2 Niedrige Exponentialfaktoren α in den Basissätzen 6-311+G* und CRENBL.

6-311+G*	CRENBL
<i>s</i> -Funktionen	
0.846713	0.846700
0.122266	0.122300
0.044172	0.044170
0.013252	
<i>p</i> -Funktionen	
0.624660	0.624700
0.211962	
0.141308	
0.065103	
0.043402	
<i>d</i> -Funktionen	
0.449965	0.450000
0.121900	0.121900

Es fällt auf, dass für CRENBL bei den niedrigen Exponentialfaktoren eine eher schlechtere Beschreibung der elektronischen Struktur als bei 6-311+G* zu erwarten ist. Darin kann also nicht der Grund für die bessere Beschreibung der elektronischen Struktur durch CRENBL liegen. Als nächstes soll die Polarisierung der Valenzorbitale betrachtet werden, insbesondere im Hinblick auf die vierte Schale. Gemäß Lit. 86 ist die Elektronenkonfiguration im neutralen Dimer $3d^{7.82}4s^{1.18}$. Es ist also insbesondere wichtig, die *s*- und *d*-Funktionen richtig zu beschreiben. Hierzu ist vor allem eine gute Anpassung der *d*-Funktionen essentiell. 6-311+G* kontrahiert (6d) \rightarrow [4d], während CRENBL alle sechs *d*-Funktionen unkontrahiert lässt. Die Faktoren α der *d*-Funktionen sind in beiden Basen fast identisch, so dass die äußeren drei Funktionen nicht den Unterschied verursachen können. Der niedrigste Exponentialfaktor der Kontraktion in 6-311+G* hat jedoch nur einen Wert von 4.244 und ist somit sowohl zur Polarisierung der *s*- und *p*-Funktionen geeignet als auch zu einer allgemein besseren Anpassung der *d*-Funktionen. Da der zugehörige Gewichtungskoeffizient C aber nur bei CRENBL frei optimiert werden kann, ist kann diese leichte Änderung der Basis bereits zu dem hier diskutierten Ergebnis zu führen. Außerdem besitzt CRENBL – im Gegensatz zu 6-311+G* – noch ein ECP, welches relativistische Effekte der Kernabschirmung durch die inneren Elektronen simuliert, so dass auch hierdurch ein Beitrag zur besseren Beschreibung des Systems zu erwarten ist.

Bei den im AK Gerhards durchgeführten Experimenten wurden die Komplexe der Kobaltcluster mit den Alkoholen Methanol, Ethanol und Propanol spektroskopisch untersucht. Die zugehörigen quantenchemischen Rechnungen wurden im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt. Die Parameter der Rechnungen wurden bereits zuvor in diesem

Kapitel vorgestellt. Um die Zahl der Freiheitsgrade sinnvoll einzuschränken, wurden nur Komplexe mit Methanol berechnet. Da sich die Frequenzen der OH-Streckschwingung, die in den Messungen als Sonde diente, mit Verlängerung des aliphatischen Rests systematisch verschiebt (siehe Lit. IV) und keine signifikanten Unterschiede der Struktur motive auftreten, ist Methanol als Modell gut geeignet. Die betrachteten Strukturen finden sich in den Abbildungen 3.4.1, 3.4.2 und 3.4.3.

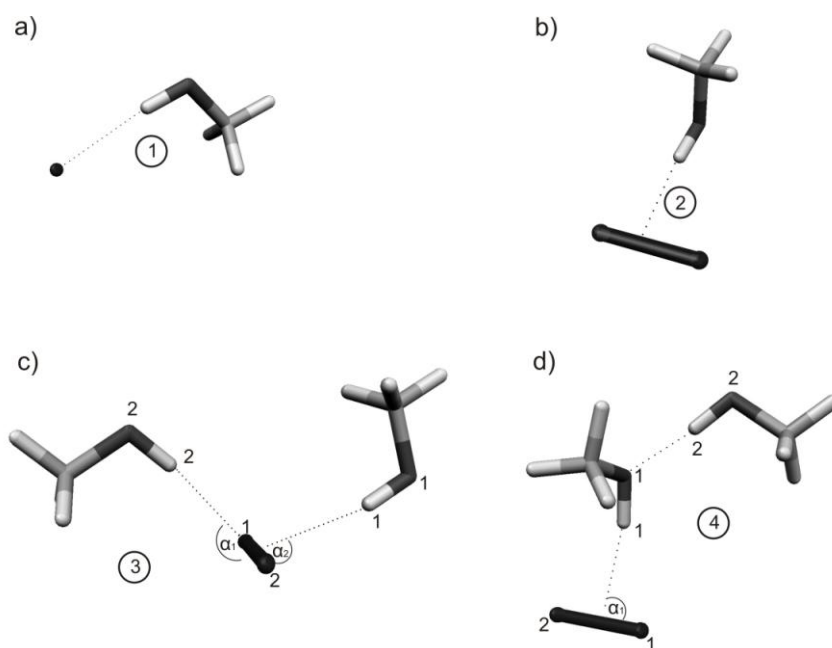


Abb. 3.4.1 Strukturen der Komplexe mit einem oder zwei Kobaltatomen sowie mit einem oder zwei Liganden.

Struktur 1 (siehe Abb. 3.4.1) hat eine Bindungsenergie vom Liganden zum Metallkern von -3749 cm^{-1} , wenn das Metallzentrum mit 6-311+G* berechnet wird und von -4249 cm^{-1} , wenn das Metall mit CRENBL berechnet wird. Der Ligand ist in beiden Fällen durch die Basis 6-311G** beschrieben. Die berechnete OH-Streckschwingungsfrequenz ist in beiden Fällen zu niedrig berechnet. Die gemessene Frequenz liegt bei 3211 cm^{-1} , während die berechnete bei 3044 cm^{-1} (6-311+G*) bzw. 3065 cm^{-1} (CRENBL) liegt. Es ist sehr ungewöhnlich, dass bei dieser Methode eine zu niedrige Frequenz berechnet wird. Der Grund hierfür konnte nicht herausgefunden werden, liegt aber wahrscheinlich in der Tatsache begründet, dass vor allem in diesem Komplex disperse Wechselwirkungen stark dominieren und dadurch DFT keine gute Beschreibung der Bindung liefert. Dadurch wird die Wasserstoffbrücke zwischen Alkohol und Metallatom zu stark berechnet, was zu einer zu niedrigen Frequenz führt.

Struktur 2 wurde bereits in Lit. 85 ausführlich diskutiert. Die experimentell ermittelten IR-Spektren im OH-Streckschwingungsbereich stimmen hierbei exzellent mit den theoretischen Vorhersagen überein.

Die Strukturen 3 und 4 stellen zwei Möglichkeiten dar, die beiden Alkohole anzuordnen. Diese sind entweder einzeln an das Metallzentrum gebunden (Struktur 3) oder als Dimer (Struktur 4). Welche Struktur bevorzugt wird, liegt im Wesentlichen an der Stärke der Wasserstoffbrücke zwischen den Liganden. Da sich in diesem Fall keine Unterschiede zwischen der Berechnung des Kobalts mit den beiden oben diskutierten Basissätzen ergeben, sollen hier kurz die Ergebnisse der Rechnungen mit der Basis 6-311+G* vorgestellt werden. Struktur 3 hat eine Bindungsenergie von -8587 cm^{-1} zwischen den beiden Liganden und dem Kobaltdimer, während Struktur 4 eine Bindungsenergie von -6655 cm^{-1} hat. Somit ist Struktur 3 um 1923 cm^{-1} stabiler. Auch die Frequenzen der OH-Streckschwingungen passen bei Struktur 3 besser zum Experiment. Eine kurze Zusammenfassung findet sich in Tab. 3.4.3.

Tab. 3.4.3 Bindungsenergien bei 0 K und ohne Entropiebeiträge, berechnete (ber.) und gemessene (gem.) OH-Streckschwingungsfrequenzen der Strukturen 1-4 (siehe Abb. 3.4.1). Zur Berechnung wurde das BLYP-Funktional mit den Basissätzen 6-311+G* (Co) und 6-311G** (H,C,O) verwendet.

Struktur	$\Delta E_{\text{bind}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$ (ber.)	$\tilde{\nu}_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$ (gem.)
1	-3749	3044	3211
2	-3296	3246	3240
3	-8587	3247 3262	3197 3237
4	-6655	3078 3376	3197 3237

Die Komplexe des Kobalt-Trimers mit zwei Methanolmolekülen sind in Abb. 3.4.2 dargestellt. Die Strukturen mit linearer bzw. schwach gewinkelter Anordnung der Kobaltatome (Strukturen 5-7) sind hierbei ausschließlich dem Septett-Zustand zuzuordnen und wurden mit Kobalt in der CRENBL-Basis berechnet (siehe die Diskussion der Basis in diesem Kapitel). Strukturen, Bindungsenergien und Frequenzen sind in Tab. 3.4.4 zusammengefasst.

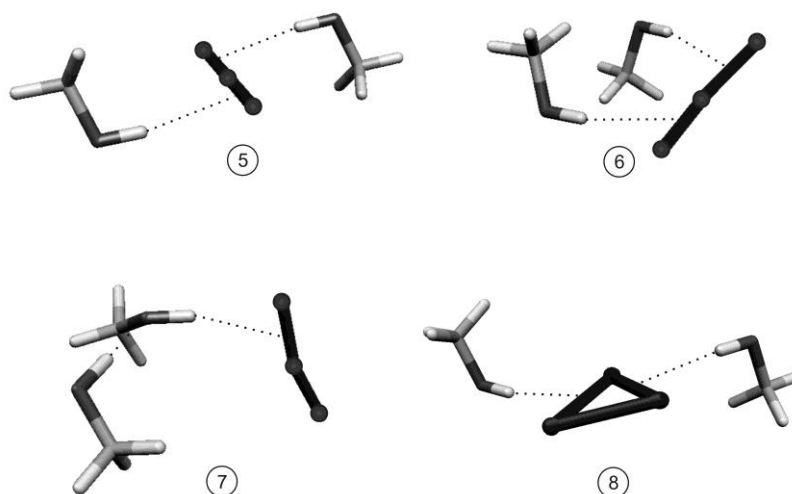


Abb. 3.4.2 Strukturen der Komplexe mit drei Kobaltatomen und zwei Liganden.

Tab. 3.4.4 Bindungsenergien bei 0 K und ohne Entropiebeiträge, berechnete (ber.) und gemessene (gem.) OH-Streckschwingungsfrequenzen der Strukturen 5-8 (siehe Abb. 3.4.2). Zur Berechnung wurde das BLYP-Funktional mit den Basissätzen CRENBL (Co) und 6-311G** (H,C,O) verwendet.

