

Theoretische Untersuchungen der Photochemie des Ethens

Robert Paul Krawczyk
aus Poznań

München, den 8. Mai 2003

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
der Technischen Universität München

Theoretische Untersuchungen der Photochemie des Ethens

Robert Paul Krawczyk

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Peter Schieberle
Prüfer der Dissertation:
1. Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Domcke
2. Univ.-Prof. Dr. Steffen J. Glaser

Die Dissertation wurde am 5.3.2003 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 16.04.2003 angenommen.

Diese Arbeit wurde mit L^AT_EX gesetzt.

Meinen Eltern

Herrn Prof. Dr. W. Domcke danke ich für das interessante Thema, die großartige Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit und die Möglichkeit, jederzeit Diskussionen führen zu können.

Herrn Dr. Uwe Manthe danke ich für die große Hilfe bei der Erstellung des Modells. Nicht zu vergessen sind einige Permutationen desselbigen und die Diskussionen über Permutationssymmetrie im Besonderen.

Herrn Dr. Werner Fuß danke ich für die unentwegten Bemühungen das Berechnete auch meßbar zu machen.

Frau Dr. A. Viel und Herrn Dr. W. Eisfeld gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung eines Büros, in dem für das leibliche und seelische Wohl gestreßter Doktoranden (und Systemadministratoren) gesorgt wird, einen stetigen Wissensaustausch, sowie für zahlreiche Diskussionen über das Leben, das Universum und den ganzen Rest. Dr. A. Viel möchte ich besonders für die Diskussionen über MCTDH danken und dafür, daß sie mir ihre Dynamikdaten zur Verfügung gestellt hat. Dr. W. Eisfeld möchte ich außerdem für mehr als eine hitzige Diskussion der Vorzüge diverser Programmiersprachen danken.

Herrn Dr. Ralph C. Gillen und Herrn Dr. Axel S. Kühl danke ich für die gegebene Starthilfe, Diskussion über Diabaten und Adiabaten und die viel zu wenigen Abende mit Wein, wärmendem Kaminfeuer und anregenden Gesprächen. Danken möchte ich ihnen auch für die ausgedehnte Hilfestellung und die zahlreichen Erklärungen zur Pinguinpflge.

Herrn Dr. Christoph Scheurer möchte ich für die fruchtvollen Diskussionen in der 5. Etage danken, die den Weg in die Mensa erträglich machten.

Frau Dipl. Chem. Stefanie Neumann danke ich für die langen und ausführlichen Diskussionen, welche die Wartezeit auf die nächste U-Bahn verkürzt haben.

Herrn Dr. Johannes Weber gilt mein Dank für die stete Bereitschaft, einfallenden Exil-Kölnern seine Zeit zu opfern, um längst vergessene Diskussionen aufleben zu lassen.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhles für Theoretische Chemie der TU-München möchte ich für das sehr angenehme Arbeitsklima und die stete Diskussionsbereitschaft danken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Quantenmechanische Grundlagen	5
2.1.1	Die Born-Oppenheimer-Näherung und diabatische elektronische Basis	5
2.1.2	Diabatische elektronische Zustände	7
2.2	Elektronenstrukturtheorie	8
2.2.1	Die Hartree-Fock-Methode	8
2.2.2	CI- und MCSCF-Verfahren	10
2.2.3	CASPT2-Methode	12
2.3	Quantendynamik	15
2.3.1	Die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung	15
2.3.2	MCTDH	16
3	Spektroskopie und Photochemie von Ethen	18
3.1	Spektroskopie	18
3.1.1	Valenzzustände	18
3.1.2	Rydberg-Zustände	21
3.2	Theoretische Berechnungen von Anregungsenergien und Geometrien . . .	23
3.2.1	Valenzzustände	23
3.2.2	Rydberg-Zustände	27
3.3	Berechnung von Potentialflächen	28
3.4	Dynamik bei Photoanregung	31
4	Details zu den Rechenverfahren und benutzten Programmen	34
4.1	Elektronisches Problem	34
4.2	Photoinduzierte Dynamik	36
5	Elektronenstruktur und Potentialenergieflächen	39
5.1	Grundzustandsgeometrie und Anregungsenergien	39
5.1.1	Geometrieoptimierung und Frequenzanalyse	39
5.1.2	Anregungsenergien	39
5.2	Potentialflächen des Ethens	43
5.2.1	Eindimensionale Potentialkurven	43
5.2.2	Zweidimensionale Potentialflächen	46

6	Diabatische Potentialflächen von Ethen	53
6.1	Das Elektronenstrukturmodell des N -, V -, und Z -Zustandes	53
6.2	Zweikörperansatz der Potentialfunktionen und Symmetrieüberlegungen .	55
6.3	Die analytische Darstellung der Potentiale	56
6.4	Diskussion der Potentialflächen	60
7	Dynamikrechnung an Ethen	63
7.1	Berechnung der Schwingungseigenzustände	63
7.2	Ultraschnelle photoinduzierte Dynamik	64
8	Zusammenfassung	70
A	Symmetrien von N, V und Z	73
B	Weitere <i>ab initio</i> Rechnungen	76
B.1	Linke und rechte Scherenkoordinate	76
B.2	Wasserstoffabstraktionskoordinate und der $3s$ -Rydberg-Zustand	78
C	3D-Darstellung der Potentialflächen	81
	Literaturverzeichnis	89

Kapitel 1

Einleitung

Polyene sind Bestandteile des Grundgerüsts vieler biologisch relevanter Systeme, darunter auch des Retinals, dessen cis/trans-Isomerisierung der Primärprozeß des Sehvorganges ist [1]. Längere Polyene tauchen auch in Vitaminen und Antibiotika auf [1]. Die Beschreibung der niedrigsten angeregten Zustände der Polyene und des Ethens bedarf der Berücksichtigung von Doppelanregungen [2]. Dieses läßt diese Klasse von Molekülen für die quantenchemische Untersuchung besonders interessant erscheinen. Die doppelt angeregten Zustände der länger-kettigen Polyene liegen sowohl vertikal als auch adiabatisch unterhalb der einfach angeregten Zustände [3–11].

Die beiden kleinsten Vertreter der Polyene, Butadien und Ethen, weisen einige Besonderheiten auf. Beide haben extrem verbreiterte Spektren, ultrakurze Lebensdauern und bei ihnen fehlt jegliche Fluoreszenz [1]. Ethen ist der einfachste Vertreter und Prototyp der Klasse der Moleküle mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Als Moleküle mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen besitzen die längeren Polyene Ethen als Grundbaustein.

Trotz dieser fundamentalen Bedeutung des Ethens für die Photochemie und die Elektronenstrukturtheorie sind sowohl die Spektroskopie als auch die Photochemie des Ethens bei weitem nicht vollständig verstanden [2]. Obwohl Ethen seit Jahrzehnten intensiv mittels spektroskopischer Methoden und Elektronenstrukturrechnungen untersucht wurde, ist der Mechanismus der Photochemie nicht bekannt. Sogar die Interpretation des UV-Absorptionsspektrums wird noch immer kontrovers diskutiert. Für einen Überblick, siehe [2, 12, 13].

Der Grund für die überraschend schwierige Interpretation des UV-Absorptionsspektrums von Ethen ist die inhärente Breite des Spektrums (homogene Linienverbreiterung). Somit können keine hochauflösenden Spektroskopiemethoden angewandt werden. Hinzu kommt, daß mehrere Rydberg-Übergänge mit den Valenzübergängen überlappen, und daß keinerlei Fluoreszenz meßbar ist [2, 12–14].

Das Spektrum des $\pi\pi^*$ -Überganges ist ein extrem breites Quasikontinuum, welches eine nur diffuse und schwach zu erkennende Schwingungsstruktur aufweist, deren Maximum bei 61700 cm^{-1} (7.65 eV) vermutet wird [2]. Eine genaue Bestimmung ist wegen der Überlappung mit Rydberg-Zuständen schwierig. Der 0–0-Übergang kann zwar nicht direkt beobachtet werden (es wurde eine Intensität von einem 10^{12} -tel des Intensitätsmaximums abgeschätzt [15]), wurde aber auf 5.5 eV abgeschätzt [16]. Die Zuordnung der schwachen und stellenweise irregulären Schwingungsprogression (mit einem mittleren Linienabstand von ca. 800 cm^{-1} in C_2H_4) wurde seit den ersten Untersuchungen von Merer und Mulliken [17], Foo und Innes [16] und McDiarmid und Char-

ney [18] kontrovers diskutiert. Wilkinson und Mulliken [15] und Merer und Mulliken [17] haben der Progression im $\pi\pi^*$ -Spektrums der C–C-Streckmode zugewiesen, während McDiarmid und Charney [18] diese Progression der Torsion zuwiesen. In Resonanz-Raman(RR)-Untersuchungen von Sension und Hudson [19] wurde die Aktivität der symmetrischen Schermode und der *out-of-plane* Wiegemode nachgewiesen. Insgesamt wurden mehr als ein halbes Dutzend weiterer Interpretationen der vibronischen Struktur des $\pi\pi^*$ -Überganges diskutiert [2].

Die Zuordnung der erwarteten $3s$ -, $3p$ - und $3d$ -Übergänge stellte sich als unerwartet schwierig heraus. Die ursprüngliche Zuordnung des ersten Rydbergüberganges als $\pi \rightarrow 3s$ [2, 12, 13] wurde später, aufgrund experimenteller [20] und theoretischer [20–22] Untersuchungen, in Frage gestellt. Nach neueren Untersuchungen wird diese Bande dem $\pi \rightarrow 3p_y$ -Übergang zugeordnet. In letzter Zeit wurde mittels Femtosekunden-Pump-Prob-Spektroskopie im Bereich um 6 eV (200 nm) die Zeit für die interne Konversion untersucht [23, 24]. Die Zeitkonstante für die interne Konversion vom $^1\pi\pi^*$ -Zustand in den Grundzustand wurde zu 30 ± 15 fs [23] und 20 ± 10 fs [24] bestimmt. Die Interpretation dieser experimentellen Daten bereitet allerdings Schwierigkeiten, da sowohl elektronische Übergänge, als auch irreversible Bewegung und Verbreiterung des Wellenpaketes, welches durch die Ionisation präpariert wurde, zu der gemessenen Zeitkonstante beitragen können [23, 24].

Auf der Basis grundlegender Molekülorbital(MO)-Modellüberlegungen hat Mulliken [25] eine qualitative Beschreibung der Potentialflächen der elektronischen Zustände des Ethens entwickelt, die in den Lehrbüchern der organischen Photochemie eingehend diskutiert werden [26–28]. Mulliken folgend werden der Grund- und die angeregten Valenzzustände als N (für normal), V (für Valenz) und Z (für zwitterionisch) bezeichnet. Einfache MO-Überlegungen weisen darauf hin, daß der V -Zustand eine verlängerte C–C-Bindung haben sollte und daß die zwei CH_2 -Gruppen um 90° gegeneinander verdreht sein sollten (D_{2d} -Symmetrie) [12]. Der doppelt angeregte Z -Zustand wird durch Torsion wesentlich stärker stabilisiert, was zu einer Quasientartung der beiden Zustände in der Nähe der D_{2d} -Geometrie führt [29]. Bedingt durch die Quasientartung von V und Z in verdrehtem Ethen führen schon kleine Auslenkungen in der einseitigen Pyramidalisierungscoordinate zu starken Lokalisationseffekten und zu einer zwitterionischen Struktur (dies ist der sogenannte *sudden-polarisation effect*) [26, 30–33].

Selbst für moderne Elektronenstrukturmethoden bleibt die Berechnung der vertikalen Anregungsenergien in D_{2h} -Symmetrie eine Herausforderung, weil die Valenz- und Rydberg-Zustände fast entartet sind. Für eine balancierte Beschreibung der kompakten Valenzzustände und der sehr diffusen Rydbergzustände, sowie der Wechselwirkung der Zustände untereinander, werden große Basissätze und eine sehr genaue Berücksichtigung der Elektronenkorrelation benötigt [34–46]. Eine Schlüsselstellung bei der Berechnung der vertikalen Energien nimmt die Ausdehnung der V -Zustandes (gemessen durch $\langle x^2 \rangle$) ein [44–49].

Erste Berechnungen der Potentialflächen der N -, V - und Z -Zustände wurden von Bunker et al. [33] und Persico und Bonačić-Koutecký [50] auf MRD-CI-Niveau ausgeführt. Diese Rechnungen beschränkten sich auf die Betrachtung der Torsionscoordinate, des *sudden-polarisation* Effektes, sowie auf die Kreuzungen des V -Zustandes mit den Rydberg-Zustandspotentialkurven [21, 22]. Eindimensionale Potentialflächen entlang der Torsion wurden außerdem von Persico [51] und Dormans et al. [52] berechnet. Dreidimensionale Potentialflächen entlang der Torsion, des C–C-Abstandes und der symmetrischen Scherencoordinate wurden von Groenenboom auf Multireferenz-CEPA-Niveau

berechnet [22]. Ben-Nun und Martínez [53] sowie Molina et al. [54] haben die konische Durchschneidungen zwischen den N -, V - und Z -Zuständen auf MRCI- und CASPT2-Niveau untersucht. Weitere Freiheitsgrade wie Wasserstoffwanderung und Wasserstoffabstraktion wurden von Ohmine [55] und Evleth und Sevin [56] untersucht. Das Minimum des Durchschneidungssaumes zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand von Ethen wurde auf CASSCF-Niveau von Freund und Klessinger optimiert [57].

Die Schwingungsstruktur des $\pi\pi^*$ -Absorptionsspektrums wurde im Rahmen der Condon-Näherung und der harmonischen Näherung von Warshel und Karplus berechnet [58]. Eine Verfeinerung dieses Vorgehens durch den Einsatz moderner Elektronenstrukturmethoden wurde von Mebel et al. [43, 59, 60] vorgenommen. Der Einfluß der Kopplung des V -Zustandes mit den Rydberg-Zuständen wurde von einer Reihe von Autoren untersucht [20–22, 60, 61]. Das Absorptionsspektrum des V -Zustandes unter Einbeziehung der nichtadiabatischen Kopplung mit Rydberg-Zuständen wurde ebenfalls berechnet. Es wurden eine [21], zwei [20] oder drei [22, 61] Schwingungsmoden in die Berechnung einbezogen. Die daraus resultierende Zuordnung der Schwingungsstruktur widersprachen sich allerdings. Bei den zuvor erwähnten Rechnungen wurden die Wechselwirkung von N und V mit dem Z -Zustand (und damit die beiden konischen Durchschneidungen zwischen V und Z und N und Z) nicht berücksichtigt [53, 54, 57]. Bemerkenswert sei hier, daß RR-Spektren des V -Zustandes [19, 20] von Siebrand, Zgierski und Mitarbeitern innerhalb eines Drei-Moden-Modells simuliert wurden [62, 63].

Erste eindimensionale zeitabhängige Wellenpaketdynamikstudien der Photochemie von Ethen unter Einbeziehung der Torsion wurden von Persico [51] und Dormans et al. [52] ausgeführt. Wie bereits oben diskutiert wurde, müssen zur Beschreibung der Photochemie von Ethen mindestens die Torsion, der C–C-Abstand und die Pyramidalisierungskoordinate einbezogen werden. Eventuell ist es sogar notwendig, zusätzlich die symmetrische Scherbewegung [61–63] und Wasserstoffmigration bzw. -abstraktion [55] zu berücksichtigen. Die Konstruktion von *ab initio*-Potentialflächen, welche für die Wellenpaketsimulation der Photochemie von Ethen und der internen Konversion in den Grundzustand geeignet sind, ist eine besondere Herausforderung, die durch die Existenz diverser konischer Durchdringungen (V und Z und Z und N) erschwert wird. Deshalb ist zur effizienten Interpolation der *ab initio*-Potentialflächen die Konstruktion einer diabatischen Darstellung der elektronischen Zustände notwendig.