Struktur	$\Delta E_{\text{bind}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$ (ber.)	$\tilde{\nu}_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$ (gem.)
5	-5763	3312	3212
		3346	3263
6	-5212	3323	3212
		3348	3263
7	-6178	3036	3212
		3374	3263
8	-2212	3341	3212
		3345	3263

Gemäß den quantenchemischen Rechnungen müsste Struktur 7 am stabilsten sein, gefolgt von Struktur 5 (415 cm^{-1} instabiler) und Struktur 6 (965 cm^{-1} instabiler). Die geringere Stabilität von Struktur 6 gegenüber Struktur 5 lässt sich dadurch erklären, dass die beiden Liganden in Struktur 6 sterisch nicht optimal angeordnet sind. Struktur 7 kann sich durch die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Liganden stabilisieren. Die experimentellen Werte lassen Struktur 7 jedoch unwahrscheinlich erscheinen. Die OH-Streckschwingungsfrequenzen der Strukturen 5 und 6 passen deutlich besser zum Experiment, da sie eine Differenz von 34 cm^{-1} (Struktur 5) bzw. 25 cm^{-1} aufweisen, was zum experimentell beobachteten Wert von 51 cm^{-1} deutlich besser passt als die Differenz von 338 cm^{-1} bei Struktur 7. Somit bleibt die Frage, ob das Ergebnis der Rechnungen alle relevanten Größen beinhaltet. Sämtliche in dieser Dissertation vorgestellten quantenchemischen Rechnungen wurden für Moleküle bei einer Temperatur von 0 K und ohne Entropiebeiträge berechnet. Wenn es aber, wie in diesem Fall, nur um geringe Differenzen der Energien geht, kommt womöglich der Entropie eine entscheidende Rolle zu. Deshalb wurden für die Strukturen 5-8 Gibbs'sche freie Enthalpien mit dem im Rahmen dieser Dissertation entwickelten Programm GET_GIBBS berechnet, welches die Zustandssummen der Translationen, Rotationen und Schwingungen verwendet. Die Zustandssummen der Schwingungen wurden in der harmonischen Näherung berechnet. Ausgehend von den Zustandssummen Z werden dann die Entropiebeiträge berechnet als

$$S = k \left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_V + \ln Z \right] \quad (3.4-2)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie H lässt sich ebenfalls mit Hilfe der Zustandssummen berechnen. Damit kann nun die freie Enthalpie aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung berechnet werden:

$$G = H - TS \quad (3.4-3)$$

Die Formeln, insbesondere die Zustandssummen, nach denen die Entropien und Enthalpien berechnet werden, finden sich in Anhang B.

Die resultierenden freien Bindungsenthalpien zwischen den Liganden und dem Kobalt-Trimer sind in Tab. 3.4.5 zusammengefasst. Hierbei fällt auf, dass mit zunehmender Temperatur Struktur 5 bevorzugt wird, während Struktur 7 weniger stark entropisch stabilisiert wird. Bedenkt man, dass der Entropiebeitrag der Schwingungen in der harmonischen Näherung nur unzureichend beschrieben wird, insbesondere was den Entropiebeitrag der Methylrotationen betrifft, so kann vermutet werden, dass die experimentell beobachtete Struktur 5 im Rahmen der Rechnungen am stabilsten sein könnte.

Tab. 3.4.5 Temperaturabhängigkeit der freien Bindungsenthalpien der Strukturen 5-7.

Struktur	T / K	$\Delta G_{\text{bind}} / \text{cm}^{-1}$
5	50	-5298
6		-4353
7		-5446
8		-1807
5	100	-5918
6		-4808
7		-6059
8		-2446
5	150	-6090
6		-4787
7		-6201
8		-2630
5	200	-6296
6		-4793
7		-6371
8		-2850

Die Liganden verursachen in diesem Fall keinen Wechsel der Multiplizität. Die energetisch günstigste Nonett-Struktur ist triangular (Struktur 8, siehe Abb. 3.4.2) und ist bei 0 K 3966 cm^{-1} instabiler als Struktur 7. Auch ist bei Struktur 8 die Differenz der OH-Streckschwingungsfrequenzen so gering (4 cm^{-1}), dass experimentell vermutlich nur eine einzige Bande zu beobachten wäre. Durch den Vergleich quantenchemischer Rechnungen mit IR-Spektren kann somit der Gesamtspin des Systems ermittelt werden.

Als letzte Klasse von Komplexen wurden Verbindungen von Kobalt-Trimeren und drei Alkoholmolekülen untersucht (siehe Abb. 3.4.3). Hier werden die Kobaltatome ebenfalls mit der CRENBL-Basis versehen, während die Liganden weiterhin durch 6-311G** beschrieben werden. Wie bereits bei den Komplexen des Kobalt-Trimers mit zwei Methanolmolekülen ist auch hier die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke bei 0 K günstiger. Allerdings lässt sich das

gemessene Spektrum nur durch eine Struktur erklären, die keine Wasserstoffbrücken zwischen den Liganden ausbildet.

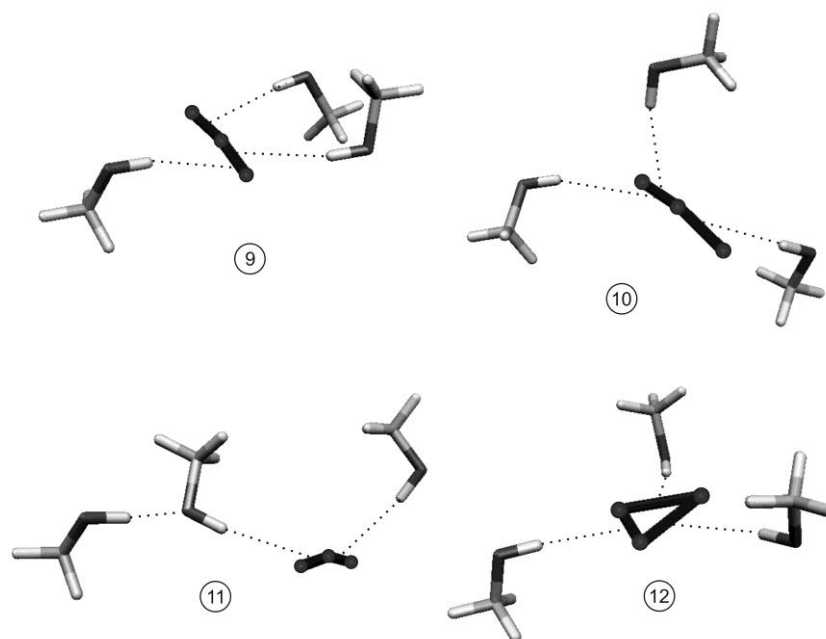


Abb. 3.4.3 Strukturen der Komplexe mit drei Kobaltatomen und zwei Liganden.

Die Strukturen 9-11 gehören der Septett-Mannigfaltigkeit an, Struktur 12 ist ein Nonett-Zustand. Stabilitäten und Frequenzen finden sich in den Tabellen 3.4.6 und 3.4.7.

Tab. 3.4.6 Bindungsenergien bei 0 K und ohne Entropiebeiträge, berechnete (ber.) und gemessene (gem.) OH-Streckschwingungs-frequenzen der Strukturen 9-12 (siehe Abb. 3.4.3). Zur Berechnung wurde das BLYP-Funktional mit den Basissätzen CRENBL (Co) und 6-311G** (H,C,O) verwendet.

Struktur	$\Delta E_{\text{bind}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$ (ber.)	$\tilde{\nu}_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$ (gem.)
9	-8908	3318	3176
		3334	3198
		3367	3243
10	-8186	3296	3176
		3347	3198
		3366	3243
11	-10781	3113	3176
		3303	3198
		3397	3243
12	-4007	3338	3176
		3356	3198
		3379	3243

Tab. 3.4.7 Temperaturabhängigkeit der freien Bindungsenthalpien der Strukturen 9-12.

Struktur	T / K	$\Delta G_{\text{bind}} / \text{cm}^{-1}$
9	50	-8114
10		-7879
11		-9478
12		-3724
9	100	-8669
10		-8697
11		-10869
12		-4501
9	150	-8772
10		-9085
11		-11178
12		-4848
9	200	-8920
10		-9527
11		-11529
12		-5251

Die beiden von den Frequenzen her in Frage kommenden Strukturen 9 und 10 sind in Lit. IV so zugeordnet worden, dass Struktur 9 die beobachtete Struktur ist. Die Gründe für diese Zuordnung waren die günstigere Energie aus den DFT-Rechnungen (bei 0 K) als auch die besser passenden Differenzen der OH-Streckschwingungsfrequenzen. Die experimentellen Werte zeigen eine niedrige Differenz zwischen den beiden niedrigsten OH-Streckschwingungen als zwischen der höchsten und der nächstniedrigeren OH-Streckschwingung. Bei Struktur 9 ist dies auch der Fall, bei Struktur 10 hingegen verhält es sich umgekehrt. Betrachtet man allerdings die Gibbs'schen freien Enthalpien (Tab. 3.4.7), so fällt auf, dass Struktur 9 bei niedrigeren Temperaturen stabiler ist, während Struktur 10 bei höheren Temperaturen stabiler ist. Struktur 10 ist entropisch bevorzugt. Für den allgemeinen Strukturtyp ist die Frage, ob nun Struktur 9 oder Struktur 10 beobachtet wird allerdings unerheblich, da es vor allem die Information relevant ist, ob sich die Liganden einzeln oder in Aggregaten an das Metallzentrum anlagern. Diese Problemstellung ist durch die Zuordnung der Frequenzen klar beantwortet: Die Liganden lagern sich einzeln an. Darüber hinaus ist auch hier die Zuordnung der Struktur zu einem Spinzustand des Metallkerns möglich. Durch die aufgenommenen IR-Spektren kann durch den Vergleich mit den quantenchemischen Rechnungen ein Nonett-Zustand ausgeschlossen werden, da bei diesem die Differenzen der OH-Streckschwingungsfrequenzen nicht zu den experimentellen Daten passen. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den theoretischen Studien von Sebetci.⁸⁶ Weitere Strukturen und Ergebnisse finden sich in Lit. IV.

Um eine bessere Beschreibung der Frequenzen und Entropien zu erhalten, müssen anharmonische Rechnungen durchgeführt werden. Der Effekt der Entropie auf die Stabilitäten ist jedoch bei steigenden Temperaturen ($> 100 \text{ K}$) zunehmend zu berücksichtigen.