Eine Alternative zur Generierung diabatischer multidimensionaler, sich durchdringender, Potentialhyperflächen stellen die sogenannten direkten Dynamikmethoden dar (für eine Übersicht siehe [64–67]). Mittels direkter Dynamikmethoden wurden vor kurzem auch die Photochemie des Ethens untersucht. Ben-Nun und Martínez verwendeten die *ab initio multiple-spawning* (AIMS) Methode unter Verwendung eines minimalen CAS-Raumes [66, 68]. Granucci et al. [69] benutzten die Tullys *surface hopping* Methode [70] und ein semiempirisches Modell der Elektronenstruktur zur Simulation. Obwohl diese direkten Dynamikmethoden im Prinzip volldimensional sind, bleiben sie in nächster Zukunft doch auf relativ grobe Elektronenstrukturrechnungen und eine näherungsweise Berücksichtigung der nichtadiabatischen Dynamik beschränkt (*surface hopping* [70], Ehrenfest-Dynamik des gemittelten Feldes [71] oder Varianten dieser Näherungen).

Die Simulationen von Ben-Nun und Martínez und Granucci et al. liefern verschiedene Lebenszeiten des V -Zustandes (180 fs [66] bzw. 50 fs [69]). Der Unterschied wird wahrscheinlich durch die verschiedenen Elektronenstrukturmethoden und die unterschiedlichen Näherungen in der Behandlung der nichtadiabatischen Dynamik verursacht. Die AIMS-Methode wurde auch zur Berechnung von UV- und RR-Spektren benutzt, doch

zeigte sie sich in dieser Hinsicht als nicht besonders zuverlässig [72]. Anscheinend sind die eingeführten Näherungen zu grob, um die komplexe vibronische Struktur des UV-Absorptionsspektrums oder der RR-Anregungsprofile vorhersagen zu können.

Innerhalb dieser Arbeit soll eine multidimensionale Potentialhyperfläche des Grundzustandes und der angeregten Valenzzustände von Ethen entwickelt werden, die über die bisherigen Arbeiten hinausgeht. Betrachtet werden sollen die für die Photodynamik essentiellen Zustände N , V und Z . Obwohl die Rydbergzustände und deren nichtadiabatische Kopplung mit den Valenzzuständen sicherlich eine wichtige Rolle für die Interpretation der UV- und RR-Spektren spielen, sollen diese zunächst vernachlässigt und in späteren Erweiterungen des Modells berücksichtigt werden.

Die Berechnung von volldimensionalen adiabatischen Potentialflächen des Ethens ist technisch kaum zu bewältigen, weshalb in Rahmen dieser Arbeit nur sechs der zwölf internen Koordinaten einbezogen werden sollen. Wie bereits erläutert, sollen die Torsion, der C–C-Bindungsabstand, sowie die linke und rechte Pyramidalisierungscoordinate berücksichtigt werden. Zusätzlich soll die antisymmetrische Scherencoordinate einbezogen werden, welche für die Kopplung der beinahe entarteten Zustände V und Z eine entscheidende Rolle spielt. Zur Vollständigkeit wird die symmetrische Scherencoordinate ebenfalls einbezogen. Dies führt zu einem sechsdimensionalen Modell. Die C–H-Bindungsabstände und die CH₂-Wiegebewegung werden eingefroren, da diese im wesentlichen Franck-Condon inaktiv sind [2, 12, 13]. Zu einem späteren Zeitpunkt der photoinduzierten Dynamik, beispielsweise bei der internen Konversion in den Grundzustand, können diese Moden durchaus eine Rolle spielen.

Obwohl im Prinzip sehr genaue MCSCF/MRCI-Rechnungen mit ausgedehnten Basissätzen möglich sind (siehe [46]), werden zur Konstruktion der diabatischen Potentialflächen CASSCF/CASPT2 *ab initio* Rechnungen benutzt [73–76], da die größeren Rechnungen zur Konstruktion von Potentialflächen technisch kaum handhabbar sind. Als Basissatz wird ein kompakter Basissatz benutzt, da im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich die Photochemie der kompakten Valenzzuständen untersucht werden soll.

Für kleine Moleküle wie das Ethen kann die nichtdynamische Korrelationsenergie auf CASSCF-Niveau gut beschrieben werden, während dynamische Elektronenkorrelationseffekte mit guter Genauigkeit auf CASPT2-Niveau berücksichtigt werden können. Im Vergleich zu den direkten Dynamikmethoden können wir besser angepaßte aktive Räume verwenden. Die Diabatisierung der konischen Durchschneidungen wird mit Hilfe eines qualitativen Elektronenstrukturmodells vom Hückel-Typ realisiert. Die Parameter werden durch eine Anpassung der Eigenwerte der 3×3 Potentialmatrix an die *ab initio* Daten bestimmt.

Die diabatischen Potentialfunktionen dienen als Grundlage für zeitabhängige Wellenpaketrechnungen mit der MCTDH-Methode. Die untersten Schwingungsniveaus werden berechnet, um die Qualität des Potentialmodells zu überprüfen. Anschließend werden die ersten 50 fs der photoinduzierten Kurzzeiddynamik von Ethen untersucht. Die Rechnungen bieten Informationen über die Zeit bis zum Erreichen der ersten konischen Durchschneidung und über den Verlauf des Populationstransfers in den Grundzustand.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Quantenmechanische Grundlagen

In der nichtrelativistischen Quantenmechanik wird der zeitabhängige Zustand eines Systems durch eine Wellenfunktion beschrieben, welche der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}(t)\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.1)$$

genügt [77–80]. Ist der Hamilton-Operator zeitunabhängig, kann die Bewegungsgleichung des Systems auf die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung [81] reduziert werden:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.2)$$

Der Hamilton-Operator in atomaren Einheiten [77]

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{K=1}^{N_K} \frac{\nabla_K^2}{M_K}}_{\hat{T}_N(\vec{R})} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e(\vec{r})} - \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{K=1}^{N_K} \frac{Z_K}{r_{Ki}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{U}(\vec{r}, \vec{R})} + \underbrace{\sum_{K=1}^{N_K} \sum_{L>K}^{N_K} \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}}}_{\hat{V}(\vec{R})} \quad (2.3)$$

der Schrödinger-Gleichung (2.2) beinhaltet Terme der kinetischen und potentiellen Energie von Elektronen und Kernen. Die Wellenfunktion $\Psi = \Psi(\vec{r}, \vec{R})$ ist eine Funktion der $3N_e$ Elektronenkoordinaten \vec{r} und der $3N_K$ Kernkoordinaten \vec{R} . Die Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ ist im allgemeinen nicht direkt zugänglich, da eine analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung (2.3) nicht möglich ist. Es existieren allerdings diverse Näherungsverfahren zur Lösung der Schrödinger-Gleichung.

2.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung und diabatische elektronische Basis

Bei der Betrachtung molekularer Systeme läßt sich eine Vereinfachung erzielen, indem man aufgrund der wesentlich größeren Masse der Atomkerne den Term der kinetischen Energie der Kerne in (2.3) vernachlässigt [82, 83]. Diese Näherung entspricht der Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_{el}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = V_n(\vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.4)$$

mit dem Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{U} + \hat{V}. \quad (2.5)$$

In dieser Näherung wird die Bewegung der Elektronen im Feld fester Kerne beschrieben [84–86]. Schreibt man die Wellenfunktion Ψ als Linearkombination der Lösungen von (2.4)

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \chi_n(\vec{R}) \psi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.6)$$

und setzt diesen Ansatz in die Schrödingergleichung (2.1) ein, so erhält man [85–96]:

$$(\hat{T}_N + V_n(\vec{R}) - E) \chi_n(\vec{R}) = \sum_m \hat{\Lambda}_{nm} \chi_m(\vec{R}) \quad (2.7)$$

oder in Matrixschreibweise

$$(\hat{T}_N \mathbf{1} + \tilde{\mathbf{V}}(\vec{R}) - \mathbf{\Lambda}) \vec{\chi}(\vec{R}) = E \vec{\chi}(\vec{R}), \quad (2.8)$$

wobei $\tilde{\mathbf{V}}$ die Diagonalmatrix der Eigenwerte des elektronischen Hamilton-Operators \hat{H}_{el} ist. Der nichtadiabatische Kopplungsoperator $\hat{\Lambda}$ ist gegeben durch

$$\hat{\Lambda}_{nm} \equiv - \int \psi_n^* [\hat{T}_N, \psi_m] d\vec{r}. \quad (2.9)$$

Die Kopplungselemente $\hat{\Lambda}_{nm}$ resultieren aus der Abhängigkeit der adiabatischen Wellenfunktion von der Kernbewegung [96].

In der adiabatischen oder Born-Oppenheimer-Näherung werden die nichtadiabatischen Kopplungselemente $\hat{\Lambda}_{nm}$ weggelassen, wodurch \hat{H} in der Matrixdarstellung diagonal wird. Damit ist die Gesamtwellenfunktion

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi_n(\vec{R}) \psi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.10)$$

also das Produkt von elektronischer und Kernwellenfunktion. Die Born-Oppenheimer-Näherung bricht zusammen, wenn die nichtadiabatischen Kopplungselemente $\hat{\Lambda}_{nm}$ nicht mehr vernachlässigbar sind. Dies ist immer dann der Fall, wenn zwei elektronische Zustände n und m dicht beieinander liegen. In Falle sich nähernder Zustände werden die Kopplungselemente divergent oder sogar singular [84, 89].

Im Prinzip ist es trivial, diese divergierenden Kopplungselemente im Falle einer vollständigen Basis zu eliminieren. Da die Lösung der Schrödingergleichung an einer Geometrie \vec{R}_0 einen vollständigen Satz an Basisfunktionen definiert, kann die Gesamtwellenfunktion Ψ in dieser geometrieunabhängigen Basis¹ dargestellt werden:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \chi_n(\vec{R}) \tilde{\psi}_n(\vec{r}, \vec{R}_0). \quad (2.11)$$

Setzt man diese Definition in die Schrödingergleichung ein, so ergibt sich

$$(\hat{T}_N - E) \chi_n(\vec{R}) + \sum_m \underbrace{\langle \tilde{\psi}_n(\vec{r}, \vec{R}_0) | \hat{H}_{el} | \tilde{\psi}_m(\vec{r}, \vec{R}_0) \rangle}_{W_{nm}(\vec{R})} \chi_m(\vec{R}) = 0 \quad (2.12)$$

¹Man nennt diese Basis auch die „grobadiabatische“ Basis [89].

oder in Matrixschreibweise

$$(\hat{T}_N \mathbf{1} + \mathbf{W}(\vec{R}) - E \mathbf{1}) \vec{\chi}(\vec{R}) = 0. \quad (2.13)$$

Im Gegensatz zu (2.8) ist die Potentialmatrix nicht mehr diagonal. Allerdings konvergiert die Wellenfunktion in dieser Basis extrem langsam [86].

Um den Nachteil der divergierenden Kopplungselemente und der langsamen Konvergenz auszugleichen, kann eine sogenannte diabatische Basis $\{\Phi_n(\vec{r}, \vec{R})\}$ eingesetzt werden; darunter werden Funktionen verstanden, welche sich nur langsam mit der Kerngeometrie verändern [85, 87–89]. Auf der anderen Seite sollen sich die Basisfunktionen hinreichend adiabatisch im Falle wohlseparierter elektronischer Zustände verhalten. Hat man eine solche Basis gefunden und setzt diese in die Schrödingergleichung des Systems ein, so erhält man unter der Annahme, daß sich die diabatischen Basisfunktionen $\Phi_n(\vec{r}, \vec{R})$ und die Kopplungselemente nur langsam mit der Kerngeometrie ändern, analog zu (2.12) die gekoppelten Gleichungen:

$$(\hat{T}_N + U_{nn}(\vec{R}) - E) \chi_n(\vec{R}) = \sum_m U_{nm}(\vec{R}) \chi_m(\vec{R}). \quad (2.14)$$

$U_{nm}(\vec{R})$ sind die Matrixelemente des elektronischen Hamilton-Operators in der diabatischen Basis. In dieser Darstellung wurden die Kopplungselemente Λ_{nm} in der adiabatischen Darstellung durch Kopplungselemente der potentiellen Energie in der diabatischen Darstellung ersetzt. Die Potentialmatrix in der diabatischen Darstellung \mathbf{U} ist nicht diagonal. Der Hamilton-Operator in diabatischer Basis

$$\mathbf{H} = \hat{T}_N \mathbf{1} + \mathbf{U}(\vec{R}) \quad (2.15)$$

läßt sich durch Diagonalisierung von $\mathbf{U}(\vec{R})$ in den adiabatischen Hamilton-Operator

$$\mathbf{H} = \hat{T}_N \mathbf{1} + \tilde{\mathbf{V}}(\vec{R}) - \mathbf{\Lambda}(\vec{R}) \quad (2.16)$$

überführen.

2.1.2 Diabatische elektronische Zustände

Zur Konstruktion von diabatischen elektronischen Zuständen wird im allgemeinen von einer kleinen Untermenge adiabatischer elektronischer Zustände ausgegangen, welche energetisch hinreichend von anderen adiabatischen Zustände absepariert sind². Die diabatischen Zustände werden so aufgebaut, daß die Gradientenkopplungselemente $\langle \psi_i | \nabla | \psi_j \rangle$ klein oder idealerweise Null werden. Die Methoden zur Konstruktion von diabatischen Zuständen werden im allgemeinen in zwei Klassen aufgeteilt: Es existieren die Methoden, welche die Ableitung der Wellenfunktion ausnutzen, sowie Methoden, in denen diabatische Zustände aus Eigenschaften oder direkt aus den Potentialhyperflächen konstruiert werden.

Die Konstruktion diabatischer Zustände über die Auswertung von nichtadiabatischen Kopplungselemente wurde von Smith [97], Baer [98], Mead und Truhlar [94] vorgeschlagen. Hierbei werden die Kopplungselemente $\langle \psi_i | \nabla | \psi_j \rangle$ direkt berechnet. Trotz großer

²Typischerweise handelt es sich hierbei um Zustände, die miteinander vibronisch koppeln.

Fortschritte in der Elektronenstrukturrechnung besitzen diese Methoden den Nachteil, obwohl sie prinzipiell die genauesten Methoden sind, daß die Berechnung der Ableitung der Wellenfunktion ein äußerst aufwendiger Prozeß ist, welcher nur für kleinere Moleküle handhabbar ist [96].

Methoden, welche die „Glattheit“ einer Eigenschaft fordern, basieren auf der Tatsache, daß sich an Punkten der vermeintlichen Kreuzung der Charakter der Wellenfunktion, damit die CI- und MO-Koeffizienten und folglich auch die Eigenschaften stark ändern. Vorgeschlagene Eigenschaften, die möglichst glatte Funktionen der Kernkoordinaten sein sollen, sind das Dipolmoment [99, 100], das Quadropolmoment [101] oder das Übergangsdipolmoment [101, 102]. Yarkony hat zudem vorgeschlagen, daß jeder hermitesche Operator unter Einhalten einiger weniger Bedingungen zur Konstruktion von diabatischen Zuständen herangezogen werden kann [103]. Daneben gibt es noch die Möglichkeit, die Glattheit der Konfiguration in CI- oder MCSCF-Rechnungen [104–106] oder allgemein den größtmöglichen Überlapp der Wellenfunktion zu fordern [107, 108]. Besonders geeignet ist hierzu das CASSCF-Verfahren [109, 110]. Für eine weitere Übersicht siehe z.B. [86].

Ein wesentlich einfacheres Verfahren als die eigenschaftsbasierten Methoden ist das Verfahren zur Konstruktion von diabatischen Zuständen aus der Energie adiabatischer Potentialflächen. Obwohl diese Methode eine größere Näherung einführt und auf physikalischer Intuition beruht, reichen die adiabatischen Energien zur Konstruktion von diabatischen Potentialflächen aus — somit ist diese Methode auch anwendbar, wenn das Elektronenstrukturverfahren keine Wellenfunktionen liefert. Für dreiatomige Moleküle ist es im Prinzip möglich, ein dreidimensionales Gitter von *ab-initio*-Punkten zu berechnen und mittels Splines die gesamte Fläche darzustellen [111–113]. Für mehratomige Moleküle ist dieses Verfahren nicht mehr praktikabel, man muß sich auf niederdimensionale Schnitte durch die Potentialflächen und wenige Parameter in der Anpassung konzentrieren, siehe hierzu [114–117]. Meistens wird ein Modell-Hamilton-Operator vom Typ

$$\hat{H}_M = \sum_n |\psi_n\rangle (\hat{T}_N + V_n(\vec{R})) \langle \psi_n| + \sum_{nm} \sum_n |\psi_n\rangle V_{nm}(\vec{R}) \langle \psi_m| \quad (2.17)$$

angesetzt. Wichtig für die Konstruktion des Hamilton-Operators ist die Wahl geeigneter Koordinaten \vec{R} . Die in (2.17) vorhandenen Parameter werden durch Anpassung der Eigenwerte der Hamilton-Matrix an die adiabatischen Energien gewonnen [85, 86].

Neben den hier diskutierten Methoden sind noch einige weitere in der Literatur diskutiert worden [86, 94, 118]. Ein Überblick und Diskussionen zum Konzept der diabatischen Basen und Zuständen finden sich bei Sidis [87], Domcke und Stock [86] und anderen [88, 119].

2.2 Elektronenstrukturtheorie

2.2.1 Die Hartree-Fock-Methode

Das Hartree-Fock-Verfahren [120] ist Ausgangspunkt für die Lösung des elektronischen Problems. In diesem Verfahren wird eine antisymmetrische Wellenfunktion eines N_e -

Elektronensystems als Slaterdeterminante

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_{N_e}) & \chi_2(\vec{x}_{N_e}) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2.18)$$

mit orthonormalen Spinorbitalen φ_i angesetzt³. Bei der Formulierung der Hartree-Fock-Gleichungen wird von dem effektiven Einteilchenpotential für das i -te Elektron, dem Fock-Operator

$$\hat{f}(i) = \hat{h}_i + v_i^{HF}(1), \quad (2.19)$$

ausgegangen. Hierin ist der Eielektronenoperator \hat{h}_i gegeben durch

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{K=1}^{N_K} \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (2.20)$$

und

$$v_i^{HF}(1) = \sum_{\substack{b \\ b \neq i}}^{N_e} \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \quad (2.21)$$

beschreibt die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem gemittelten Feld der restlichen Elektronen. Dabei wird $\hat{J}_b(1)$ als der Coulomb-Operator bezeichnet, welcher das mittlere, vom b -ten Elektron verursachte, lokale Potential beschreibt. Man nennt $\hat{K}_b(1)$ den Austauschoperator, welcher eine nicht-lokale Wechselwirkung zweier Elektronen beschreibt, die kein klassisches Analogon besitzt [77, 81, 122].

Die elektronische Schrödingergleichung separiert in einen Satz von Einteilchengleichungen

$$\hat{f}_i(1)|\varphi_i(1)\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i(1)\rangle, \quad (2.22)$$

die sogenannten kanonischen HF-Gleichungen.

Für die Orbitalenergien ε_i gilt

$$\varepsilon_i = \langle i|\hat{h}|i\rangle + \sum_b \langle ib||bi\rangle. \quad (2.23)$$

Die Gesamtenergie des Elektronensystems ist Gegeben durch [77]

$$E^{HF} = \sum_{i=1}^{N_e} \langle i|\hat{h}|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1, j=1}^{N_e} \langle ij||ij\rangle. \quad (2.24)$$

Zur Bestimmung der Orbitale φ_i wird bei molekularen Berechnungen ein Satz von Basisfunktionen eingeführt, in denen die Spinorbitale entwickelt werden, um die Integrodifferential-Gleichung (2.22) lösen zu können. Die Molekülorbitale φ_i werden im Lösungsansatz nach Roothaan [77] durch Linearkombinationen der K atomzentrierten Basisfunktionen φ_μ gemäß

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \varphi_\mu \quad (2.25)$$

³Die exakte Wellenfunktion ist eine Eigenfunktion des Gesamtspinoperators \hat{S}^2 und des Operators des projizierten Spins \hat{S}_z , Slaterdeterminanten hingegen sind nur Eigenfunktionen zu \hat{S}_z . Es ist aber möglich Wellenfunktionen zu konstruieren, die sowohl Eigenfunktionen zu \hat{S}_z als auch zu \hat{S}^2 sind. Solche spinadaptierten Wellenfunktionen werden Konfigurationszustandsfunktionen (*configuration state functions*, CSF) genannt [121].

angenähert. Hierdurch reduziert sich die Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen auf die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten $C_{\mu i}$. Nach dem Variationsprinzip wird der optimale Satz von $C_{\mu i}$ durch Minimierung von E^{HF} unter Berücksichtigung der Orthonomierung der φ_i gefunden. Damit geht die Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen in ein allgemeines Matrixeigenwertproblem

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (2.26)$$

über. \mathbf{F} ist die Fock-Matrix, \mathbf{C} die Koeffizientenmatrix für die Basissatzentwicklung, \mathbf{S} die Überlappmatrix und \mathbf{E} die Matrix der Energieeigenwerte. Nach Überführung in ein spezielles Eigenwertproblem wird das Matrixeigenwertproblem durch Diagonalisierung der Fock-Matrix gelöst. Da die Fock-Matrix selbst von den Koeffizienten abhängt, muß ein iteratives Verfahren angewendet werden, das *self consistent field* (SCF)-Verfahren.

Die mittels des Hartree-Fock-Verfahrens erhaltene Energie liegt oberhalb des wahren Energiewertes, weil, abgesehen von dem Problem der Benutzung einer endlichen Basis, die Mehrelektronen-Wellenfunktion als Determinante approximiert wurde. Die Differenz zwischen der exakten, nichtrelativistischen Energie des Systems und dem Hartree-Fock-Limit im Falle einer unendlichen Basis wird als Korrelationsenergie bezeichnet [123]. Zur Berechnung der Korrelationsenergie wurden die im folgenden beschriebenen post-HF-Verfahren entwickelt.

2.2.2 CI- und MCSCF-Verfahren

Konfigurationswechselwirkung

In der Konfigurationswechselwirkungsmethode (*configuration interaction*, CI) wird eine neue Wellenfunktion als Linearkombination von Slaterdeterminanten oder CSFs mit der kurzen Schreibweise $|i\rangle = |\Phi_i\rangle$ angesetzt

$$|\Psi\rangle = \sum_i C_i |i\rangle. \quad (2.27)$$

Nur die Koeffizienten C_i werden variiert, so daß die Grundzustandsenergie minimiert wird:

$$E_{CI} = \min_{\vec{C}} \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (2.28)$$

Die Lösung von Gleichung (2.28) ist äquivalent zur Lösung des Eigenwertproblems

$$\mathbf{H}\vec{C} = E_{CI}\vec{C} \quad (2.29)$$

mit $H_{ij} = \langle i | \hat{H} | j \rangle$, den Elementen der Hamiltonmatrix, und \vec{C} , dem Vektor der Entwicklungskoeffizienten C_i [73, 74, 121, 122]. Werden alle möglichen Konfigurationen einbezogen, die sich aus der Einelektronenbasis $\{\varphi_i\}$ bilden lassen, so handelt es sich um eine *full CI* (FCI) Rechnung. Trotz der konzeptionellen Einfachheit wird hier das Problem des FCI offenbar: Die Bildung aller Konfigurationen ist extrem aufwendig. Somit ist die Ausführung des FCI nur für kleinste Systeme praktikabel [73, 74].

In zweiter Quantisierung [77, 121, 124] läßt sich die *full CI* Wellenfunktion schreiben als

$$|FCI\rangle = \left[1 + \sum_{a,i} \hat{X}_i^a + \sum_{a,b;i,j} \hat{X}_{ij}^{ab} + \dots \right] |HF\rangle. \quad (2.30)$$

Dabei ist $|HF\rangle$ die Hartree-Fock-Referenzfunktion, \hat{X}_i^a der Einelektronen- und \hat{X}_{ij}^{ab} der Zwei-Elektronen-Anregungsoperator [121]. Es lassen sich daraufhin die Anteile der *full CI* Entwicklung (2.30) als Einfach(*single, S*)- oder Zweifach(*double, D*)-, Dreifachanregungen(*triple, T*), etc. charakterisieren. Bricht man diese Entwicklung ab, so bezeichnet man diese Verfahren als abgebrochene CI-Verfahren. Sie werden anhand des Abbruchs der CI-Entwicklung klassifiziert: *singles CI* (SCI), nur Einfachanregungen werden einbezogen, *singles doubles CI* (SDCI), sowohl Einfach- als auch Doppelanregungen werden in die Entwicklung einbezogen. Nach Brillouins Theorem [77, 81] besitzen Einfachanregungen keinen direkten Einfluß auf die Grundzustandsenergie, können jedoch signifikanten Einfluß auf Moleküleigenschaften, wie beispielsweise das Dipolmoment, ausüben. Die Nachteile der abgebrochenen Verfahren sind im allgemeinen die langsame Konvergenz gegen das FCI und die fehlende Größenkonsistenz [77, 125]. Mit Größenkonsistenz ist gemeint, daß die Energie von N nicht wechselwirkender Systeme proportional zu N mal der Energie eines einzelnen Systems sein muß. Problematisch kann außerdem sein, daß die Energie meist wesentlich besser als die Wellenfunktion wiedergegeben wird [79].

Multikonfigurations-Methode

Elektronische Wellenfunktionen, vor allem die angeregter Zustände, sind häufig durch mehr als eine Konfiguration dominiert. Das Hartree-Fock-Verfahren ist als ein Verfahren, welches nur eine einzige Konfiguration betrachtet, nicht in der Lage, solche Systeme adäquat wiederzugeben. Vor allem die Erfassung der Korrelationsenergie in angeregten Zuständen oder die Beschreibung von Bindungsbrüchen ist mit Ein-Konfigurations-Wellenfunktionen nicht möglich. Auf dem HF-Verfahren aufbauende Verfahren, wie Møller-Plesset-Störungstheorie oder CI-Rechnungen, die eine Hartree-Fock-Wellenfunktion als Referenzwellenfunktion besitzen, können dieses Defizit nur teilweise beheben, weil nur eine einzige Referenz verwendet wird und die generierten Hartree-Fock-Orbitale auch nur für eine einzige Konfiguration optimiert sind.

Eine Lösung für die Erfassung von Korrelationsenergie multikonfiguraler angeregter Zustände bietet die MCSCF-Theorie, bei der die Expansionskoeffizienten von Konfigurationen und die Orbitalkoeffizienten gleichzeitig variational optimiert werden. Damit erreicht man, daß die CI-Expansionslänge erheblich eingeschränkt wird, da die erhaltenen Orbitale für die Beschreibung aller beteiligten Zustände optimiert sind. In der MCSCF-Methode wird die Wellenfunktion als Linearkombination von Slaterdeterminanten oder CSFs angesetzt:

$$|MCSCF\rangle = \exp(-\hat{\kappa}) \sum_i C_i |i\rangle. \quad (2.31)$$

Der Operator $\exp(-\hat{\kappa})$ führt die Rotationen im Orbitalraum durch⁴. Der Operator $\hat{\kappa}$ ist definiert als

$$\hat{\kappa} = \sum_{p>q} \kappa_{pq} \hat{E}_{pq}^- \quad (2.32)$$

Dabei ist

$$\hat{E}_{pq}^- = \hat{E}_{pq} - \hat{E}_{qp} \quad (2.33)$$

die antisymmetrische Kombination von Anregungsoperatoren

$$\hat{E}_{pq} = a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{q\beta}^\dagger a_{p\beta} \quad (2.34)$$

⁴Ausgenutzt wird hierbei, daß die Exponentialdarstellung eines antihermiteschen Operators unitär ist [124].

für Singulettzustände [121]. Zur Minimierung der Energie wird eine Variationsrechnung in Bezug auf die Parameter des Orbitalrotationsoperators $\exp(-\hat{\kappa})$ und die CI-Koeffizienten C_i durchgeführt [121]:

$$E = \min_{\vec{c}, \hat{\kappa}} \frac{\langle MCSCF | \hat{H} | MCSCF \rangle}{\langle MCSCF | MCSCF \rangle}. \quad (2.35)$$

CASSCF-/RASSCF-Methode

Die CASSCF-Methode ist eine spezielle Form des MCSCF-Verfahrens. Ähnlich wie dort wird hier die Expansion im Konfigurationsraum ab einem bestimmten Punkt abgebrochen. Im CASSCF-Verfahren (CAS, *complete active space*) wird die Beschränkung der CI-Expansion durch das Konzept des aktiven Raumes realisiert.

Die Orbitale werden in aktive, inaktive und sekundäre Orbitale eingeteilt. Die inaktiven Orbitale sind immer doppelt besetzt, die sekundären Orbitale sind immer unbesetzt, lediglich die aktiven Orbitale können in ihrer Besetzungszahl⁵ variiert werden. Der CAS-Referenzraum besteht aus allen möglichen Konfigurationen, die durch Verteilen der Elektronen in den aktiven Orbitalen erhalten werden können. Anschließend werden die aktiven Orbitale und die Entwicklungskoeffizienten der CAS-Konfigurationen gleichzeitig, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, optimiert.

Auf diese Art kann ein großer Anteil der sogenannten *statischen Korrelationsenergie* erfaßt werden [121, 125]. Um die fehlende Bestandteile der Korrelationsenergie, insbesondere die sogenannte dynamische Korrelationsenergie [121, 125], zu erfassen, kann ein störungstheoretischer Aufsatz, wie beispielsweise CASPT2 [121, 126–131], benutzt werden. Alternativ bietet sich das *multi-reference CI* (MRCI) Verfahren an, in dem auf eine multikonfigurale Wellenfunktion ein (meist abgebrochenes) CI aufgesetzt wird [125, 132, 133].

In einer Abwandlung des CASSCF, dem sogenannten RASSCF (*restricted active space*), werden die aktiven Orbitale in einen RAS1, RAS2 und RAS3 Raum aufgeteilt. Aus dem RAS1-Raum darf höchstens eine vorgegebene Anzahl an Elektronen entfernt, der RAS3-Raum darf mit höchstens so vielen Elektronen besetzt werden, wie vorher festgelegt wurde. Orbitale in RAS2 erfahren keinerlei Einschränkung [121, 122]. Mittels der RASSCF-Methode lassen sich alle nach einer gewissen Zahl von Anregungen abgebrochenen CI-Verfahren (SCI, SDCI, etc.) und eine Abart des MRCI formulieren [73].