3.5 Xanthon

Der Triplett-Zustand von Xanthon ist von Interesse, weil es sich dabei um ein Biomolekül handelt, welches nach elektronischer Anregung über ein *intersystem crossing* (ISC) in einen Triplett-Zustand übergeht. Die elektronische Anregung kann in den S_1 ($^1n\pi^*$)-Zustand oder in den S_2 ($^1\pi\pi^*$)-Zustand erfolgen. Das ISC erfolgt vor allem aus dem S_2 -Zustand.¹⁹⁷ Strukturelle Informationen über ein Molekül nach einem ISC wurden zuvor noch nie über die UV/IR-Methode gewonnen. Somit konnte in Lit. V erstmals gezeigt werden, dass es möglich ist, ein IR-Spektrum nach einem ISC mit der massen- und isomerenselektiven UV/IR-Doppelresonanzspektroskopie zu gewinnen.

Um eine theoretische Beschreibung sowohl der Triplett-Zustände als auch der Singulett-Zustände zu erhalten, ist es erforderlich, auch die Triplett-Zustände mit DFT zu berechnen. Unter Verwendung des Programms TURBOMOLE 5.9 mit dem GGA-Hybridfunktional B3LYP, der TZVP-Basis und dem *m4*-Integrationsgitter wurde der elektronische Grundzustand berechnet. Die angeregten Zustände wurden *via* TDDFT berechnet. Als Konvergenzkriterien der Geometrieoptimierungen wurden 10^{-8} a.u. für die Konvergenz der Energie und 10^{-5} a.u. für die Konvergenz des Gradienten festgelegt. Es wurde ohne Symmetrie gerechnet. Der elektronische Grundzustand (S_0) hat C_{2v} -Symmetrie. Die angeregten Singulett-Zustände S_1 ($n\pi^*$) und S_2 ($\pi\pi^*$) haben ebenfalls C_{2v} -Symmetrie. Alle drei Singulett-Zustände sind planar. Die Minima wurden durch harmonische Frequenzanalyse verifiziert. Die adiabatischen Anregungen sind gemäß Rechnungen bei 26837 cm^{-1} ($S_1 \leftarrow S_0$) und 29042 cm^{-1} ($S_2 \leftarrow S_0$) zu finden. Dies stimmt sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten von 26845 cm^{-1} ($S_1 \leftarrow S_0$) und 30300 cm^{-1} ($S_2 \leftarrow S_0$) überein.^V Der Übergang $S_2 \leftarrow S_0$ sollte nach den Rechnungen eine deutlich größere Oszillatorstärke vorweisen als der $S_1 \leftarrow S_0$ - Übergang, was experimentell bestätigt ist.^V

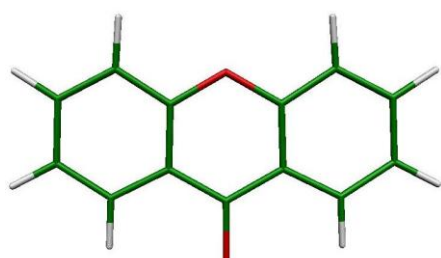


Abb. 3.5.1 Struktur von Xanthon

Die Berechnung des ersten Triplett-Zustands (T_1) war über TDDFT nicht möglich. Daher wurde das System mit einer Triplett-Besetzung der Startorbitale definiert und im resultierenden Triplett-Grundzustand vollständig optimiert. Der Triplett-Grundzustand ist der T_1 -Zustand. Es wurde ohne Symmetrie gerechnet. Das Minimum ist planar und hat C_{2v} -Symmetrie. Nach der Geometrieoptimierung fand sich in der Frequenzanalyse eine virtuelle

Frequenz, d.h. die Hesse-Matrix war nicht positiv definit. Daher wurden die Konvergenzkriterien um je eine Größenordnung verschärft, was ebenfalls zu keinem Erfolg führte. Erst eine Verdrillung der beiden Benzolringe um 10° gegeneinander (siehe Abb. 3.5.1 zur Struktur von Xanthon) und eine anschließende Optimierung mit den ursprünglichen Parametern führte zu einem Ergebnis ohne virtuelle Frequenzen. Die so erhaltene Geometrie ist planar, hat C_{2v} -Symmetrie und stimmt im Rahmen der Genauigkeit der Rechnungen mit der zuvor erhaltenen Geometrie überein. Möglicherweise passen die über den Weg der Verdrillung gewonnenen Orbitale besser zur Triplet-Struktur, was sich in der Hesse-Matrix widerspiegelt. Der T_1 -Zustand ist eine $\pi\pi^*$ -Anregung. Daher sollte dieser nach der Regel von El-Sayed¹⁹⁶ nicht aus dem S_2 erreichbar sein (Übergang ${}^3\pi\pi^* \leftarrow {}^1\pi\pi^*$). Es ist allerdings bekannt, dass zunächst ein Übergang ${}^3n\pi^* \leftarrow {}^1\pi\pi^*$ stattfindet, der dann durch interne Konversion in den niedrigsten Triplet-Zustand ultraschnell (\ll ns) relaxiert.¹⁹⁷ Die berechneten Schwingungsfrequenzen des T_1 -Zustands stimmen hervorragend mit dem Experiment überein, während der S_2 -Zustand keine Übereinstimmung zeigt.^v Es konnte somit durch das Zusammenwirken von Theorie und Experiment gezeigt werden, dass es möglich ist, einen Triplet-Zustand *via* UV/IR-Doppelresonanzspektroskopie zu detektieren, obwohl dieser Zustand nicht direkt durch UV-Anregungen zugänglich ist.

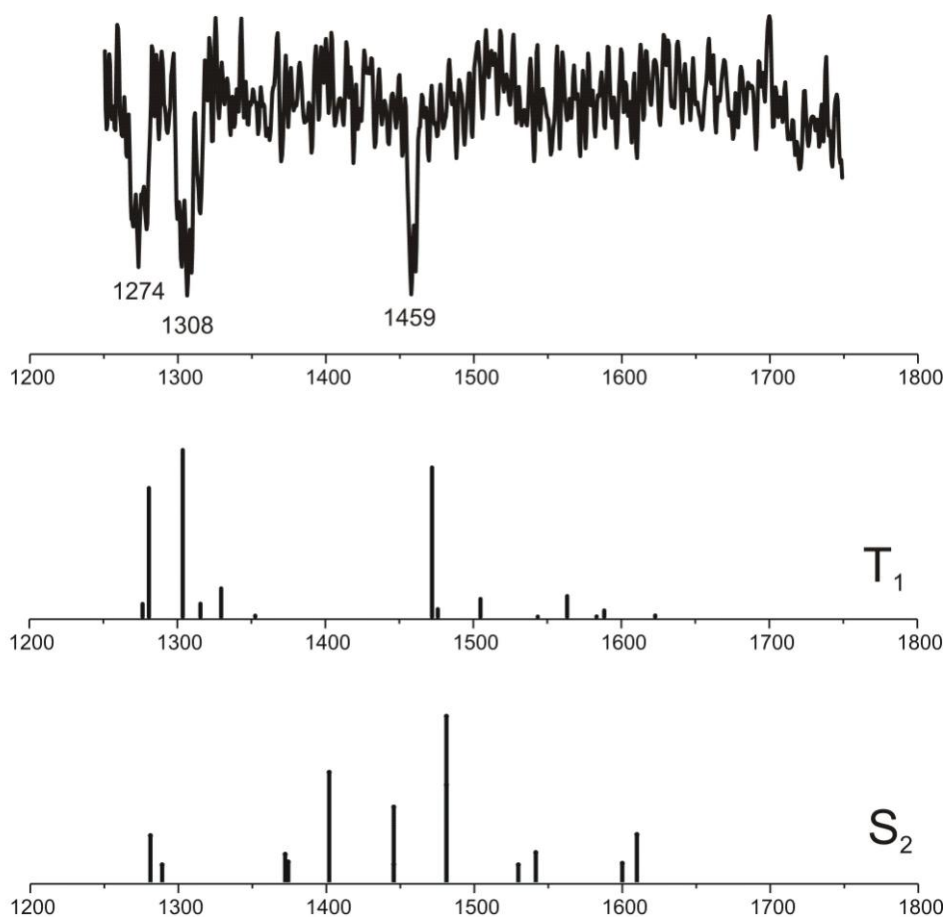


Abb. 3.5.2 Berechnete und gemessene IR-Spektren von Xanthon. Es ist sehr gut zu erkennen, dass das gemessene Spektrum nur mit dem T_1 -Zustand übereinstimmt.

3.6 β -Faltblatt-Modellpeptid

Als kleinerer Teilaspekt dieser Dissertation wurde an einem Peptidmodellsystem eine Strukturanalyse durchgeführt. Sekundärstrukturen haben großen Anteil an der Funktionalität von Peptiden. Sie bestimmen die Faltung der Proteine, sorgen für mechanische Stabilität und ermöglichen orientierte, spezifische reaktive Zentren der enzymatischen Katalyse. Um die treibenden Kräfte zur Ausbildung von Sekundärstrukturen zu studieren, eignen sich struktursensitive Untersuchungen an Modellsystemen in der Gasphase. Hierzu zählt die massen- und isomere selektive IR/UV-Doppelresonanzspektroskopie. Aufgrund der Größe des Konformerensraums und der oft geringen energetischen Unterschiede ist eine genaue Zuordnung der IR-Spektren zu einem Konformer nur durch Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen möglich.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die energetisch stabilsten, aus Kraftfeldrechnungen erhaltenen, Strukturen des β -Faltblatt-Modellpeptids (Ac-Val-Tyr(Me)-NHMe)₂ mit dem Programm GAUSSIAN03 auf HF/3-21G*-Niveau optimiert. Rechnungen zu Peptiden mit HF/3-31G* zeichnen sich durch eine gute Fehlerkompensation bezüglich Dipolmomenten und Frequenzen aus und ermöglichen es, auf eine Vielzahl von Vergleichsrechnungen zuzugreifen. Die auf dem Hartree-Fock-Niveau stabilsten Strukturen wurden anschließend mit dem Programm TURBOMOLE 5.7.1 auf DFT-Niveau berechnet. Hierzu wurde das B3LYP-Funktional in der cc-pVDZ-Basis verwendet. Das Gitter wurde auf m^3 festgelegt und die Konvergenzkriterien der Geometrieoptimierung lagen bei 10^{-7} a.u. für die Energie und 10^{-4} a.u. für den Gradienten. Durch Vergleich der gemessenen IR-Spektren mit den IR-Spektren der berechneten Strukturen konnte eindeutig eine antiparallele β -Faltblatt-Struktur zugeordnet werden. Eine detaillierte Beschreibung der Resultate findet sich in Lit. VI.