2.2.3 CASPT2-Methode

Um die im CASSCF-Ansatz fehlende dynamische Korrelationsenergie zu berechnen, wurde das sogenannte CASPT2-Verfahren entwickelt [121, 126–130]. Es ist ein störungstheoretisches Verfahren und stellt im Prinzip die Erweiterung der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung auf CASSCF-Referenzwellenfunktionen dar. Beim CASPT2 Verfahren ist die Wellenfunktion nullter Ordnung $|0\rangle$ die CASSCF-Wellenfunktion. Anschließend wird der Konfigurationsraum in vier Unterräume aufgeteilt:

- V_0 , eindimensionaler von $|0\rangle$ aufgespannter Raum.
- V_K , das orthogonale Komplement, welches V_0 zum CAS-Raum ergänzt.

⁵Die natürliche Besetzungszahl muß nicht notwendigerweise ganzzahlig sein.

- V_{SD} , Raum aller Einfach- und Doppelanregungen von $|0\rangle$, die nicht im CAS-Raum vorhanden sind.
- $V_{TQ\dots}$, Raum aller höheren Anregungen aus $|0\rangle$, die nicht im CAS-Raum vorhanden sind.

Aus dem verallgemeinerten Brillouin-Theorem geht hervor, daß V_0 weder mit V_K noch mit dem Raum der höheren Anregungen $V_{TQ\dots}$ wechselwirken kann [127, 128]. Daher ist der Wechselwirkungsraum erster Ordnung äquivalent zu V_{SD} . Die Wellenfunktion erster Ordnung

$$|\Psi_1\rangle = \sum_{j=1}^M C_j |j\rangle \quad (2.36)$$

wird in Funktionen $|j\rangle \in V_{SD}$ entwickelt, wobei die Entwicklungskoeffizienten das System linearer Gleichungen

$$\sum_{j=1}^M C_j \langle i | \hat{H}_0 - E_0 | j \rangle = -\langle i | \hat{H} | j \rangle, \quad i = 1, \dots, M \quad (2.37)$$

lösen [127, 128]. M ist die Zahl aller möglichen Konfigurationen, welche sich aus Einfach- und Doppelanregungen aus $|0\rangle$ gewinnen lassen. Allgemein gilt $m \geq \dim V_{SD}$. Die M Funktionen $|j\rangle$, in denen Ψ_1 entwickelt wird, müssen nicht notwendigerweise orthogonal und können sogar linear abhängig sein. \hat{H}_0 ist der Hamilton-Operator nullter Ordnung und $E_0 = \langle 0 | \hat{H}_0 | 0 \rangle$ die Energie nullter Ordnung. Die Energiekorrektur zweiter Ordnung $E^{(2)}$ setzt sich aus Matrixelementen über die Referenzfunktion des V_0 -Raumes und den Funktionen des V_{SD} -Raumes zusammen [134]:

$$E^{(2)} = \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle = \sum_{j=1}^M C_j \langle 0 | \hat{H} | j \rangle, \quad |j\rangle \in V_{SD}. \quad (2.38)$$

Der in Gleichung (2.36) verwendete Hamilton-Operator nullter Ordnung muß sorgfältig ausgewählt werden. H_0 muß folgende Bedingungen erfüllen: Die Störungsentwicklung muß möglichst schnell konvergieren, eine effiziente Implementierung des Codes ist erwünscht und im Grenzfall einer geschlossenschaligen Referenzkonfiguration soll er in den Møller-Plesset-Hamilton-Operator [77, 80, 81] übergehen. Als Hamilton-Operator nullter Ordnung wird

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_K \hat{F} \hat{P}_K + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ\dots} \hat{F} \hat{P}_{TQ\dots} \quad (2.39)$$

mit den Projektionsoperatoren auf die jeweiligen Unterräume, also $\hat{P}_0 = |0\rangle\langle 0|$, dem Projektionsoperator auf V_0 , \hat{P}_K , dem Projektionsoperator auf V_K , etc. und dem effektiven Ein-Teilchen-Operator \hat{F} gewählt [135]. Die Freiheit bei der Wahl von \hat{F} ist stark eingeschränkt, weil im geschlossenschaligen Fall das MP2-Ergebnis reproduziert werden soll. Mit dem effektiven CASSCF-Fock-Operator

$$\hat{F} = \sum_{pq} f_{pq} \hat{E}_{pq} = \frac{1}{2} \sum_{p,q} \sum_{\sigma} \langle 0 | \left[a_{q\sigma}^\dagger, [a_{p\sigma}, \hat{H}] \right] | 0 \rangle \hat{E}_{pq} \quad (2.40a)$$

und

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{rs} D_{rs} [\langle qr | qs \rangle - \frac{1}{2} \langle ps | rq \rangle] \quad (2.40b)$$

können diese Bedingungen erfüllt werden [121, 129]. \hat{E}_{pq} ist der nach Gleichung (2.34) definierte Anregungsoperator und $D_{rs} = \langle 0 | \hat{E}_{rs} | 0 \rangle$ ein Element der Ein-Teilchen-Dichtematrix [127]. Der Operator f_{pq} ist dem HF-Verfahren entlehnt und geht im Falle eines leeren aktiven Raumes in diesen über. Obwohl die zu (2.40b) gehörige Fock-Matrix \mathbf{f} von Blockgestalt ist, ist die Struktur von \mathbf{f} zu komplex, um (2.37) lösen zu können. Hierzu wird \mathbf{f} in den Unterräumen der inaktiven, aktiven und externen Orbitalen separat diagonalisiert. In dieser transformierten Fock-Matrix $\tilde{\mathbf{f}}$ befinden sich lediglich auf der Diagonalen und bei *state-average* Rechnungen auch in den aktiv-inaktiv und aktiv-extern Blöcken von Null verschiedene Elemente [128]⁶. Nach dieser Transformation läßt sich (2.40a) in Matrixform schreiben als

$$(\tilde{\mathbf{F}} - E_0 \tilde{\mathbf{S}}) \tilde{\mathbf{C}} = -\tilde{\mathbf{V}} \quad (2.41)$$

Mittels einer kanonischen Orthogonalisierung und anschließender Diagonalisierung geht (2.41) in

$$\left(\tilde{\mathbf{F}}^{diag} - E_0 \mathbf{1} \right) \tilde{\mathbf{C}} = -\tilde{\mathbf{V}} \quad (2.42)$$

über. Die Energiekorrektur zweiter Ordnung (2.38) kann dann aus

$$E^{(2)} = -\tilde{\mathbf{V}}^\dagger \left(\tilde{\mathbf{F}}^{diag} - E_0 \mathbf{1} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{V}} \quad (2.43)$$

berechnet werden. Angemerkt sei, daß die Wahl des Fock-Operators (2.40) nicht die einzig mögliche ist. In der Literatur sind noch weitere Definitionen vorgeschlagen worden [136].

Das bisher beschriebene Verfahren wird als *single-state* CASPT2 (SS-CASPT2)-Verfahren bezeichnet. In Fällen, in denen Zustände einer starken Mischung unterworfen sind, wie z.B. bei der Valenz-Rydberg-Mischung oder in der Nähe vermiedener Kreuzungen, produziert das SS-CASPT2 Verfahren keine sinnvollen Ergebnisse. Gerade in der Nähe vermiedener Kreuzungen und konischer Durchschneidungen [85, 96, 137–140] können mittels SS-CASPT2 die Potentialkurven nicht korrekt berechnet werden. Dies wurde von Malrieu et al. [141] in CASPT2-Untersuchungen an LiF gezeigt. Um auch diese Situationen korrekt beschreiben zu können, wurde das *multi-state* CASPT2 (MS-CASPT2) Verfahren eingeführt [76, 142]. Zunächst muß ein geeigneter d -dimensionaler Referenzraum P ausgewählt werden⁷

$$P = \sum_{\alpha}^d |\alpha\rangle \langle \alpha|, \quad (2.44)$$

dessen Referenzzustände $|\alpha\rangle$ Eigenfunktionen zu $\hat{H}_0^{(\alpha)}$ sind.

Man führt Modellzustände $|\psi_p^0\rangle$ ein, welche die Projektionen der exakten Zustände $|\psi_p\rangle$ in den P -Raum sind

$$P|\psi_p\rangle = |\psi_p^0\rangle, \quad p = 1, \dots, d \quad (2.45)$$

und den Operator Ω^p , welcher die exakten Zustände aus den Modellzuständen nach

$$\Omega^p |\psi_p^0\rangle = |\psi_p\rangle, \quad p = 1, \dots, d \quad (2.46)$$

⁶In den meisten CASPT2-Varianten werden diese Blöcke allerdings vernachlässigt.

⁷Dieser ist z.B. von zwei oder mehr *state-averaged* CASSCF-Zuständen aufgespannt.

generiert. Ω^p löst die verallgemeinerten Bloch-Gleichung für \hat{H} im Raum der Referenzfunktionen [143]. Es existiert eine Reihenentwicklung für Ω^p [142]:

$$\Omega^p = 1 + \Omega_1^p + \Omega_2^p + \dots, \quad (2.47)$$

hierin beschreibt Ω_1^p die Störung erster Ordnung und ist bestimmbar aus

$$(E_0^{(\alpha)} - \hat{F}^{(\alpha)})\Omega_1^p|\alpha\rangle = Q_{SD}^{(\alpha)}\hat{H}|\alpha\rangle. \quad (2.48)$$

Als Hamilton-Operator nullter Ordnung wird ein im wesentlich identischer Operator zu (2.39) angesetzt

$$\hat{H}_0^{(\alpha)} = \sum_{\beta} |\beta\rangle\langle\beta|F^{(\alpha)}|\beta\rangle\langle\beta| + \sum_k |k\rangle\langle k|F^{(\alpha)}|k\rangle\langle k| + Q_{SD}^{(\alpha)}\hat{F}^{(\alpha)}Q_{SD}^{(\alpha)} + Q_{TQ\dots}^{(\alpha)}\hat{F}^{(\alpha)}\hat{Q}_{TQ\dots}^{(\alpha)}. \quad (2.49)$$

β läuft über alle Zustände des Referenzraumes, k über alle Zustände des CAS-Raumes, die orthogonal zu den Referenzkonfigurationen sind. $Q_{SD}^{(\alpha)}$ und $\hat{Q}_{TQ\dots}^{(\alpha)}$ entsprechen den Unterräumen welche sich aus Einfach- und Doppelanregungen ($Q_{SD}^{(\alpha)}$) und höheren Anregungen ($Q_{TQ\dots}^{(\alpha)}$) aus dem Referenzraum ergeben.

Zur Lösung des MS-CASPT2 Problems wird ein effektiver Hamilton-Operator eingesetzt:

$$\hat{H}^{eff} = P\hat{H}\Omega^p P, \quad (2.50)$$

dessen Eigenfunktionen die Modellzustände $|\psi_p^0\rangle$ sind. Bis zur zweiten Ordnung sind die Diagonalelemente des effektiven Hamilton-Operators

$$\hat{H}_{2nd}^{eff} = P\hat{H}P + P\hat{H}\Omega_1^p P, \quad (2.51)$$

durch die SS-CASPT2 Energien

$$\langle\alpha|\hat{H}_{2nd}^{eff}|\alpha\rangle = E_{2nd}^{(\alpha)} \quad (2.52)$$

gegeben. Die Außerdiagonalelemente werden durch

$$\langle\beta|\hat{H}_{2nd}^{eff}|\alpha\rangle = \langle\beta|\hat{H}\Omega_1^p|\alpha\rangle \quad (2.53)$$

bestimmt. Die tatsächlichen MS-CASPT2 Energien werden durch Diagonalisierung der effektiven Hamiltonmatrix \mathbf{H}_{2nd}^{eff} gewonnen.

2.3 Quantendynamik

2.3.1 Die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung

Die Zeitentwicklung der Wellenfunktion $|\Psi(t)\rangle$ eines quantenmechanischen Systems wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}|\Psi(t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle \quad (2.54)$$

beschrieben. Im Allgemeinen wird $|\Psi(t)\rangle$ durch Entwicklung in einer Basis von zeitu-nabhängigen Basisfunktionen dargestellt. Für die Klasse der Hamilton-Operatoren, die

(2.15) entsprechen, kann $|\Psi(t)\rangle$ aus dem direkten Produkt einer (diabatischen) elektronischen Basis $\{|\psi_n\rangle\}$ und einer Basis von Kernwellenfunktionen $\{|\chi_{\nu_j}\rangle\}$ aufgebaut werden [86], wobei $\nu_j = 0, 1, 2, \dots$ für jeden Kernfreiheitsgrad $j = 1, 2, 3, \dots$

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n \sum_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \dots} C_{n, \nu_1 \nu_2 \nu_3 \dots}(t) |\psi_n\rangle |\chi_{\nu_1}\rangle |\chi_{\nu_2}\rangle |\chi_{\nu_3}\rangle \dots \quad (2.55)$$

Die Summe über n und ν_j wird abgebrochen. Hieraus erhält man den Zustandsvektor endlicher Dimension

$$\vec{C}(t) = \{C_{n, \nu_1 \nu_2 \nu_3 \dots}(t)\}. \quad (2.56)$$

In dieser Basis ist der Hamilton-Operator durch die Matrix

$$H_{n, \nu_1 \nu_2 \nu_3 \dots; n', \nu'_1 \nu'_2 \nu'_3 \dots} = \langle \chi_{\nu_1} | \langle \chi_{\nu_2} | \langle \chi_{\nu_3} | \dots \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_{n'} \rangle \dots | \chi_{\nu_3} \rangle | \chi_{\nu_2} \rangle | \chi_{\nu_1} \rangle \quad (2.57)$$

gegeben.

Einsetzen von (2.55) in die zeitabhängige Schrödingergleichung ergibt einen Satz gekoppelter Differentialgleichungen erster Ordnung:

$$i\hbar \frac{\partial \vec{C}(t)}{\partial t} = \mathbf{H} \vec{C}(t). \quad (2.58)$$

Obwohl die Lösung der Differentialgleichungen (2.58) im Prinzip ein Standardproblem der Numerik ist [144–146], muß beachtet werden, daß bei der Verwendung von N Basisfunktionen in jedem Freiheitsgrad, die zur konvergenten Darstellung benötigt werden, der numerische Aufwand mit N^{2f} skaliert. Durch Verwendung von *discrete variable representation* (DVR)- oder *finite basis representation* (FBR)-Methoden kann der Aufwand auf N^{f+1} , bei *fast Fourier transform* (FFT)-Verfahren auf ungefähr $N^f \log_2 N$ reduziert werden. Die Lösung der Differentialgleichungen — das zweite Teilproblem — kann mittels Standardintegrationsmethoden [144–148] wie dem Runge-Kutta-Verfahren durchgeführt werden. Im Laufe der Zeit wurden auch spezialisiertere Verfahren entwickelt, wie beispielsweise die *split operator* [149], *second order differencing* [150], *filter diagonalization* [151] oder die Lanczos [84, 152–155] Methode, wie auch die Entwicklung nach Tschebyscheffpolynomen [155–157].