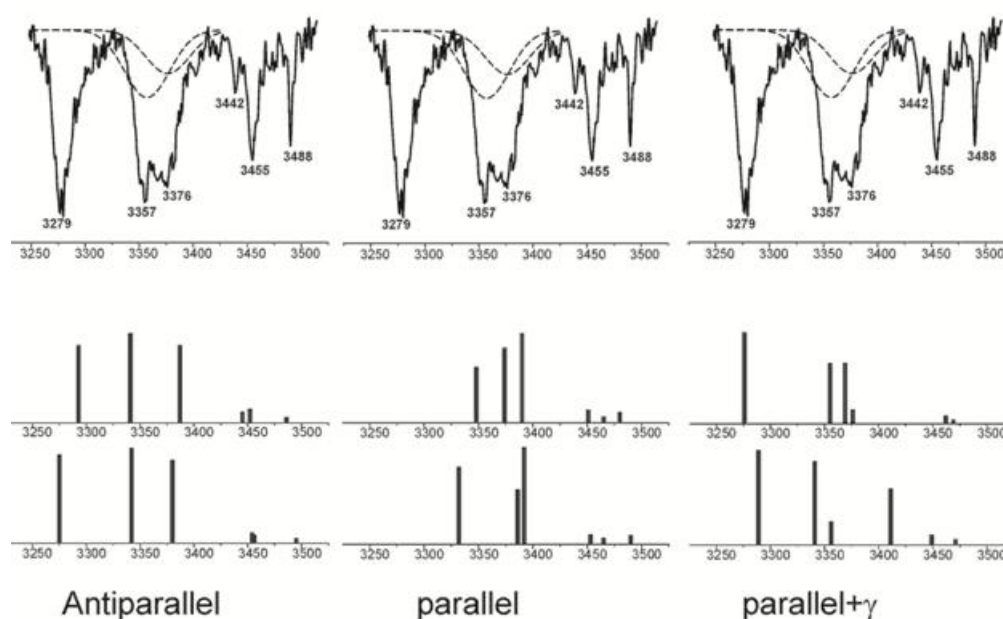


Abb. 3.6.1 Vergleich des gemessenen mit den berechneten Spektren. Die oberen Strichspektren sind mit B3LYP/cc-pVDZ berechnet, die unteren mit HF/3-21G*.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurden quantenchemische Studien zu wasserstoffbrücken- gebundenen Systemen im elektronischen Grundzustand und in elektronisch angeregten Zuständen durchgeführt. Die beiden Schwerpunkte lagen zum einen auf der exakten Berechnung mehrdimensionaler, gekoppelter Schwingungseigenwerte im elektronischen Grund- und ersten elektronisch angeregten Zustand von 3-Hydroxyflavon (3-HF) und zum anderen auf der Berechnung der elektronischen und geometrischen Strukturen kleiner (1-3 atomiger) Kobaltanionencluster und ihren Komplexen mit bis zu drei Methanolmolekülen. Darüber hinaus wurden Rechnungen zu elektronisch angeregten Zuständen (S_1 , S_2 und T_1) von Xanthon und Rechnungen zu Strukturen des Dipeptidmodellsystems (Ac-Val-Tyr(Me)-NHMe)₂ im elektronischen Grundzustand durchgeführt.

Im ersten Schwerpunkt wurde zunächst, aufbauend auf den Resultaten der Diplomarbeit⁶⁷, die zweidimensionale Hyperfläche der Wasserstoffdislokation von 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) im ersten elektronisch angeregten $^1\pi\pi^*$ -Zustand (S_1) mittels CASPT2/cc-pVDZ berechnet. Aus dieser Hyperfläche konnte die Wasserstoffdislokation bestätigt werden, d.h. es findet weder ein Protonen- (ESIPT) noch ein Wasserstofftransfer (ESIHT) nach elektronischer Anregung statt. Durch Transformation dieser Potenzialhyperfläche (PES) in kartesische Koordinaten konnte außerdem das zweidimensionale, gekoppelte Schwingungseigenwertproblem exakt gelöst werden. Bereits der harmonische Wert von 2311 cm^{-1} deutet auf eine sehr starke Wasserstoffbrücke hin. Die aus der Lösung des zweidimensionalen, gekoppelten Eigenwertproblems erhaltene Schwingungsfrequenz von nur 1403 cm^{-1} ist sogar um weitere 908 cm^{-1} gegenüber der harmonischen Rechnung rotverschoben. Dieser Effekt zeigt den Einfluss der Schwingungskopplung auf stark gekoppelte Systeme. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass TDDFT bei aromatischen Systemen, die keinen *charge-transfer*-Zustand aufweisen, zu Hyperflächen führt, die mit denen auf CASPT2-Niveau qualitativ gleichwertig sind.

Für das Monomer von 3-HF wurden quantenchemische Rechnungen zum elektronischen Grundzustand und zum ersten elektronisch angeregten $^1\pi\pi^*$ -Zustand (S_1) durchgeführt. Die stabilsten Isomere und ihre Schwingungsspektren wurden in der harmonischen Näherung bestimmt. Hierbei wurde für den Grundzustand DFT und für den elektronisch angeregten Zustand TDDFT verwendet. Als Funktional wurde B3LYP verwendet und als Basis TZVP. Die harmonische Frequenz musste stark skaliert werden, um mit dem Experiment übereinzustimmen. Da es sich um eine stark anharmonische Protonentransferkoordinate handelt, ist eine harmonische Beschreibung der OH-Streckschwingungen nicht sinnvoll. Daher wurden anharmonische Rechnungen in einer, zwei und drei Dimensionen durchgeführt. Bereits die eindimensionale Rechnung entlang der Protonentransferkoordinate (Pfad der minimalen Energie) lässt sowohl im S_0 -Zustand als auch im S_1 -Zustand nur die Schlussfolgerung zu, dass experimentell ein Oberton beobachtet wurde. Allerdings wurde die experimentell beobachtete Blauverschiebung durch diese Rechnung nicht wiedergegeben, sondern eine Rotverschiebung erwartet. Das zweidimensionale Modell, in dem die

Koordinaten als Schnitt im dreidimensionalen Raum definiert sind, liefert eine Blauverschiebung. Die zweidimensionale Kopplung in der potenziellen Energie der Schwingungsschrödingergleichung ist prinzipiell richtig beschrieben, d.h. es wurden zweidimensionale Energieflächen minimaler Energie als Potenzialhyperflächen für den Protonentransfer im elektronischen Grund- und angeregten Zustand verwendet. Im dreidimensionalen Modell gelang es, kartesische Koordinaten zur Beschreibung der Bewegung des Protons zu definieren und den Hamiltonoperator zu definieren. Die Potenzialhyperflächen wurden mit B3LYP/TZVP im Grundzustand (DFT) und im S_1 -Zustand (TDDFT) mittels eingeschränkter Geometrieoptimierungen berechnet. Die Lösungen der beiden dreidimensionalen, gekoppelten Schwingungseigenwertprobleme bestätigte die durch die aufgrund der ein- und zweidimensionalen Rechnungen aufgestellte Hypothese, dass experimentell Obertöne beobachtet werden. Dies zeigt, dass es insbesondere bei aktiven Protonentransferkoordinaten nicht genügt, die Skalierungsfaktoren der harmonischen Rechnungen anzupassen. Es ist zum Verständnis der gemessenen Spektren vielmehr notwendig, anharmonische Rechnungen durchzuführen. Die so erhaltene Systematik ist generell auf Systeme mit einem intramolekularen Protonen- oder Wasserstofftransfer oder einer Wasserstoffdislokation anwendbar.

Für die Aggregate von 3-HF mit Wasser wurden die IR-Spektren in der harmonischen Näherung mit B3LYP/TZVP bestimmt. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass das System 3-HF(H_2O)₂ im elektronisch angeregten Zustand (${}^1\pi\pi^* = S_1$) ein Modellsystem für einen Protonenleiter ist. Dieses Ergebnis wurde experimentell erstmals mit IR-Spektroskopie im Molekularstrahl analysiert und bei Verwendung von Überschussenergie konnte ein ESIPT induziert werden.^{III} Dieser Nachweis des ESIPT-Protonenleiters wäre ohne die theoretischen Vorhersagen der zugehörigen Schwingungsspektren nicht möglich gewesen. Zur exakten Berechnung der OH-Streckschwingungen entlang des Protonenleiters sind mehrdimensionale, gekoppelte anharmonische Schwingungsanalysen notwendig, welche im AK Gerhards durchgeführt werden sollen.

Der zweite Schwerpunkt war die Berechnung der geometrischen und elektronischen Struktur kleiner Kobaltkomplexe. Hier konnte gezeigt werden, dass durch das Zusammenspiel von Theorie und Experiment die Spinzustände und Strukturen ermittelt werden können. Außerdem wurde durch thermodynamische Rechnungen gezeigt, dass bei zunehmender Temperatur (> 100 K) die Entropie zwingend zu berücksichtigen ist. Die erhaltenen Multiplizitäten und Strukturen stimmen mit den aus der Literatur bekannten⁸⁶ reinen Kobaltanionenclustern überein. Das bedeutet, dass durch die Anlagerung von alkoholischen Liganden kein Wechsel der Multiplizität induziert wird. Die Detektion mit der IR-Spektroskopie gelingt, weil die Schwingungsspektren der Liganden von der Multiplizität des metallischen Komplexkerns abhängen. Es werden im Rahmen des SFB/TRR88 „Kooperative Effekte in homo- und heterometallischen Komplexen“ Untersuchungen an Nickel-anionenkomplexen durchgeführt, die möglicherweise einen Wechsel der Multiplizität des Metallkerns nach Ligandenanlagerung verursachen. Die theoretischen Grundlagen zur experimentellen Bestimmung der Multiplizität und Struktur *via* IR-Spektroskopie wurden mit

dieser Dissertation gelegt, indem gezeigt wurde, dass die IR-Spektren signifikant von der Multiplizität des Komplexes abhängen können.

Bei den weiteren im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Arbeiten sticht noch die Berechnung der ersten $^1\pi\pi^*$ (S_2)- und $^1n\pi^*$ -Zustände sowie des ersten $^3\pi\pi^*$ (T_1)-Zustandes von Xanthon hervor. Diese Arbeiten unterstützten den erstmaligen experimentellen Nachweis, dass ein IR-Spektrum nach einem ISC mittels UV/IR-Doppelresonanzspektroskopie möglich ist. Außerdem wurde der experimentelle Nachweis einer antiparallelen β -Faltblattstruktur eines Peptidmodellsystems durch quantenchemische Rechnungen auf DFT-Niveau unterstützt. Mit der theoretischen Methodik können weitere Peptidmodellsysteme berechnet werden und durch Vergleich mit experimentellen Daten neue Erkenntnisse über die fundamentalen Mechanismen der Proteinfaltung liefern. Ausgehend von den Arbeiten zum Xanthon können weitere Untersuchungen zu Molekülen nach einem ISC durchgeführt werden.

Literaturverzeichnis

1. S. Ameer-Beg, S. M. Ormson, R. G. Brown, P. Matousek, M. Towrie, E. T. J. Nibbering, P. Foggi, and F. V. R. Neuwahl, *J. Phys. Chem. A* **105** (15), 3709–3718 (2001).
2. A. N. Bader, F. Ariese, and C. Gooijer, *J. Phys. Chem. A* **106** (12), 2844–2849 (2002).
3. G. A. Brucker and D. F. Kelley, *J. Phys. Chem.* **91** (11), 2856–2861 (1987).
4. G. A. Brucker and D. F. Kelley, *J. Phys. Chem.* **92** (13), 3805–3809 (1988).
5. G. A. Brucker, D. F. Kelley, and T. C. Swinney, *J. Phys. Chem* **95** (8), 3190–3195 (1991).
6. R. Casadesús, O. Vendrell, M. Moreno, J. M. Lluch, and K. Morokuma, *Chem. Phys.* **325** (2-3), 243–250 (2006).
7. J. Catalán, J. C. Del Valle, C. Díaz, J. Palomar, J. L. G. de Paz, and M. Kasha, *Int. J. Quantum Chem.* **72** (4), 421–438 (1999).
8. J. C. Del Valle, *J. Chem. Phys.* **124** (10), 104506 (2006).
9. B. Dick, *J. Phys. Chem.* **94** (15), 5752–5756 (1990).
10. B. Dick and N. P. Ernsting, *J. Phys. Chem.* **91** (16), 4261–4265 (1987).
11. N. P. Ernsting and B. Dick, *Chem. Phys.* **136** (2), 181–186 (1989).
12. E. Falkovskaia, V. G. Pivovarenko, and J. Carlos del Valle, *J. Phys. Chem. A* **107** (18), 3316–3325 (2003).
13. M. Itoh, *Pure Appl. Chem.* **65** (8), 1629–1634 (1993).
14. M. Itoh, Y. Fujiwara, M. Sumitani, and K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.* **90** (22), 5672–5678 (1986).
15. M. Itoh and H. Kurokawa, *Chem. Phys. Lett.* **91** (6), 487–490 (1982).
16. M. Itoh, K. Tokumura, Y. Tanimoto, Y. Okada, H. Takeuchi, K. Obi, and I. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (15), 4146–4150 (1982).
17. D. McMorrow, T. P. Dzugan, and T. J. Aartsma, *Chem. Phys. Lett.* **103** (6), 492–496 (1984).
18. M. Meyer, *Int. J. Quantum Chem.* **76** (6), 724–732 (2000).
19. A. Mühlpfordt, T. Bultmann, N. P. Ernsting, and B. Dick, *Chem. Phys.* **181** (3), 447–460 (1994).
20. S. M. Ormson, D. LeGourrierec, R. G. Brown, and P. Foggi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (20), 2133–2134 (1995).
21. A. Peluso, C. Adamo, and G. Re, *J. Math. Chem.* **10** (1), 249–274 (1992).
22. L. L. Premvardhan and L. A. Peteanu, *J. Phys. Chem. A* **103** (37), 7506–7514 (1999).
23. B. J. Schwartz, L. A. Peteanu, and C. B. Harris, *J. Phys. Chem.* **96** (9), 3591–3598 (1992).
24. P. K. Sengupta and M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.* **68** (2-3), 382–385 (1979).
25. A. J. G. Strandjord, S. H. Courtney, D. M. Friedrich, and P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **87** (7), 1125–1133 (1983).
26. T. C. Swinney and D. F. Kelley, *J. Phys. Chem.* **95** (25), 10369–10373 (1991).
27. G. J. Woolfe and P. J. Thistlethwaite, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (23), 6916–6923 (1981).
28. J. M. Dawes and S. C. Wallace, *Chem. Phys. Lett.* **208** (3-4), 335–340 (1993).
29. R. Lehnig, D. Pentlehner, A. Vdovin, B. Dick, and A. Slenczka, *J. Chem. Phys.* **131** (19), 194307 (2009).
30. E. Abd El-Hakam, A. El-Nasr, A. Fujii, T. Ebata, and N. Mikami, *Chem. Phys. Lett.* **376** (5-6), 788–793 (2003).
31. A. J. A. Aquino, H. Lischka, and C. Hättig, *J. Phys. Chem. A* **109** (14), 3201–3208 (2005).
32. P. B. Bisht, H. Petek, K. Yoshihara, and U. Nagashima, *J. Chem. Phys.* **103** (13), 5290–5307 (1995).

33. V. Karbach and Knochenmuss Richard, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **12** (14), 968–974 (1998).
34. Q. Lin and R. Knochenmuss, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15** (16), 1422–1426 (2001).
35. A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Chem. Phys.* **232** (3), 257–265 (1998).
36. A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (29), 3410 (2006).
37. A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (13), 3065–3072 (1999).
38. A. L. Sobolewski and W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **108** (49), 10917–10922 (2004).
39. A. Weller, “Fast reactions of excited molecules,” *Prog. React. Kinet.* **1**, 187–188 (1961).
40. A. Weller, *Z. Elektrochem.* **60** (9-10), 1144–1147 (1956).
41. A. Weller, *Naturwissenschaften* **42** (7), 175–176 (1955).
42. T. Yahagi, A. Fujii, T. Ebata, and N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **105** (47), 10673–10680 (2001).
43. M. Gerhards, M. Schiwiek, C. Unterberg, and K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.* **297** (5-6), 515–522 (1998).
44. C. A. Southern, D. H. Levy, G. M. Florio, A. Longarte, and T. S. Zwier, *J. Phys. Chem. A* **107** (20), 4032–4040 (2003).
45. T. Walther, H. Bitto, T. K. Minton, and J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **231** (1), 64–69 (1994).
46. T. Watanabe, T. Ebata, S. Tanabe, and N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **105** (2), 408–419 (1996).
47. P. Hobza and Z. Havlas, *Theor. Chem. Acc.* **108** (6), 325–334 (2002).
48. P. Hobza and Z. Havlas, *Chem. Rev.* **100** (11), 4253–4264 (2000).
49. J. Antikainen, R. Friesner, and C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **102** (3), 1270–1279 (1995).
50. S. Carter and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **113** (3), 987–993 (2000).
51. F. Gatti, C. Iung, C. Leforestier, and X. Chapuisat, *J. Chem. Phys.* **111** (16), 7236–7243 (1999).
52. Y. Qiu and Z. Bačić, *J. Chem. Phys.* **106** (6), 2158–2170 (1997).
53. Y. Qiu, J. Z. H. Zhang, and Z. Bačić, *J. Chem. Phys.* **108** (12), 4804–4816 (1998).
54. Q. Wu, D. H. Zhang, and J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **103** (7), 2548–2554 (1995).
55. D. H. Zhang, Q. Wu, J. Z. H. Zhang, M. von Dirke, and Z. Bačić, *J. Chem. Phys.* **102** (6), 2315–2325 (1995).
56. M. J. Bramley and T. Carrington, *J. Chem. Phys.* **99** (11), 8519–8541 (1993).
57. A. Viel and C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **112** (3), 1212–1220 (2000).
58. D. Xu, G. Li, D. Xie, and H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **365** (5-6), 480–486 (2002).
59. G. M. Chaban, J. O. Jung, and R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **111** (5), 1823–1829 (1999).
60. K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao, and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **113** (3), 1005–1017 (2000).
61. O. Vendrell, F. Gatti, D. Lauvergnat, and H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **127** (18), 184302 (2007).
62. O. Vendrell and H.-D. Meyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (32), 4692–4703 (2008).
63. K. Beckmann, M. Gerhards, E. Kleist, and H. Bettermann, *J. Chem. Phys.* **103** (8), 2974–2982 (1995).
64. M. Gerhards, M. Schmitt, K. Kleinermanns, and W. Stahl, *J. Chem. Phys.* **104** (3), 967–971 (1996).
65. A. Jansen and M. Gerhards, *J. Chem. Phys.* **115** (12), 5445–5453 (2001).
66. A. Jansen and M. Gerhards, *J. Chem. Phys.* **121** (3), 1271–1277 (2004).
67. A. Funk, *Ab initio Rechnungen zur Struktur und Reaktivität von Dihydroxybenzoesäure und ihren Clustern mit Wasser*, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität, 2005.
68. M. Boudard, *Adv. Catal.* **20**, 153–166 (1969).