2.3.2 MCTDH

Bei der Berechnung von Populationsdynamiken, Autokorrelationen und Spektren größerer Systeme mit mehreren Freiheitsgraden wird der numerische Aufwand schnell prohibitiv groß, weil der Aufwand exponentiell mit der Anzahl der Freiheitsgrade skaliert. Als effizientes Verfahren für die Behandlung der zeitabhängigen Wellenpaketdynamik von komplexen Systemen wurde die *multi-configurational time-dependent Hartree* (MCTDH) Methode entwickelt [158–160].

Im MCTDH-Ansatz wird die Wellenfunktion

$$|\Psi(\vec{R}, t)\rangle = \sum_{j_1}^{n_1} \dots \sum_{j_f}^{n_f} A_{j_1 \dots j_f} \times \varphi_{j_1}^{(1)}(r_1, t) \dots \varphi_{j_f}^{(f)}(r_f, t) \quad (2.59)$$

in einer Basis von *single-particle functions* (SPF) oder Ein-Teilchen-Funktionen mit zeitabhängigen Koeffizienten $A_{j_1 \dots j_f}$ entwickelt. Analog zur Propagation mit Standardmethoden wie in Kapitel 2.3.1 definiert, werden die Koeffizienten $A_{j_1 \dots j_f}$ nach

$$i \frac{\partial}{\partial t} A_{l_1 \dots l_f}(t) = \sum_{j_1}^{n_1} \cdots \sum_{j_f}^{n_f} A_{l_1 \dots l_f}(t) \langle \varphi_{l_i}^{(1)}(l_1, t) | \hat{H} | \varphi_{j_i}^{(1)}(r_1, t) \rangle \quad (2.60)$$

propagiert. Die Differentialgleichungen für die Ein-Teilchen-Funktionen sind etwas komplizierter:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_n^{(k)}(r_k, t) = (1 - \hat{P}_k) \sum_m \varrho^{(k)-1} \sum_j \langle \psi_m^{(k)} | \hat{H} | \psi_m^{(j)} \rangle \varphi_j^{(k)}. \quad (2.61)$$

\hat{P}_k ist der Projektionsoperator auf den Raum, der durch die Ein-Teilchen-Funktionen aufgespannt wird:

$$\hat{P}_k = \sum_j |\varphi_j^{(k)}\rangle \langle \varphi_j^{(k)}|. \quad (2.62)$$

Der Operator $\langle \psi_m^{(k)} | \hat{H} | \psi_m^{(j)} \rangle$ benutzt die Ein-Loch-Funktionen

$$\begin{aligned} \psi_j^{(k)}(r_1, \dots, r_{k-1}, r_{k+1}, \dots, r_f) &= \sum_{j_1} \cdots \sum_{j_{k-1}} \sum_{j_{k+1}} \cdots \sum_{j_f} A_{j_1 \dots j_{k-1} j_{k+1} \dots j_f}(t) \times \\ &\varphi_{j_1}^{(1)}(r_1, t) \cdots \varphi_{j_{k-1}}^{(k-1)}(r_{k-1}, t) \varphi_{j_{k+1}}^{(k+1)}(r_{k+1}, t) \cdots \varphi_{j_f}^{(f)}(r_f, t) \end{aligned} \quad (2.63)$$

und das Inverse der Ein-Teilchen-Dichtematrix

$$\varrho_{ij}^{(k)} = \langle \psi_i^{(k)} | \psi_j^{(k)} \rangle. \quad (2.64)$$

Im MCTDH-Ansatz (2.59) werden somit optimierte Ein-Teilchen-Funktionen in einer zeitabhängigen Basis benutzt, im Gegensatz zum Ansatz einer Standardwellenpaketpropagation (siehe Gleichung (2.55)), deren Basisfunktionen zeitunabhängig sind. Die Ein-Teilchen-Funktionen beschreiben die unkorrelierte Bewegung, während die Korrelation in den Koeffizienten $A_{l_1 \dots l_f}(t)$ dargestellt wird. Deshalb ist die Zahl der benötigten Ein-Teilchen-Funktionen n auch wesentlich kleiner als die Zahl der zeitunabhängigen Basisfunktionen N , aus denen die Ein-Teilchen-Funktionen zusammengesetzt werden. Wird davon ausgegangen, daß in einer normalen Wellenpaketpropagation mit f Freiheitsgraden und insgesamt N Basisfunktionen der Aufwand ungefähr proportional zu N^{f+1} ist, so skaliert eine äquivalente MCTDH-Propagation ungefähr proportional zu $n^{f+1} + n \cdot f \cdot N^2$. Obwohl in beiden Fällen der Aufwand für eine Rechnung exponentiell wächst⁸, so ist doch die MCTDH-Rechnung wesentlich effizienter, weil die Zahl der Ein-Teilchen-Funktionen n im allgemeinen wesentlich kleiner als die Zahl der zeitunabhängigen Basisfunktionen N ist: $n \ll N$. Obwohl die Integration der Differentialgleichungen (2.60) und (2.61) aufwendiger als im Falle einer Standardwellenpaketpropagation ist, läßt sich dennoch, aufgrund des exponentiellen Wachstums des Aufwandes mit N (Standardwellenpaketpropagation) oder n (MCTDH), mit MCTDH die Populationsdynamik bzw. Autokorrelationsfunktion wesentlich größerer Systeme berechnen.

⁸Für große Systeme dominiert im Falle der MCTDH-Propagation der Faktor n^{f+1} den Aufwand der Rechnung.

Kapitel 3

Spektroskopie und Photochemie von Ethen

3.1 Spektroskopie

3.1.1 Valenzzustände

Mittels Röntgenstrukturanalyse sowie aus der Analyse von Schwingungsrotationsspektren wurde die folgende Grundzustandsgeometrie bestimmt [161, 162]:

$$\begin{aligned}r(\text{C-C}) &= 1.335 \pm 0.003 \text{ \AA} \\r(\text{C-H}) &= 1.090 \pm 0.002 \text{ \AA} \\\angle \text{HCH} &= 117.4 \pm 0.5^\circ.\end{aligned}$$

Im Grundzustand gehört Ethen der Punktgruppe D_{2h} an.

Infrarot- und Raman-Spektren führen zu den in Tabelle 3.1 angegebenen Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes und deren Zuordnung. Sowohl die fundamentalen als auch die harmonischen Frequenzen sind wiedergegeben.

Das UV-Absorptionsspektrum des Ethens in Abbildung 3.1 besteht bis zum Ionisierungspotential aus einer Reihe von schlecht aufgelösten Banden und — darauf aufgesetzt — einigen Rydbergprogressionen. Ab ca. 6 eV (48400 cm^{-1}) beginnt eine sehr diffuse Absorptionbande, deren Maximum bei 7.6 eV (61300 cm^{-1}) liegt [19]. Darauf aufgesetzt sind einige scharfe Peaks, welche bei ungefähr 7 eV (56500 cm^{-1}) beginnen. Ab 8.7 eV (70000 cm^{-1}) beginnen weitere Banden, welche ebenfalls in ein, wenn auch schwächeres, Kontinuum eingebettet sind, dessen Zentrum sich um 9.6 eV (77400 cm^{-1}) befindet.

Bei der ersten Absorptionsbande $\tilde{A} \leftarrow X$ im UV handelt es sich um die $\pi\pi^*$ -Anregung in den ersten angeregten Valenzzustand (1^1B_{1u} - oder V). Sie besteht aus einer sehr diffusen Progression zwischen 5.5 eV (44400 cm^{-1}) und 9 eV (72600 cm^{-1}) [12, 13]. Die Bande ist homogen verbreitert. Ein detailliertes Spektrum in diesem Energiebereich ist in Abbildung 3.2 auf Seite 20 dargestellt.

Es wurde postuliert, daß sich in diesem Energiebereich noch ein schwacher, kaum sichtbarer, $\pi \rightarrow \sigma^*$ Übergang befinden müßte [2]. Darüber hinaus ist das Spektrum in diesem Bereich kaum interpretiert, da sich bei der Deutung von mit unterschiedlichen Methoden aufgenommen Spektren eine Reihe von Diskrepanzen und Unsicherheiten ergaben. Hinzu kommt, daß immer wieder Diskussion darüber aufkommen, welchen Charakter dieser Zustand besitzt (Valenz- oder Rydbergcharakter). Weder die exakte Lage des

Symmetrie	Mode	Frequenz [cm^{-1}]		Beschreibung
		fund.	harm.	
a_g	ν_1	3022	3156	C–H sym. Streck.
	ν_2	1625	1656	C–C Streck.
	ν_3	1344	1372	CH ₂ sym. Scher.
a_u	ν_4	1026	1045	Torsion
b_{1u}	ν_5	2989	3130	C–H Streck.
	ν_6	1444	1472	CH ₂ antisym. Scher.
b_{2g}	ν_7	940	960	antisym. CH ₂ Pyramid.
b_{2u}	ν_8	3105	3239	C–H antisym. Streck.
	ν_9	826	844	CH ₂ sym. Wiege.
b_{3g}	ν_{10}	3102	3207	C–H antisym. Streck.
	ν_{11}	1222	1249	CH ₂ antisym. Wiege.
b_{3u}	ν_{12}	949	968	sym. CH ₂ Pyramid.

Tabelle 3.1: Spektroskopisch ermittelte Grundzustandsschwingungsfrequenzen des Ethens [19, 162–164]. Neben den fundamentalen Frequenzen sind auch aus den Spektren berechnete harmonische Frequenzen angegeben [165].

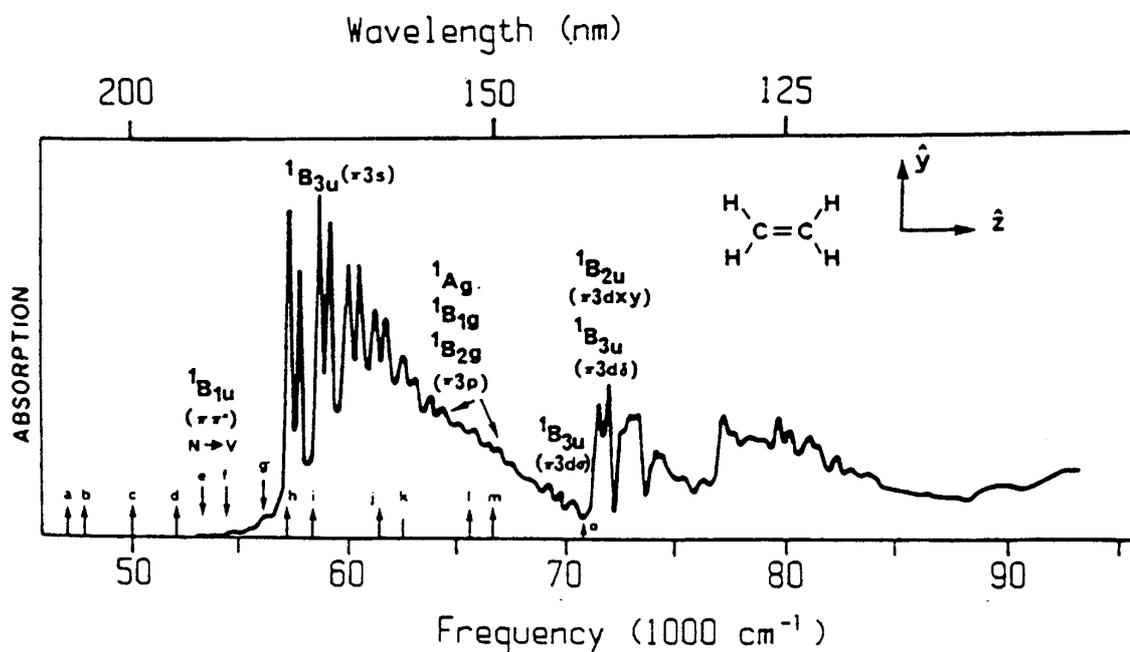


Abbildung 3.1: UV-Übersichtsspektrum des Ethens [19]. Eingezeichnet ist die Orientierung des Ethens gemäß der Mullikenkonvention. Für die Zuweisung der Zustände siehe [2, 14, 15, 19, 166].

0–0-Überganges noch die genaue Zuordnung der Progression ist bekannt. Der 0–0-Übergang kann zwar nicht direkt beobachtet werden, weil die Intensität in diesem Bereich sehr schwach ist, konnte aber zu 5.5 eV (44400 cm^{-1}) abgeschätzt werden [167].

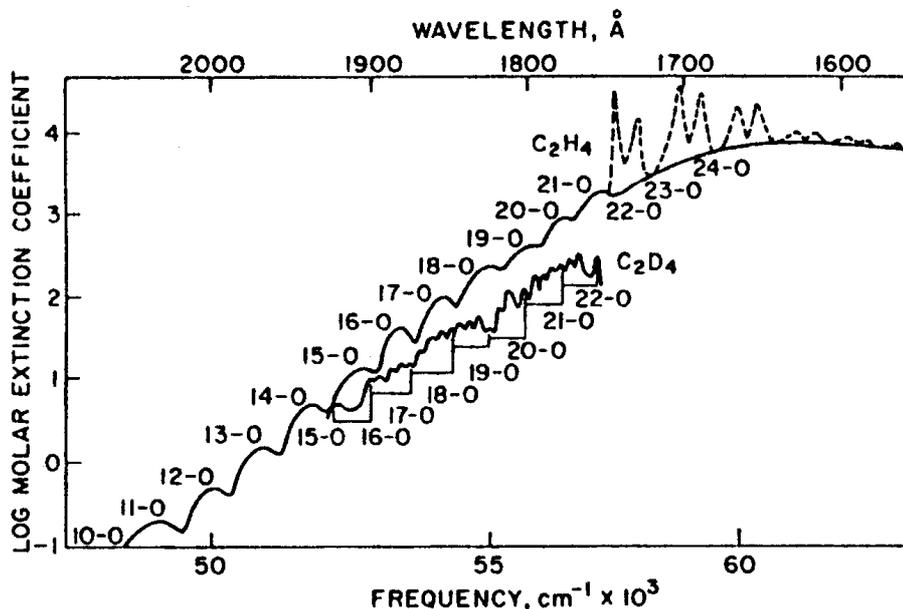


Abbildung 3.2: Absorptionsspektrum im Energiebereich des $\pi\pi^*$ -Überganges [15]. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen Spektren, die unter Zugabe von Stickstoff gewonnen wurden. Im Spektrum ohne Stickstoffzugabe (gestrichelte Linie) lassen sich gut die Banden des Rydbergüberganges erkennen.

Lange Zeit war ungeklärt, ob die in Abbildung 3.2 sichtbare Progression der C–C-Streckmode oder der Torsionsbewegung zuzuschreiben ist [12, 13, 15, 166]. Die Progression ist irregulär und hat einem mittleren Bandenabstand von ca. 800 cm^{-1} in C_2H_4 [12]. In ersten Untersuchungen wurde, in Analogie zu den Runge-Schumann-Banden in Sauerstoff, die Progression der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Streckbewegung zugeschrieben [168]. Aufgrund von Isotopenaustauschexperimenten, in denen die Peaks des deuterierten Ethens zwar besser aufgelöst, jedoch das Spektrum durch das Auftauchen von *hot bands* verkompliziert ist, wiesen McDiarmid und Charney [18] der Progression die Torsion zu. Mulliken und Merer [12, 17] wiesen schon frühzeitig darauf hin, daß es einseitig ist, bei einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung zu erwarten, daß die C–C-Streckbewegung ebenfalls ausgelenkt wird; siehe hierzu Kapitel 3.2. Sie interpretierten das Spektrum neu und kamen zu dem Schluß, daß die Progression sowohl durch die C–C-Streckbewegung als auch durch die Torsion gebildet wird. Aufgrund von Berechnungen von Franck-Condon-Faktoren kamen Warshel und Karplus zu dem Schluß, daß die Torsion die dominante Mode sein muß, während die C–C-Streckmode von untergeordneter Bedeutung ist [58, 169]. Daneben gibt es noch Untersuchungen, welche die Progression der symmetrischen CH_2 -Wiegenschwingung zuordnen [170]. Diese Zuordnung ist jedoch nicht allgemein hin akzeptiert.