69. A. Fielicke, G. Meijer, and G. von Helden, *Eur. Phys. J. D* **24** (1-3), 69–72 (2003).
70. M. Brümmer, C. Kaposta, G. Santambrogio, and K. R. Asmis, *J. Chem. Phys.* **119** (24), 12700 (2003).
71. A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, D. B. Pedersen, B. Simard, and D. M. Rayner, *J. Chem. Phys.* **124** (19), 194305 (2006).
72. G. Gregoire and M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **117** (5), 2120 (2002).
73. A. N. Gloess, H. Schneider, J. M. Weber, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **128** (11), 114312 (2008).
74. N. R. Walker, R. S. Walters, E. D. Pillai, and M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **119** (20), 10471 (2003).
75. A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, B. Simar, and D. M. Rayner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3906–3909 (2005).
76. S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, D. J. Harding, T. R. Walsh, P. Gruene, M. Haertelt, A. Fielicke, G. Meijer, and S. R. Mackenzie, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (5), 1448–1449 (2010).
77. E. D. Pillai, T. D. Jaeger, and M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (8), 2297–2307 (2007).
78. T. D. Jaeger, D. van Heijnsbergen, S. J. Klippenstein, G. von Helden, G. Meijer, and M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (35), 10981–10991 (2004).
79. M. Bustamante, I. Valencia, and M. Castro, *J. Phys. Chem. A*, 110408114340069 (2011).
80. I. Swart, F. M. F. de Groot, B. M. Weckhuysen, P. Gruene, G. Meijer, and A. Fielicke, *J. Phys. Chem. A* **112** (6), 1139–1149 (2008).
81. M. Zhou and L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **110** (5), 2414–2422 (1999).
82. H. Schneider, A. D. Boese, and J. M. Weber, *J. Chem. Phys.* **123** (8), 84307 (2005).
83. M. Zhou and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **102** (50), 10250–10257 (1998).
84. M. Gerhards, O. C. Thomas, J. M. Nilles, W.-J. Zheng, and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **116** (23), 10247–10252 (2002).
85. P. M. Bialach, M. Braun, A. Lüchow, and M. Gerhards, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (44), 10403 (2009).
86. A. Sebetci, *Chem. Phys.* **354** (1-3), 196–201 (2008).
87. Q. Ma, Z. Xie, J. Wang, Y. Liu, and Y. Li, *Phys. Lett. A* **358** (4), 289–296 (2006).
88. M. Pereiro, D. Baldomir, M. Iglesias, C. Rosales, and M. Castro, *Int. J. Quantum Chem.* **81** (6), 422–430 (2001).
89. S. Datta, M. Kabir, S. Ganguly, B. Sanyal, T. Saha-Dasgupta, and A. Mookerjee, *Phys. Rev. B* **76** (1), 14429 (2007).
90. M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389** (20), 457–484 (1927).
91. G. B. Baeskey, *Chem. Phys.* **61** (3), 385–404 (1981).
92. J. Čížek and J. Paldus, *J. Chem. Phys.* **47** (10), 3976–3985 (1967).
93. T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, *Molecular electronic-structure theory* (Wiley, Chichester, New York, 2000).
94. W. Kutzelnigg, *Einführung in die theoretische Chemie*, Kompaktausg. (Wiley-VCH, Weinheim, 2002).
95. R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.* **32** (2), 335–369 (1960).
96. M. M. Mestechkin and G. E. Whyman, *Int. J. Quantum Chem.* **8** (1), 45–60 (1974).
97. J. A. Pople and R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22** (3), 571–572 (1954).
98. P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **73** (2), 393–398 (1980).
99. A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry. Introduction to advanced electronic structure theory* (Dover Publications, Mineola, N.Y., 1996).
100. G. G. Hall, *Proc. Royal Soc. A* **205** (1083), 541–552 (1951).
101. C. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23** (2), 69–89 (1951).
102. R. J. Harrison and Zarrabian Sohrab, *Chem. Phys. Lett.* **158** (5), 393–398 (1989).

103. P. J. Knowles and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **111** (4-5), 315–321 (1984).
104. S. R. Langhoff and E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* **8** (1), 61–72 (1974).
105. B. Levy and G. Berthier, *Int. J. Quantum Chem.* **2** (2), 307–319 (1968).
106. B. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **15** (2), 153–159 (1972).
107. L. Yaffe and W. Goddard, *Phys. Rev. A* **13** (5), 1682–1691 (1976).
108. P. Å. Malmqvist, *Int. J. Quantum Chem.* **30** (4), 479–494 (1986).
109. B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48** (2), 157–173 (1980).
110. P. E. M. Siegbahn, J. Almlöf, A. Heiberg, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **74** (4), 2384–2396 (1981).
111. P. Hohenberg and Kohn. W., *Phys. Rev.* **136** (3B), B864 (1964).
112. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (4A), A1133 (1965).
113. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (6), 3098–3100 (1988).
114. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (2), 785–789 (1988).
115. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157** (3), 200–206 (1989).
116. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (7), 5648–5652 (1993).
117. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem* **98** (45), 11623–11627 (1994).
118. S. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (8), 1200–1211 (1980).
119. J. C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids. Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids* (McGraw-Hill, New York, 1963-74).
120. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, 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, V. Bakken, 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 03, Revision C.02 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004).
121. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A.1 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
122. E. A. Hylleraas, *Z. Physik* **65** (3-4), 209–225 (1930).

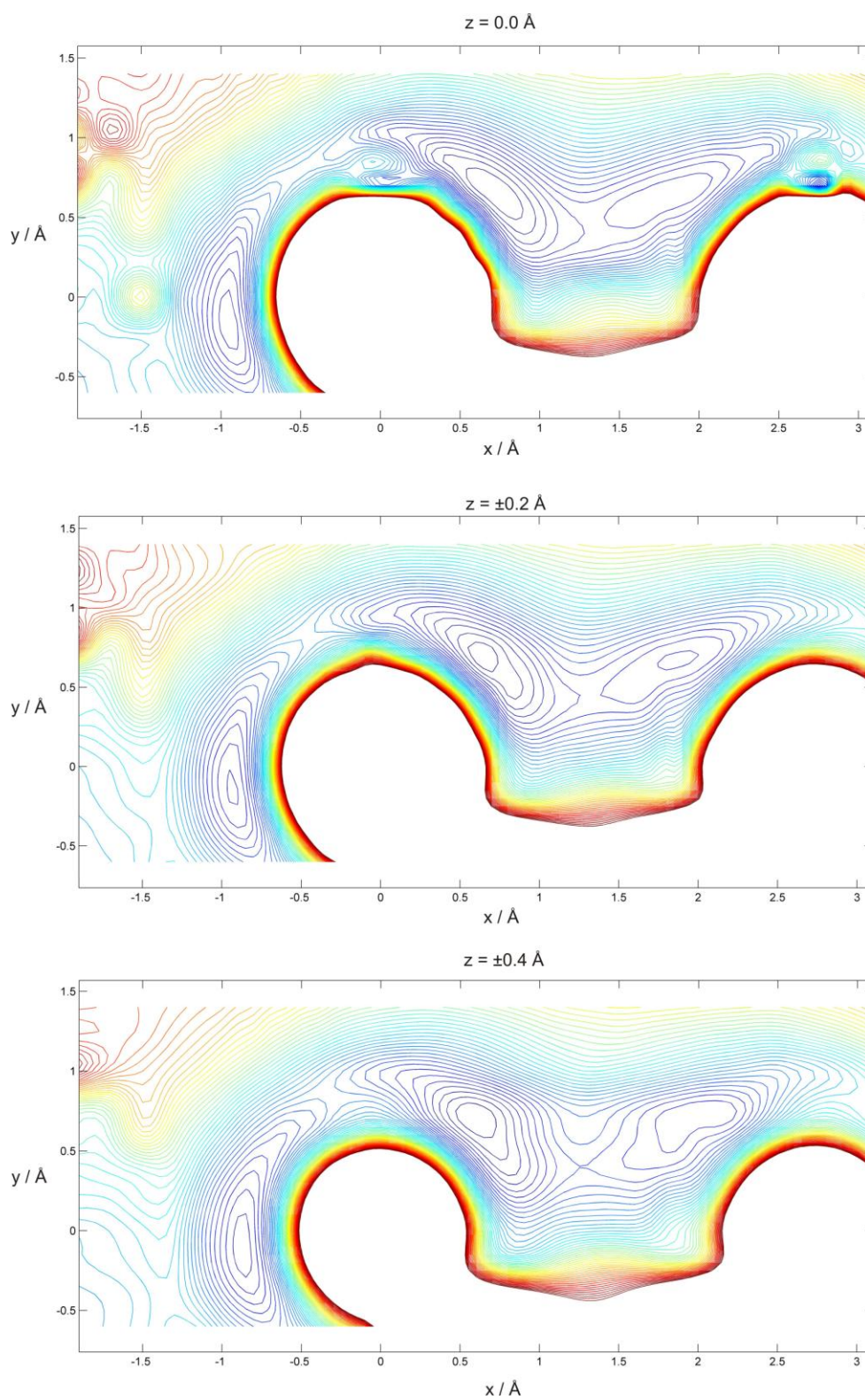
123. J. W. S. Rayleigh and R. B. Lindsay, *The theory of sound*, 2d ed. rev. and enl. (Dover, New York, 1945).
124. E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **385** (13), 437–490 (1926).
125. C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** (7), 618–622 (1934).
126. R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256** (4-5), 454–464 (1996).
127. F. Furche, *J. Chem. Phys.* **114** (14), 5982–5992 (2001).
128. F. Furche and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **117** (16), 7433–7447 (2002).
129. S. Hirata and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **314** (3-4), 291–299 (1999).
130. A. D. McLachlan and M. A. Ball, *Rev. Mod. Phys.* **36** (3), 844–855 (1964).
131. A. Zangwill and P. Soven, *Phys. Rev. A* **21** (5), 1561–1572 (1980).
132. F. Furche and D. Rappoport, “Double-hybrid density functionals with long-range dispersion corrections: higher accuracy and extended applicability,” in *Computational photochemistry*, edited by M. Olivucci (Elsevier, Amsterdam, Boston, 2005).
133. S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **259** (1-2), 128–137 (1996).
134. R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56** (4), 340–343 (1939).
135. H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Deuticke, Leipzig und Wien, 1937).
136. R. Fletcher, *Practical methods of optimization*, 2. ed., reprinted in paperback. (Wiley, Chichester, 2001).
137. C. G. Broyden, *IMA J. Appl. Math.* **6** (3), 222–231 (1970).
138. C. G. Broyden, *IMA J. Appl. Math.* **6** (1), 76–90 (1970).
139. R. Fletcher, *Comp. J.* **13** (3), 317–322 (1970).
140. D. Goldfarb, *Math. Comp.* **24** (109), 23 (1970).
141. D. F. Shanno, *Math. Comp.* **24** (111), 647 (1970).
142. P. Pulay and G. Fogarasi, *J. Chem. Phys.* **96** (4), 2856–2860 (1992).
143. J. Baker, *J. Comput. Chem.* **14** (9), 1085–1100 (1993).
144. C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **17** (1), 49–56 (1996).
145. E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular vibrations. The theory of infrared and Raman vibrational spectra*, Corrected republication. (Dover; Constable, New York, London, 1980, c1955).
146. X. Li and M. J. Frisch, *J. Chem. Theory Comput.* **2** (3), 835–839 (2006).
147. P. W. Atkins, C. A. Trapp, and M. Zillgitt, *Physikalische Chemie*, 4., vollst. überarb. (VCH, Weinheim [u.a.], 2006).
148. R. S. Berry, S. A. Rice, and J. Ross, *Physical chemistry*, 2. ed. (Oxford University Press, New York ;, Oxford, 2002).
149. G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure* (D. Van Nostrand, Toronto, New York, London, op. 1945).
150. G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 5., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
151. R. Jaquet, “Interpolation and Fitting of potential energy surfaces: Concepts, recipes and applications,” in *Potential energy surfaces. Proceedings of the Mariapfarr Workshop in Theoretical Chemistry (Lecture Notes in Chemistry)*, edited by A. F. Sax (Springer, Berlin, 1999).
152. J. M. Bowman, *Acc. Chem. Res.* **19** (7), 202–208 (1986).
153. R. B. Gerber and M. A. Ratner, “Self-Consistent-Field Methods for Vibrational Excitations in Polyatomic Systems,” in *Advances in Chem. Phys.*, vol. 70, edited by I. Prigogine and S. A. Rice (John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 1988).
154. M. A. Ratner and R. B. Gerber, *J. Phys. Chem* **90** (1), 20–30 (1986).
155. J. M. Bowman, K. Christoffel, and F. Tobin, *J. Phys. Chem* **83** (8), 905–912 (1979).
156. K. M. Christoffel and J. M. Bowman, *Chem. Phys. Lett.* **85** (2), 220–224 (1982).

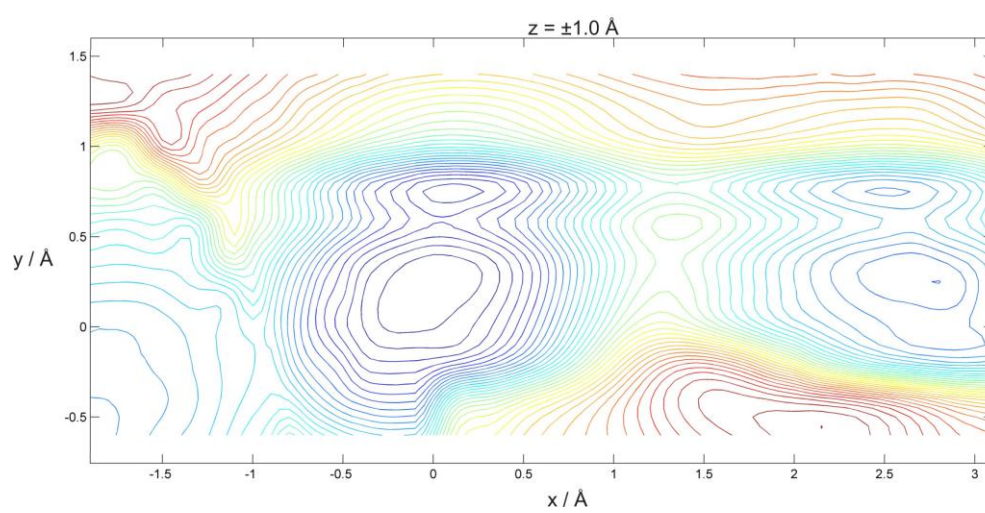
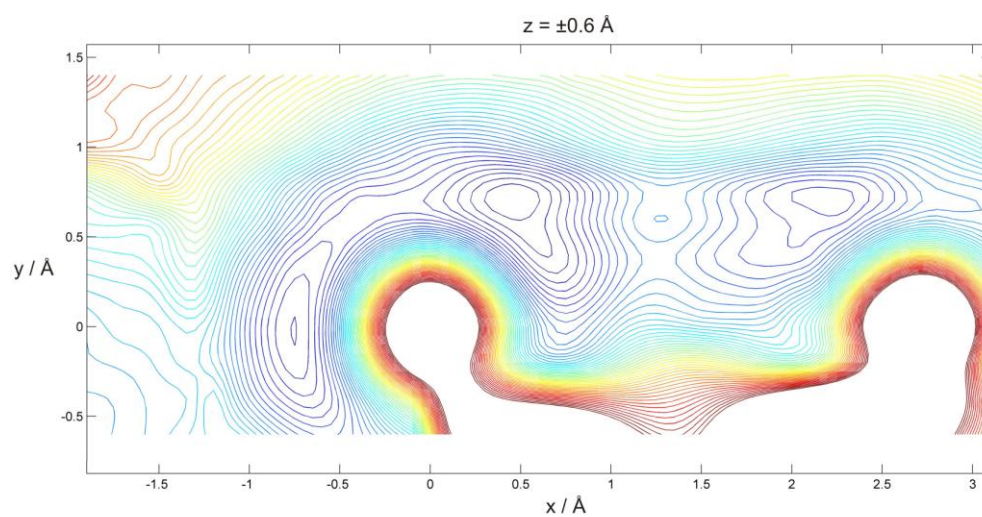
157. D. Bégué, N. Gohaud, C. Pouchan, P. Cassam-Chenaï, and J. Liévin, *J. Chem. Phys.* **127** (16), 164115 (2007).
158. S. Heislbetz and G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **132** (12), 124102 (2010).
159. M. Neff and G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **131** (12), 124129 (2009).
160. G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **127** (18), 184109 (2007).
161. Y. Scribano and D. M. Benoit, *Chem. Phys. Lett.* **458** (4-6), 384–387 (2008).
162. D. Begue, N. Gohaud, R. Brown, and C. Pouchan, *J. Math. Chem.* **40** (3), 197–211 (2006).
163. J. MacDonald, *Phys. Rev* **43** (10), 830–833 (1933).
164. W. Ritz, *J. Reine u. Angew. Math.* **135**, 1–61 (1909).
165. E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.* **17** (1), 87–94 (1975).
166. T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, and P. R. von Schleyer, *J. Comput. Chem.* **4** (3), 294–301 (1983).
167. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72** (1), 650–654 (1980).
168. K. Andersson, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94** (14), 5483–5488 (1990).
169. K. Andersson, P.-A. Malmqvist, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96** (2), 1218–1226 (1992).
170. K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, D. L. Cooper, T. Fleig, M. P. Fülscher, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P. Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, B. Schimmelpfennig, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, *MOLCAS Version 5* (Lund university, Sweden, 2000).
171. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90** (2), 1007–1020 (1989).
172. A. L. Sobolewski and W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **103** (23), 4494–4504 (1999).
173. A. Jansen, *Mehrdimensionale, anharmonische Schwingungsanalyse von wasserstoffbrückengebundenen Clustern*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, 2003.
174. K. A. Seefeld, C. Plützer, D. Löwenich, T. Häber, R. Linder, K. Kleinermanns, J. Tatchen, and C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (16), 3021–3026 (2005).
175. A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100** (8), 5829–5835 (1994).
176. R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Korn, and C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **162** (3), 165–169 (1989).
177. M. von Arnim and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **111** (20), 9183–8190 (1999).
178. R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256** (4-5), 454–464 (1996).
179. R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **264** (6), 573–578 (1997).
180. P. Deglmann and F. Furche, *J. Chem. Phys.* **117** (21), 9535–9538 (2002).
181. P. Deglmann, F. Furche, and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **362** (5-6), 511–518 (2002).
182. K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, and R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **97** (1-4), 119–124 (1997).
183. F. Furche and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **121** (24), 12772–12773 (2004).
184. F. Furche and D. Rappoport, “Density functional theory for excited states: equilibrium structure and electronic spectra,” in *Computational photochemistry*, edited by M. Olivucci (Elsevier, Amsterdam, Boston, 2005).
185. S. Grimme, F. Furche, and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **361** (3-4), 321–328 (2002).
186. O. Treutler and R. Ahlrichs, “Efficient molecular numerical integration schemes,” *J. Chem. Phys.* **102** (1), 346–354 (1995).
187. C. van Wüllen (private communication).

188. M. Etinski and T. Fleig (private communication).
189. C. van Wüllen, *J. Comput. Chem.* **32** (6), 1195–1201 (2011).
190. M. Gerhards, *Struktur und Schwingungen von Hydroxyaromaten und deren wasserstoffbrückengebundenen Clustern*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, 1995.
191. K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, and T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **47** (3), 1045–1052 (2007).
192. D. Feller, *J. Comput. Chem.* **17** (13), 1571–1586 (1996).
193. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **25** (12), 1463–1473 (2004).
194. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27** (15), 1787–1799 (2006).
195. M. M. Hurley, L. F. Pacios, P. A. Christiansen, R. B. Ross, and W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **84** (12), 6840–6853 (1986).
196. M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **38** (12), 2834–2838 (1963).
197. B. Heinz, B. Schmidt, C. Root, H. Satzger, F. Milota, B. Fierz, T. Kiefhaber, W. Zinth and P. Gilch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (29), 3432–3439 (2006).

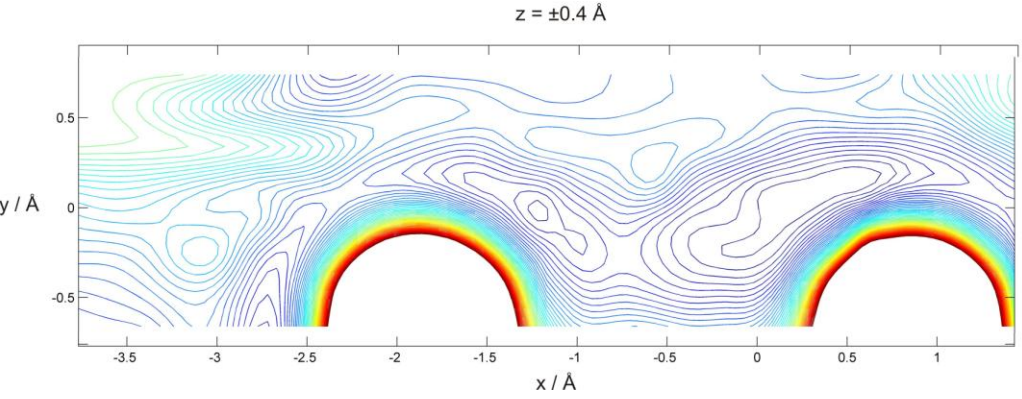
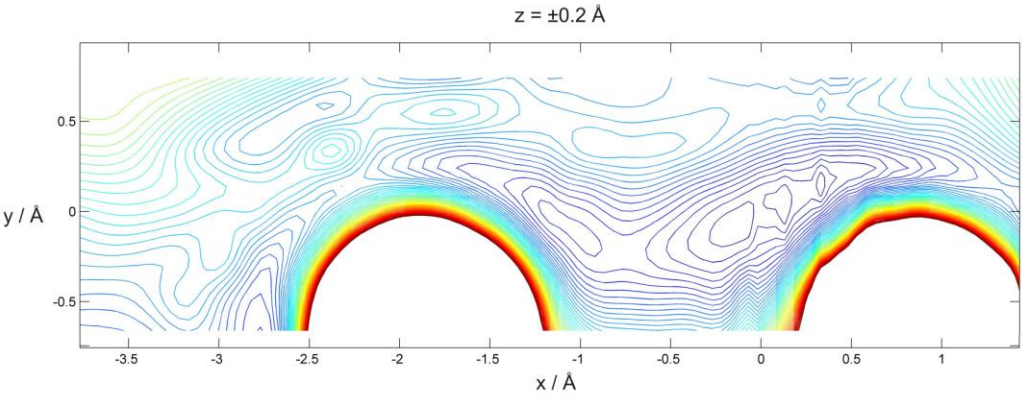
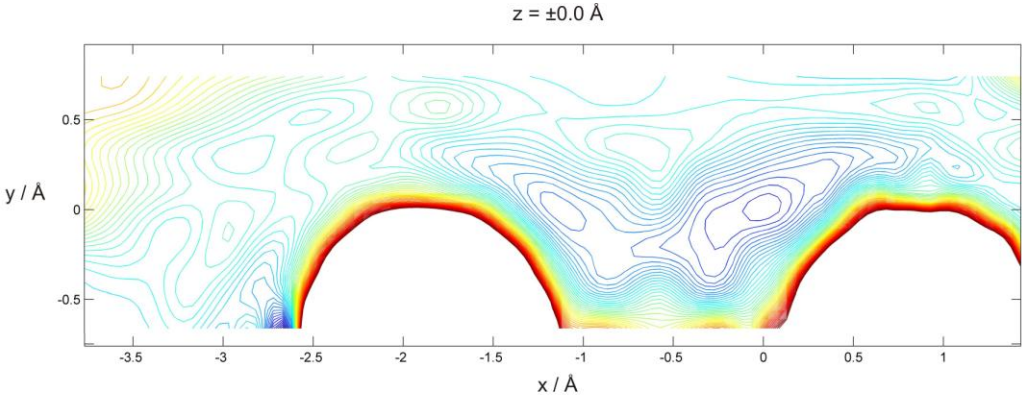
Anhang A