Neben der Interpretation des UV-Absorptionsspektrums wurde die Dynamik im angeregten Zustand mittels Resonanz-Raman-(RR)-Spektroskopie untersucht. Aus RR-Spektren läßt sich der Gradient und die Verschiebung des Minimums der Potentialfläche des

angeregten Zustandes bestimmen [171–173]. Raman- und Resonanz-Raman-Spektren (in Abbildung 3.3 dargestellt) zeigen, daß bei resonanter Anregung neben den dominanten Moden der Torsion ν_4 und Streckbewegung ν_2 , Anregung von ein bis zwei Quanten der HCH-Scherenbewegung ν_3 gefunden werden [19]. Weiterhin findet sich in den RR-Spektren kein Hinweis auf eine Anregung der C–H-Streckmoden.

Die diffuse Struktur der Bande des V -Zustandes spricht für eine homogene Verbreiterung. Erst mit der Entwicklung von Lasersystemen, die Femtosekunden-Pulse im UV erzeugen können, wurde es möglich, die eigentliche Lebensdauer des V -Zustandes zu messen [174]. In Untersuchungen mit 125 fs Laserpulsen mit einer Wellenlänge von 200 nm wurde die Lebenszeit des V -Zustandes zu $\tau_{IC} = 30 \pm 15$ fs bestimmt [23]. Mestagh et al. führten Experimente mit 180 fs Laserpulsen bei 200 nm durch [24]. Sie fanden eine Lebenszeit von 20 ± 10 fs. Beide Untersuchungen benutzten ein *time of flight* Massenspektrometer zur Detektion der mit dem zweiten Laserimpuls ionisierten Moleküle.

3.1.2 Rydberg-Zustände

Im Übersichtsspektrum in Abbildung 3.1 ist erkennbar, daß Rydberg-Übergänge das Spektrum dominieren. Im Energiebereich des $\pi\pi^*$ -Übergangs (siehe Abb. 3.2) ist der erste Rydberg-Zustand bei 7.11 eV (57350 cm^{-1}) zu erkennen. Daß es sich bei den scharfen Peaks tatsächlich um Rydbergübergänge handelt, läßt sich leicht durch Quenching mit Stickstoff zeigen [168]. Der Grenzwert dieser Rydbergserie liegt bei 10.51 eV. Dieser erste Übergang in einen Rydberg-Zustand wurde von einer Reihe von Autoren dem $\pi 3s$ -Zustand zugewiesen [2, 19, 21, 166]. In RR-Untersuchungen hat McDiarmid gefunden, daß bei Anregung in den $\pi 3s$ -Rydberg-Zustand sowohl die Torsions- als auch die C–C-Streckmode angeregt werden [14], wobei festzustellen ist, daß die Torsion wesentlich schwächer angeregt wird. Rijkenberg und Buma haben diesen Befund in *resonance enhanced multiphoton ionisation*-(REMPI)-Untersuchungen bestätigt [175]. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Torsionspotential von Rydberg-Zuständen, welches bei einem Torsionswinkel von ca. 25° ein Minimum aufweist [2]. Zudem ist der HCH-Scherwinkel größer als im Grundzustand [16]. Nähere Untersuchungen des Rydberg-Zustandes werden dadurch erschwert, daß die breite $\pi\pi^*$ -Anregung ebenfalls in diesem Energiebereich liegt und nicht separiert werden kann.

Im Energiebereich des $\pi\pi^*$ -Überganges existieren noch einige weitere Übergänge in Rydberg-Zustände. Williams und Cool haben den $\pi 3p_y$ -Zustand bei 7.80 eV und den $\pi 3p_x$ -Zustand bei 8.28 eV gefunden [176]. Sie liegen damit in guter Übereinstimmung mit anderen Autoren, die die Anregungsenergien dieser Zustände zwischen 7.7 eV und 8.3 eV einordnen [2, 14, 175, 177]. In älteren Untersuchungen wurde gefunden, daß die Anregungsenergien der $\pi 3p$ -Rydberg-Zustände zwischen 7.2 eV und 7.4 eV liegen [166, 178]. Die $\pi 3p_x$ - und $\pi 3p_y$ -Rydberg-Zustände sind aufgrund der $g \not\leftrightarrow g$ -Regel einphotonenverboten. In RR-Untersuchungen von Sension und Hudson wurde eine Anregung der Torsions-, der symmetrischen Scherenmode und der Streckmode gefunden [19]. Williams und Cool finden außerdem eine Duschinsky-Rotation [179] der C–C-Streckmode mit der symmetrischen Scherenbewegung [176].

Die nächsten Rydberg-Zustände sind die $\pi 3d$ -Rydberg-Zustände, von denen drei einphotonenerlaubt sind. Die Absorptionsbande bei 8.62 eV (69540 cm^{-1}) wurde von Muliken [166] und Robin [2] dem $\pi 3d\sigma$ -Zustand zugewiesen, während sie die Absorptionsbande bei 8.91 eV (71840 cm^{-1}) den $\pi 3d\delta$ - und $\pi 3d_{xy}$ -Zuständen zuwies. Andere Autoren vermuten in diesem Energiebereich noch die $\pi 3d_{yz}$ - und $\pi 3d_{xy}$ -Zustände [21, 34]. In

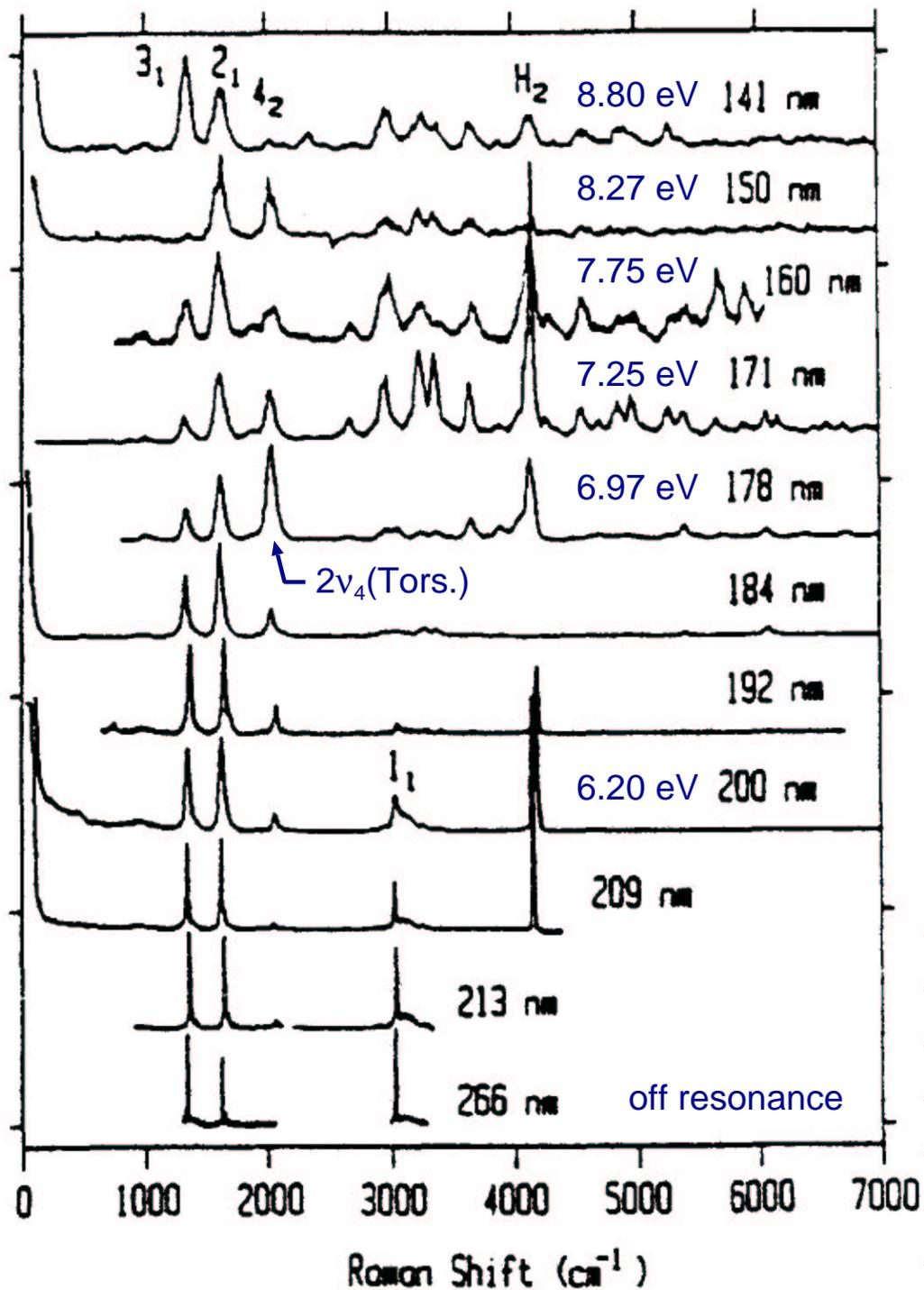


Abbildung 3.3: Raman- und Resonanz-Raman-Spektrum von Ethen [19]. Die Anregung bei 266 nm findet im nicht resonanten Bereich statt. Ab 209 nm beginnt der $\pi\pi^*$ -Übergang. Das Maximum der $\pi\pi^*$ -Bande liegt bei 7.6 eV oder 163 nm.

diesen Zuständen wird die Torsionsmode weniger als die C–C-Streckmode und die symmetrische Scherenbewegung angeregt [19]. Die starke Duschinsky-Rotation der letztgenannten Moden in den $\pi 3d$ -Rydberg-Zuständen macht die Interpretation schwierig [19].

Im Bereich ab 9.6 eV (78000 cm^{-1}) befinden sich noch die $4f$ -Rydberg-Zustände. Die $4f$ -Rydberg-Zustände erfahren ebenfalls starke Auslenkungen in der C–C-Streckkoordinate und der Torsion um die C–C-Bindungsachse [176]. Die stärksten Intensitäten werden in der ersten Torsionsobermode gefunden. Auch die Zuordnung dieser Zustände wird kontrovers diskutiert [13, 19].

Obwohl die niedrigen Rydberg-Zustände mit dem $\pi\pi^*$ -Zustand energetisch überlappen, sollen diese nicht in das odell einbezogen werden, da diese anderweitig untersucht wurden [2, 13]. Zudem sind die Rydberh-Zustände in dem für die Dynamik wichtigen Bereich der konischen Durchschneidungen der Valenzzustände energetisch weit von den Valenzzuständen separiert. Eine Wechselwirkung der Valenz- mit den Rydberg-Zuständen kann nicht ausgeschlossen werden, soll aber zunächst ignoriert werden. Wenn im folgenden vom Absorptionsspektrum des Ethens die Rede ist, dann ist der Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum zwischen 5.5 (44400 cm^{-1}) und 9 eV (72600 cm^{-1}) gemeint.

3.2 Theoretische Berechnungen von Anregungsenergien und Geometrien

3.2.1 Valenzzustände

Der Grundzustand N (1^1A_g) des planaren Ethens besitzt die elektronische Konfiguration $1a_g^2 1b_{1u}^2 2a_g^2 2b_{1u}^2 1b_{2u}^2 3a_g^2 1b_{3g}^2 1b_{3u}^2$. Angemerkt sei hier, daß in der Literatur vielfach dadurch Verwirrung herrscht, daß es innerhalb der D_{2h} Punktgruppe sechs verschiedene Möglichkeiten gibt, die \hat{C}_2 -Rotationsachsen innerhalb des Koordinatensystems festzulegen. Dies führt dann zu einer Vertauschen der Indizes. In dieser Arbeit soll die Mullikenkonvention benutzt werden, in der die x -Achse senkrecht zur Molekülebene¹ und die z -Achse entlang der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsachse liegt, siehe Abbildung 3.4.

Das π -Orbital ist von b_{3u} -Symmetrie, während das π^* -Orbital von b_{2g} -Symmetrie ist. Im folgenden wird die Konfiguration des Grundzustandes auch als π^2 bezeichnet. Nach Mulliken wird der 1^1A_g -Zustand auch als der N -Zustand bezeichnet.

In Tabelle 3.2 sind einige berechnete Grundzustandsfrequenzen zusammengefaßt. Es sind sowohl Frequenzen in der harmonischen Näherung als auch berechnete Fundamentalfrequenzen angegeben. In Untersuchungen von Martin et al. wurde gezeigt, daß die berechneten fundamentalen Frequenzen gut mit dem Experiment übereinstimmen, wenn ein ausreichend großer Basissatz verwendet wird [180]. Auch Tests der MP2-Methode haben gezeigt, daß es wichtig ist, einen ausreichend großen Basissatz zu verwenden [181]. Zu kompakte Basissätze führen vor allem zu Fehlern in der Bestimmung von C–H-Streckfrequenzen.

Der erste angeregte Singulett-Valenzzustand ist der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zustand von 1^1B_{1u} -Symmetrie, dessen vertikale Anregungsenergie bislang nicht genau bekannt ist. Er wird

¹In der spektroskopischen Literatur wird häufig die sogenannte Herzberg-Konvention benutzt, nach der die z -Achse senkrecht zur Molekülebene steht und die x -Achse entlang der Bindungsachse liegt. Beim Vergleich von Zuständen und Zustandsenergie sollte immer überprüft werden, wie die Achsen definiert sind.

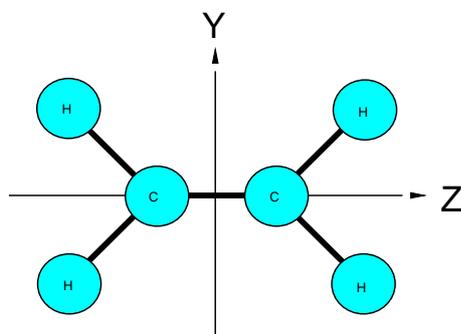


Abbildung 3.4: Lage der Koordinatenachsen im Ethen.

Symmetrie	Mode	harm. Freq.			anharm. Freq.		Beschreibung
		(a)	(b)	(c)	(a)	(d)	
a_g	ν_1	3157	3204	3231	3016	3108	C–H sym. Streck.
	ν_2	1672	1691	1709	1621	1676	C–C Streck.
	ν_3	1369	1390	1398	1341	1376	CH ₂ sym. Scher.
a_u	ν_4	1044	1078	1061	1026	1040	Torsion
b_{1u}	ν_5	3139	3189	3212	2979	3071	C–H Streck.
	ν_6	1479	1487	1524	1440	1492	CH ₂ antisym. Scher.
b_{2g}	ν_7	942	946	939	929	922	CH ₂ Pyramid.
b_{2u}	ν_8	3246	3304	3321	3100	3190	C–H antisym. Streck.
	ν_9	823	832	853	821	853	CH ₂ sym. Wiege.
b_{3g}	ν_{10}	3219	3280	3300	3076	3175	C–H antisym. Streck.
	ν_{11}	1242	1251	1277	1223	1257	CH ₂ antisym. Wiege.
b_{3u}	ν_{12}	967	984	974	949	959	CH ₂ Pyramid.