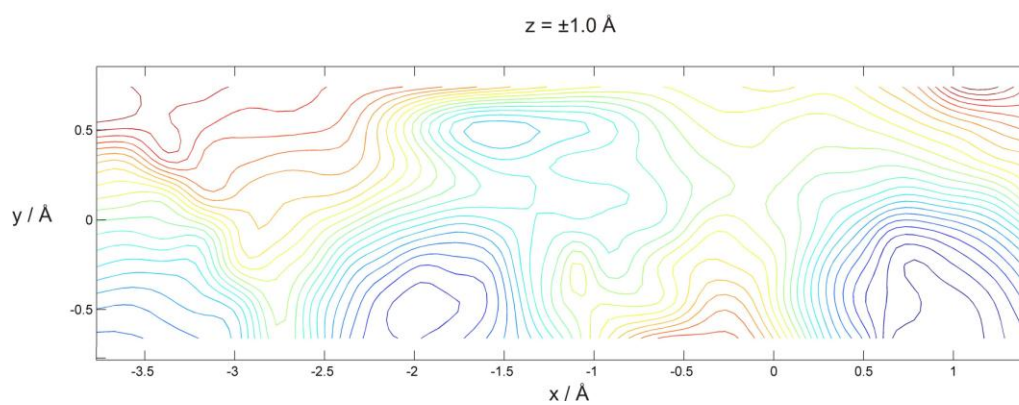
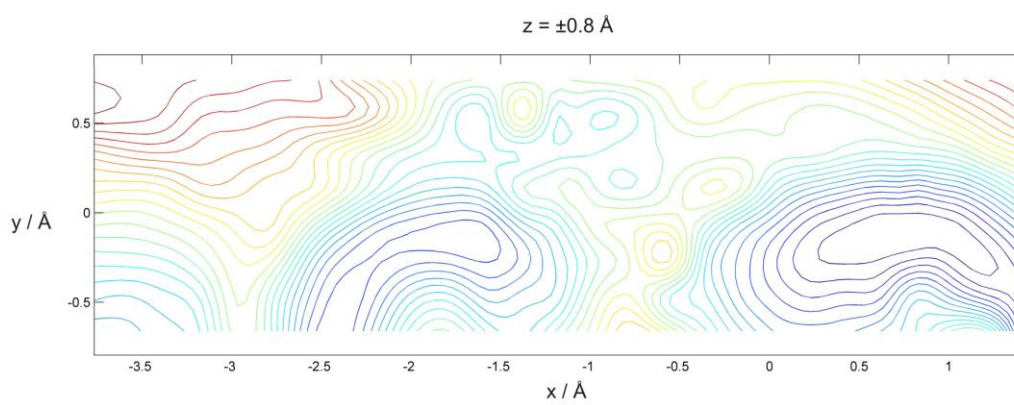
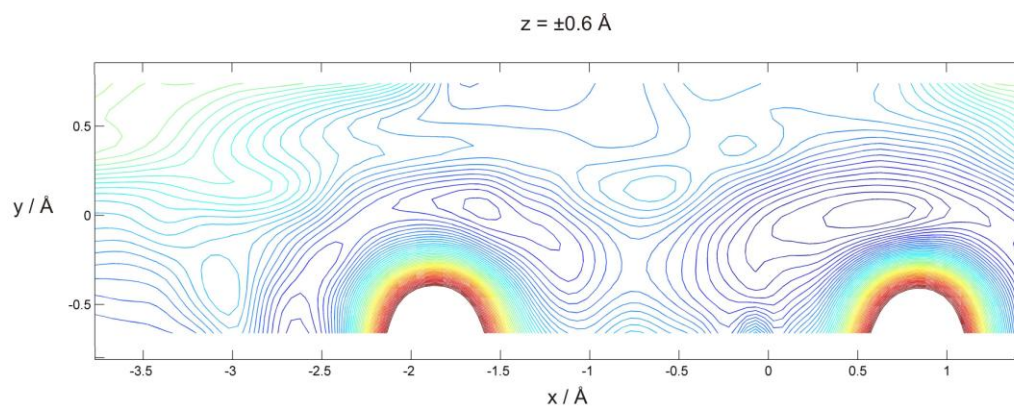
Schnitte durch die S_0 -Hyperfläche





Schnitte durch die S₁-Hyperfläche





Anhang B

Berechnung der Gibbs'schen freien Enthalpien

Zunächst sind die Zustandssummen zu berechnen. Die elektronische Zustandssumme wird als

$$Z_{el} = 1 \quad (\text{B-1})$$

angesetzt, da nur Entropiebeiträge innerhalb des gleichen Zustandes verglichen werden sollen. Die Zustandssumme der Rotation ist (mit den Rotationskonstanten in cm^{-1})

$$Z_{rot} = \pi^{\frac{1}{2}} T^{\frac{3}{2}} \left(\frac{hc(B_x + B_y + B_z)}{k} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{B-2})$$

Die Zustandssumme der Translation ist

$$Z_{trans} = kT \left(2\pi m \frac{kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{B-3})$$

mit der Molekülmasse m . Zur Berechnung der Zustandssumme der Schwingungen wird die Funktion θ

$$\theta_i = \frac{h\tilde{\nu}_{0,i}}{k} \quad (\text{B-4})$$

eingeführt. Hierbei wird der Grundton (in cm^{-1}) der i -ten Schwingung für die Berechnung des i -ten Elements von θ verwendet. Die Zustandssumme der Schwingung ist damit

$$Z_{vib} = \prod_i \left(1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}} \right)^{-1} \quad (\text{B-5})$$

Nun wird zunächst die Enthalpie als Funktion der Temperatur berechnet

$$H = E + 3kT + \sum_i k\theta_i \left(\frac{1}{2} + \left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1 \right)^{-1} \right) \quad (\text{B-6})$$

und zusammen mit den Entropiebeiträgen

$$S_{el} = k \ln(Z_{el}) \quad (\text{B-7})$$

$$S_{rot} = k \left(\frac{3}{2} + \ln(Z_{rot}) \right) \quad (\text{B-8})$$

$$S_{trans} = k \left(\frac{5}{2} + \ln(Z_{trans}) \right) \quad (\text{B-9})$$

$$S_{vib} = k \sum_i \left(\frac{\theta_i}{T} \left(e^{-\frac{\theta_i}{T}} - 1 \right)^{-1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}} \right) \right) \quad (\text{B-10})$$

und der daraus resultierenden Gesamtentropie

$$S = S_{el} + S_{rot} + S_{trans} + S_{vib} \quad (\text{B-11})$$

lässt sich die freie Enthalpie über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung bestimmen

$$G = H - TS \quad (\text{B-12})$$

Anhang C

Eigene Publikationen

Im Rahmen dieser Dissertation wurde an folgenden Publikationen mitgewirkt:

- I. H. Fricke, K. Bartl, A. Funk, A. Gerlach and M. Gerhards, "Proton/hydrogen-transfer coordinate of 2,5-dihydroxybenzoic acid investigated in a supersonic beam: combined IR/UV spectroscopy in the S_0 , S_1 and D_0 states", *Chem. Phys. Chem.* **9** (17), 2592-2600 (2008); <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200800499>
- II. K. Bartl, A. Funk, K. Schwing, H. Fricke, G. Kock, H.-D. Martin and M. Gerhards, "IR spectroscopy applied subsequent to a proton transfer reaction in the excited state of 3-hydroxyflavone and 2-(2-naphthyl)-3-hydroxychromone", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (8), 1173-1179 (2009); <http://dx.doi.org/10.1039/B813425A>
- III. K. Bartl, A. Funk and M. Gerhards, "IR/UV spectroscopy on jet cooled 3-hydroxyflavone (H_2O) $_n$ ($n = 1,2$) clusters along proton transfer coordinates in the electronic ground and excited states", *J. Chem. Phys.* **129** (23), 234306 (2008); <http://dx.doi.org/10.1063/1.3037023>
- IV. P. M. Bialach, A. Funk, M. Weiler and M. Gerhards, "IR spectroscopy on isolated $Co_n(\text{alcohol})_m$ cluster anions ($n = 1-4$, $m = 1-3$): Structures and spin states", *J. Chem. Phys.* **133** (19), 194304 (2010); <http://dx.doi.org/10.1063/1.3502096>
- V. K. Bartl, A. Funk and M. Gerhards, "Structure of isolated xanthone in the T_1 state obtained via combined UV/IR spectroscopy", *Chem. Phys. Chem.* **10** (11), 1882-1886 (2009); <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200900097>
- VI. H. Fricke, A. Funk, T. Schrader and M. Gerhards, "Investigation of secondary structure elements by IR/UV double resonance spectroscopy: analysis of an isolated β -sheet model system", *J. Am. Chem. Soc.* **130** (14), 4692-4698 (2008); <http://dx.doi.org/10.1021/ja076031c>