 Tabelle 3.2: Berechnete harmonische und fundamentale Grundzustandsfrequenzen in cm^{-1} : (a) CCSD(T)/cc-pVTZ [180], (b) MP2/TZ2P [182], (c) 2RCISD/TZ2P [183], (d) 2RCISD/TZ2P [184].

nach Mulliken als der V -Zustand bezeichnet. Der hochliegende V -Zustand liegt in der Mannigfaltigkeit der Rydberg-Zustände, wie sich aus Tabelle 3.4 auf Seite 27 ablesen läßt.

In Kapitel 3.1 wurde bereits beschrieben, daß spektroskopisch das Maximum der Bande bei 7.66 eV liegt. Lindh et al. [48] und Krebs et al. [44] haben mit MR-SDCI-Rechnungen eine vertikale Anregungsenergie von 7.9 ± 0.9 eV ermittelt. Die Diskrepanz zu dem spektroskopischen Wert wurde von Petrongolo et al. durch nichtadiabatische Wechselwirkung des V -Zustandes mit dem $\pi 3p_y$ -Zustand erklärt [21]. Berechnungen auf EOM-CCSD Niveau ergaben Anregungsenergien zwischen 7.7 eV und 8.0 eV [185]. CIS-Rechnungen geben die experimentellen Werte gut wieder [40]. Bei Benutzung von SAC-CI werden zu hohe Anregungsenergien von 8.2 eV gefunden [37].

Aufgrund der extremen Schwingungsverbreiterung des $\pi\pi^*$ -Überganges ist die Bestimmung der vertikalen Anregungsenergie aus den Absorptionsspektren schwierig, so daß häufig argumentiert wird, daß den theoretischen Werten der Vorzug zu geben sei [41, 43]. Viele Autoren gehen davon aus, daß die vertikale Anregungsenergie des V -Zustandes eher 8 eV beträgt [21, 43, 49, 186, 187]. Andererseits haben Müller et al. [46] mit aufwendigen MR-CI-Rechnungen die vertikale Anregungsenergie des 1^1B_{1u} -Zustand zu 7.7 eV bestimmt. Sie argumentieren, daß eine große Anzahl von CSFs notwendig ist, um zu einer korrekten Beschreibung des V -Zustandes zu gelangen. Müller et al. brauchen daher keine nichtadiabatische Kopplung zu bemühen, um die Lage der Absorptionsbande des V -Zustandes zu erklären.

Hinzu kommt, daß es seit langem Kontroversen über die Natur des V -Zustandes und dessen Ausdehnung² gibt [41, 142]. Der Ortsquadratserwartungswert $\langle x^2 \rangle$ ist stark abhängig von der verwendete Methode und dem Basissatz. Es ist bekannt, daß ROHF- und CASSCF-Rechnungen den 1^1B_{1u} -Zustand viel zu diffus beschreiben [34, 41, 49]. ROHF-Rechnungen findet einen $\langle x^2 \rangle$ -Erwartungswert von $43 a_0^2$. Damit wäre der V -Zustand von Rydbergcharakter. Dies hängt damit zusammen, daß der $\pi\pi^*$ -Zustand und der $\pi 3d_{xy}$ -Rydberg-Zustand sich energetisch nahe kommen und dadurch mischen, wenn nicht genügend Korrelation erfaßt wird. Buenker und Peyerimhoff haben später in MRCI-Rechnungen einen Wert von $\langle x^2 \rangle = 29.9 a_0^2$ gefunden [188]. McMurchie und Davidson haben diese Rechnungen mit einer besseren Auswahl der Referenzkonfigurationen wiederholt und $\langle x^2 \rangle = 17.8 a_0^2$ gefunden [34]. Eine Wiederholung dieser Rechnung mit mehr Polarisationsfunktionen im Basissatz erbrachte einen $\langle x^2 \rangle$ -Erwartungswert von $22.5 a_0^2$ [35]. Die Benutzung einer großen ANO-Basis erbrachte Werte zwischen 15 und $16 a_0^2$ [48]. Davidson [49] hat darauf hingewiesen, daß der Referenzraum in [48] dadurch stark eingeschränkt ist, daß nur ein einziges Orbital vom π^* -Typ verwendet wurde. Um verlässliche Werte zu erhalten, hat Davidson große CI-Rechnungen unter Einbeziehung aller π -artiger Orbitale durchgeführt und kommt zu dem Ergebnis: $\langle x^2 \rangle = 18.6 a_0^2$. Daß der V -Zustand zu diffus beschrieben wird, liegt daran, daß der V -Zustand aufgrund fehlender dynamischer Korrelation energetisch zu hoch liegt, somit in die Nähe von Rydberg-Zuständen rückt, was zu einer starken, künstlichen Valenz/Rydberg-Mischung führt. Müller et al. haben hierzu ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt und bestätigt, daß der V -Zustand ein Valenzzustand mit einem Ortsquadratserwartungswert von $\langle x^2 \rangle \approx 17 a_0^2$ ist [46].

In all diesen Untersuchungen wird deutlich, daß für die korrekte Beschreibung von vertikalen Anregungsenergien und Ausdehnungen der Elektronenwolke der Zustände ei-

²Betrachtet wurde hier meist analog zu den Rydberg-Zuständen $\langle x^2 \rangle$, siehe hierzu Kapitel 3.2.2.

ne genaue Behandlung der Elektronenkorrelationsenergie notwendig ist. Insbesondere ist die $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Korrelation nicht zu unterschätzen [48, 49]. Das Ziel dieser Arbeit soll nicht die genaue Bestimmung der vertikalen Anregungsenergien sein, weshalb für weitere Details auf die ausgedehnten Studien von Krebs und Buenker [44] und Müller et al. [46] verwiesen werden soll.

Die Bestimmung der 0–0-Übergänge erfordert die Ermittlung der Gleichgewichtsgeometrien der angeregten Zustände. Der V -Zustand besitzt eine Minimumsgeometrie, bei der die CH_2 -Gruppen um 90° gegeneinander verdreht sind (D_{2d} -Punktgruppe). In Untersuchungen von Mebel et al. [43, 189] wurden die 0–0-Anregungsenergien auf MRCI- und EOM-CCSD-Niveau untersucht. Die MRCI-Rechnungen ergeben eine vertikale Anregungsenergie von 8.13 eV, adiabatisch ergibt sich 5.45 eV. Die CCSD-Rechnung liefert vertikal 8.00 eV und adiabatisch 5.77 eV für den V -Zustand. Die benutzten Geometrien wurden auf CASSCF-Niveau bestimmt. Für den 1^1B_{1u} -Zustand wurde eine Bindungslänge von 1.357 Å gefunden, der Kohlenstoff-Wasserstoffabstand beträgt 1.091 Å, und der HCC-Winkel 124.3° [43, 60, 190].

Molina et al. [54] haben den V -Zustand mittels MS-CASPT2-Rechnungen untersucht, in denen sie die in Tabelle 3.3 wiedergegebenen Bindungsparameter für den Grund- und den $\pi\pi^*$ -Zustand finden. Im Vergleich mit den CASSCF-Rechnungen von Mebel fällt auf, daß die CASSCF-Rechnungen den C–C-Abstand gut wiedergegeben, der C–H-Abstand und der HCC-Winkel dagegen etwas unterschätzt wird. Es läßt sich außerdem ablesen, daß nach Photoanregung in den V -Zustand ein starker Gradient in Richtung der C–C-Streckbewegung vorhanden sein muß. Bei 90° Torsion ist die Wechselwirkung der π -Orbitale hingegen verschwunden, was dazu führt, daß im Grundzustand die Bindung gebrochen und der Abstand verlängert ist, im V -Zustand hingegen die Repulsion fehlt, wodurch der kürzere C–C-Abstand bewirkt wird. Da die Anregungsenergie der Rydberg-Zustände mit dem Torsionswinkel wächst, aber der V -Zustand auf ca. 5.5 eV abgesenkt wird, wird die Valenz-/Rydbergmischung mit steigendem Torsionswinkel immer geringer [44].

Torsion [$^\circ$]	$N (1^1A_g)$			$V (1^1B_{1u})$
	r_{CC}	r_{CH}	$\angle HCC$	r_{CC}
0	1.337	1.074	121.6	1.514
15	1.339	1.074	121.6	1.517
30	1.347	1.075	121.7	1.450
45	1.361	1.076	121.8	1.404
60	1.385	1.076	121.8	1.380
75	1.425	1.075	121.6	1.371
90	1.452	1.074	121.4	1.362

Tabelle 3.3: C–C-Bindungsabstand in Abhängigkeit von der Torsion. Die Geometrien wurden bei festem Diederwinkel mit MS-CASPT2-Rechnungen optimiert [54].

Als weiterer wichtiger Valenzzustand ist der Z -Zustand (in Mulliken nomenklatur) zu nennen; es handelt sich hierbei um den Zustand mit π^{*2} -Konfiguration. Dieser Zustand ist spektroskopisch schlecht zu untersuchen, weil er eine extrem hohe vertikale Anregungsenergie besitzt [12, 33]. Seine Bedeutung für das Spektrum und die Dynamik wird aus

der Tatsache deutlich, daß der Z -Zustand bei Torsion um 90° energetisch in die Nähe des V -Zustandes kommt [33, 54]. An der 90° -Geometrie wechseln die Symmetrien der Zustände: Der V' -Zustand ist nun (in D_{2d}) von 1^1B_2 -Symmetrie; die Wellenfunktion von N' (1^1B_1) und Z' (1^1A_1) ist eine 1:1 Mischung der entsprechenden Wellenfunktionen von N und Z des planaren Ethens [12].

Von den bisher vorgestellten elektronischen Zuständen sollen nur der N -, V - und Z -Zustand betrachtet und dabei die Rydberg-Zustände vorerst außer acht gelassen werden. Begründet wird dies damit, daß bei den für die Dynamik wichtigen Geometrien (siehe nächstes Kapitel) die Rydberg-Zustände energetisch weit oberhalb der Valenzzustände sind und somit in der Dynamik keine Rolle spielen. Denn die konischen Durchschneidungen des V - mit dem Z -Zustand und des Z - mit dem N -Zustand liegen bei Geometrien mit Torsionswinkeln um die 90° [33, 57]. An diesen Geometrien sind die Rydberg-Zustände von den betrachteten Valenzzuständen um mehrere Elektronenvolt separiert. Ein weiterer Grund für die Vernachlässigung der Rydberg-Zustände liegt darin, daß wir Ethen als den Beginn der Reihe der Polyene und als Modell für die längeren Polyene ansehen. In den längeren Polyenen liegen die Valenzzustände wesentlich tiefer, so daß der Wechselwirkung mit den Rydberg-Zuständen weniger Bedeutung zukommt.

3.2.2 Rydberg-Zustände

Die Rydberg-Zustände sind wesentlich diffuser als die Valenzzustände. Als Maß für die Ausdehnung der Zustände wird der Ortsquadratserwartungswert $\langle x^2 \rangle$ herangezogen. So haben z.B. die $\pi 3d$ -Rydberg-Zustände Erwartungswerte des Ortsquadrates von $\langle x^2 \rangle \approx 90 a_0^2$, während für den Grundzustand $\langle x^2 \rangle \approx 17 a_0^2$ gilt.

In Tabelle 3.4 ist eine Übersicht über die elektronisch angeregten Zustände und deren vertikalen Anregungsenergien gegeben. Man kann erkennen, daß der hochliegende erste angeregte Valenzzustand (V) energetisch Nahe einer ganzen Reihe von Rydberg-Zuständen zu finden ist, was die Interpretation von Spektrum und theoretischen Ergebnissen erschwert.

Zustand	Anregungsenergie [eV]			EXP
	(SC) ² /IDDCI ^a	CASPT2 ^b	EOM-CCSD(T) ^d	
$1^1A_u(\pi 3d_{yz})$	8.99	8.94	9.01	
$1^1B_{1u}(V)$	8.09	8.40	7.99	$7.6^d/8.00^e$
$1^1B_{2u}(\pi 3d_{xy})$	9.04	9.18	9.25	9.05^f
$1^1B_{3u}(\pi 3s)$	7.12	7.17	7.26	7.11^{cg}
$2^1A_g(\pi 3p_x)$	8.31	8.40	8.45	8.28^h
$1^1B_{1g}(\pi 3p_y)$	7.75	7.85	7.93	7.80^h
$1^1B_{2g}(\pi 3p_z)$	7.91	7.95	7.97	7.90^h

^a [45]; ^b [41]; ^c [42]; ^d [21]; ^e theoretische Abschätzung [34]; ^f [166]; ^g [12]; ^h [176]

Tabelle 3.4: Übersicht über die angeregte Singulettzustände des Ethens.

Die Berechnung der vertikalen Anregungsenergien der Rydberg-Zustände erweist sich als problematisch, weil die Energien stark von dem benutzten Basissatz und der Methode abhängen [45]. Man kann erkennen, daß die angegebenen Methoden die Anregungsener-

gien meist überschätzen. CASPT2 liefert Anregungsenergien, welche für die Rydberg-Zustände innerhalb von 0.2 eV zu den experimentellen Werten liegen, für den V -Zustand allerdings einen großen Fehler aufweisen. Die EOM-CCSD(T) Rechnungen geben die experimentellen Werte gut wieder und der V -Zustand wird mit vergleichbarer Qualität beschrieben. Perez-Casany et al. erreichen mit den (SC)²/IDDCI Rechnungen die beste Qualität bei den Rydberg-Zuständen. Diese Rechnungen zeigen, daß man große aktive Räume oder eine große Anzahl von *configuration state-functions* für das CI benötigt, um zuverlässige Werte zu erhalten. Die Rydberg-Zustände sind allerdings unproblematischer in der Beschreibung als der V -Zustand (siehe Kapitel 3.2.1).

Die Rydberg-Zustände haben allesamt verzerrte Geometrien. Für den $\pi 3s$ -Rydberg-Zustand wurde in CASSCF-Geometrieoptimierungen ein verlängerter Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsabstand (r_{CC}) von 1.417 Å gefunden, die Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstände (r_{CH}) sind auf 1.071 Å verkürzt [43]. Die HCC-Bindungswinkel liegen bei 120° und der Torsionswinkel wird zu 20° bestimmt [43]. Für die $3p_x$ -, $3p_y$ -, und $3p_z$ -Zustände sind die Geometriedaten in Tabelle 3.5 zusammengefaßt. Die Minimumgeometrie dieser Zustände besitzt jeweils eine leichte Verdrillung der CH₂-Gruppen gegeneinander. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände sind alle verlängert, während sich die Bindungswinkel wenig ändern.

Zustand	r_{CC} [Å]	r_{CH} [Å]	$\angle HCC$ [°]	$\angle HCCH$ [°]
$3s$	1.402	1.075	118.8	20.0
$3p_x$	1.399	1.075	120.8	39.0
$3p_y$	1.396	1.077	120.2	13.0
$3p_z$	1.308	1.077	121.5	20.0

Tabelle 3.5: Geometrien der untersten Rydberg-Zustände auf CASSCF-(2,11)-Niveau [43]. Der Torsionswinkel wurde auf EOM-CCSD-Niveau bestimmt.

Mebel et al. [43] haben Frequenzanalysen der Rydberg-Zustände ausgeführt. Dabei fanden sie größtenteils ähnliche Frequenzen im Grundzustand und in den Rydberg-Zuständen. Lediglich die Frequenz der Torsionsmode war aufgrund der gebrochenen π -Bindung halbiert.

3.3 Berechnung von Potentialflächen

Schon in den ersten Vorhersagen von Olsen [191] und Mulliken [192], in denen theoretischen Beschreibung der Doppelbindung des Ethens anhand von simplen Molekülorbital-(MO)-Modellen und Symmetrieüberlegungen vorgenommen wurden, wurde angenommen, daß der $\pi\pi^*$ -Zustand in seiner Gleichgewichtsgeometrie senkrecht zueinander stehende CH₂-Gruppen aufweisen muß. Mulliken interpretierte die Photochemie von Ethen derart, daß nach Photoanregung ein Elektron aus dem π - in das π^* -Orbital übergeht. Die antibindende Wirkung des π^* -Orbitals führt dazu, daß eine CH₂-Gruppe rotiert wird, um die Wechselwirkung der $2p$ -Orbitale am Kohlenstoff zu minimieren. Mullikens Überlegungen folgend erhielt man in den ersten Rechnungen die in Abbildung 3.5 dargestellten Potentialkurven der Zustände von Ethen entlang der Torsion [12].

In Abbildung 3.5 läßt sich erkennen, der der N -Zustand eine Rotationsbarriere von ca. 3 eV aufweist, während der V - und Z -Zustand, ebenso wie der Triplettzustand T , durch

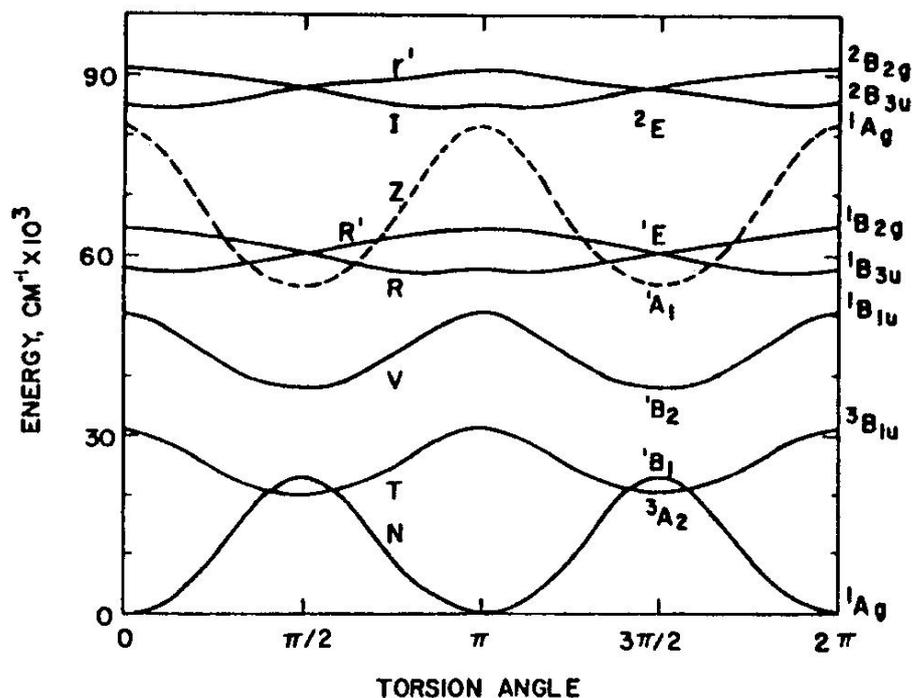


Abbildung 3.5: Potentialkurven von Grund- und angeregten Zuständen nach Mulliken [12].

Torsion abgesenkt werden. Bei einem Torsionswinkel von 90° wäre der energetisch tiefste Zustand der Triplettzustand, während N und V einen Abstand von ca. 2 eV haben.

An der senkrechten Geometrie ist der Überlapp zwischen den am Kohlenstoff befindlichen p -Orbitalen minimal. Betrachtet man die Potentialkurven des N -, V - und Z -Zustandes entlang der Torsion, so fällt auf, daß vertikal ein relativ großer Abstand der Valenzzustände zueinander besteht und die angeregten Valenzzustände zudem in die Mannigfaltigkeit der Rydberg-Zustände eingebettet sind. Nach einer Torsion von 90° ist der Energieabstand zwischen Grundzustand und ersten angeregten Zustand auf ca. zwei bis drei eV, je nach Methode, zusammengeschrumpft und der Z -Zustand wird unterhalb des V -Zustandes gefunden [33, 52, 55].

In Zusammenhang hiermit ist oft von dem Phänomen der *sudden polarisation* die Rede. Hiermit ist gemeint, daß an der D_{2d} -Geometrie kleine Auslenkungen entlang der Pyramidalisierungscoordinate zu großen Änderungen in der Wellenfunktion und den Dipolmomenten führen [32, 193–195]. Bunker et al. haben Potentialhyperflächen und Dipolmomentflächen auf CI-Niveau berechnet [33]. Sie finden, daß bei Torsion Z unter V kreuzt und bei den D_{2d} -Geometrie der Energieabstand zwischen N und Z 3.7 eV beträgt. Ihre Dipolmomentflächen zeigen den starken Anstieg des Dipolmomentes, wobei die Änderung des Dipolmomentes in der Nähe der konischen Durchschneidung zwischen V und Z bei einem Torsionswinkel von ca. 82° am stärksten ist. Innerhalb von 10° Pyramidalisierung ändert sich das Dipolmoment von 0 auf ca. 4 Debye³.

Zur Erklärung werden die beiden Valenzzustände als Linearkombination zweier ionischer Zustände beschrieben, genannt Z_1 - und Z_2 -Zustand⁴, die bei Vorhandensein von Pyramidalisierung definiert sind [55]. Diesen beiden Zuständen entsprechen zwei zwi-

³An den D_2 -Geometrien muß das Dipolmoment aus Symmetriegründen genau gleich Null sein.

⁴Nicht zu verwechseln mit dem Z -Zustand nach Mulliken.

terionische Zustände [32]. Die Pyramidalisierung koppelt diese beiden Zustände, woraus sich aus kleinen Änderungen der Pyramidalisierungswinkeln große Änderungen des Dipolmomentes ergeben. Die Ladungsverteilung dieser Quasidiabaten variiert nur langsam mit der Änderung der Kerngeometrie [33, 186].

Ohmine et al. [55] haben zur Bedeutung der ionischen Zustände ein einfaches, intuitives Bild, siehe Abbildung 3.6, entworfen: Im Falle unendlich weit voneinander getrennter Methylengruppen wird der Z_1 -Zustand auf zwei Singulett-Methylengruppen reduziert [196]. Führt man diese beiden Methylengruppen zusammen, so kann man die σ -Bindung als Ladungstransfer vom σ -Orbital des einen Methylen in das leere π -artige Orbital der anderen Methylengruppe auffassen, die bei kleineren C–C-Abständen in die σ -Bindung des pyramidalisierten Ethens übergeht. Im nicht pyramidalisierten Z_2 -Zustand hingegen besitzt die (a)-Methylengruppe ein doppelt besetztes π -Orbital, die (b)-CH₂-Gruppe wird zu derjenigen, die die σ -Bindung aufbaut. Da Methylen mit doppelt besetztem π -Orbital linear ist, führt dies bei Streckung der C–C-Bindung zur Anregung der HCH-Scherenbewegung (Kopplung zwischen V - und Z -Zustand).

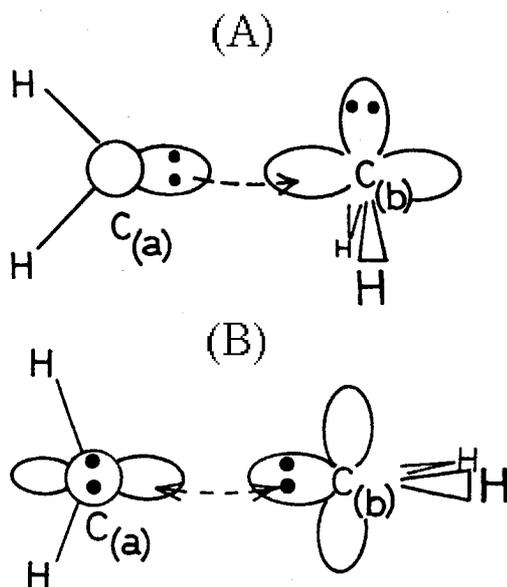


Abbildung 3.6: Elektronische Konfiguration der beiden zwitterionischen Zustände Z_1 und Z_1 an verlängertem C–C-Abstand [55]. (A) beschreibt den Z_1 Zustand, (B) beschreibt Z_2 .

Im Bereich der konischen Durchschneidung von V - und Z -Zustand sind extrem starke nichtadiabatische Effekte zu erwarten. Dormans et al. haben die nichtadiabatischen Kopplung zwischen den beiden Zuständen mittels der Ableitung der Wellenfunktion nach der Torsionskoordinate berechnet und ein singuläres Kopplungselement am Punkt der konischen Durchschneidung gefunden [52].

Schon früh wurde in Zusammenhang mit den *sudden-polarisation effect* vorgeschlagen, daß die Pyramidalisierung für den strahlungslosen Transfer in den Grundzustand verantwortlich ist [50, 197]. Um ein größeres Verständnis für die Photoreaktion zu erhalten, wurden zweidimensionale Flächen entlang Torsion und Pyramidalisierung von Buenker et al. [33], Ohmine [55], Ben-Nun et al. [66], Groenenbroom [22] und Zijlstra [194] untersucht. In diesen Untersuchungen wurde gefunden, daß die Durchdringung von V und Z zwischen 80° und 90° Torsionswinkel liegen muß [33]. Bei einem Pyramidalisierungs-

winkel von ca. 95° liegt dann die konische Durchschneidung mit dem Grundzustand, die zur strahlungslosen Desaktivierung führt [53, 66].

Zusätzlich zur Pyramidalisierung wurden auch weitere Freiheitsgrade (wie Wasserstoffmigration oder -abstraktion) untersucht [55, 56, 198–201]. Ohmine wies außerdem darauf hin, daß für einen Übergang vom angeregten in den Grundzustand die durch die Pyramidalisierung hervorgerufene Kopplungsstärke nicht ausreichend ist [55]. Aufbauend auf den spektroskopisch gefundenen [1,2]-Wasserstoffübertragungen integrierte er in seinen Rechnungen die Wasserstoffmigration, welche ohne nennenswerte Energiebarriere ablaufen kann.

Eine weitergehende Charakterisierung der Durchdringungen wurde mittels Optimierung des Durchschneidungssaumes der konischen Durchschneidungen gewonnen. Freund und Klessinger fanden in CASSCF-Geometrieoptimierungen des Durchschneidungssaumes zwei konische Durchschneidungen: Eine von C_s - und eine von C_1 -Symmetrie [57]. In der C_s Durchschneidung ist eine CH_2 -Gruppe pyramidalisiert, in der C_1 Durchschneidung finden sie zusätzlich noch eine Biegebewegung dieser CH_2 -Gruppe, welche von den Autoren dahingehend interpretiert wurde, daß dies der Beginn einer Wasserstoffmigration sei. Diese beiden konischen Durchschneidungen wurden in CASSCF-Untersuchungen von Ben-Nun et al. bestätigt [53]. Zusätzlich haben Ben-Nun et al. noch einen Durchdringungspunkt von Ethylidencharakter gefunden. Sie charakterisierten die konischen Durchschneidungen nach Atchity et al. [202]. In dieser Nomenklatur läßt sich die konische Durchschneidung entlang Pyramidalisierung und Torsion als sogenannte *peaked-CI* bezeichnen, während die durch Wasserstoffübertragung induzierte Durchschneidung *sloped* genannt wird [53, 66, 202]. Im allgemeinen gelten *peaked* Durchschneidungen als effizienter für die interne Konversion. Außerdem ist der Rücktransport von Population an einer solchen „spitzen“ konischen Durchdringung unwahrscheinlicher — das Wellenpaket kehrt somit nicht mehr in den angeregten Zustand zurück. Zudem befindet sich das wahrscheinliche Minimum des angeregten Zustandes in der Nähe der konischen Durchdringungen, wodurch diese äußerst effizient und schnell sein sollte [53].

3.4 Dynamik bei Photoanregung

Die Dynamik und die Struktur des Spektrums von Ethen wurden mittels der Berechnung vibronischer Spektren und dynamischer Rechnungen untersucht. Das vibronische UV-Absorptionspektrum des V -Zustandes wurde schon 1972 von Warshel und Karplus [58] berechnet. Petrongolo et al. [21] haben das Spektrum in Hinblick auf die Mischung des V -Zustandes mit dem $3p$ -Rydberg-Zuständen untersucht und weisen darauf hin, daß für die Erklärung des Spektrums eine nichtadiabatische Kopplung der Rydberg- und Valenzzustände notwendig ist. Ryu und Hudson haben auf dieser Basis mehrdimensionale Rechnungen ausgeführt und weisen dem UV-Absorptionsspektrum die $N \rightarrow V$ und $N \rightarrow 3p_y$ Übergänge zu [20]. Zudem wurden auch zwei- [20] und dreidimensionale [22, 61] vibronische Rechnungen ausgeführt. Innerhalb von dreidimensionalen Modellen wurden auch Resonanz-Raman-Spektren simuliert [62, 63]. Allerdings sollte man beachten, daß diese Rechnungen nicht die konische Durchschneidung der Valenzzustände [53, 54, 57] einbeziehen.

Mebel et al. [43, 59, 60] haben ebenfalls vibronische Rechnungen, aufbauend auf CASSCF-Geometrieoptimierungen und EOM-CCSD oder MRCI Berechnungen der vertikalen und adiabatischen Energien, durchgeführt. Sie weisen den Übergängen im Be-

reich zwischen 7.07 eV und 7.56 eV den $\pi 3s$ -Rydberg-Zustand zu, während sie den Übergängen im Bereich zwischen 7.69 eV und 8.06 eV den $\pi 3p$ -Rydberg-Zuständen zuweisen, welche beide im Kontinuum des $\pi\pi^*$ -Überganges liegen [43]. Aus ihren Potentialflächen haben Mebel et al. interne Konversionsraten für die angeregten Zustände bestimmt [189, 190].

Erste Wellenpaketpropagationen wurden von Persico [51] und Dormans et al. [52] ausgeführt. Sie benutzten ein eindimensionales Modell in dem nur die Torsion betrachtet wurde. Die bisherigen Betrachtungen zeigen allerdings, daß zusätzlich zur Torsion die C–C-Streckkoordinate und die Pyramidalisierung mit einbezogen werden müssen, eventuell müssen sogar noch die symmetrische Streckmode [61–63] und Wasserstoffmigration [55] hinzugefügt werden.

Um theoretische Informationen über die Lebensdauer des V -Zustandes zu erhalten, ohne multidimensionale Potentialhyperflächen konstruieren zu müssen, wurde die Dynamik des angeregten Zustandes von Ethen mittels sogenannter direkter Dynamikmethoden [64–67] untersucht. Diese prinzipiell volldimensionalen Methoden sind aufgrund ihres rechnerischen Aufwandes auf relativ einfache Elektronenstrukturmethoden und eine näherungsweise Betrachtung der nichtadiabatischen Dynamik beschränkt. Ben-Nun et al. haben die *ab initio multiple spawning* (AIMS) [53, 66, 68, 72] und Granucci et al. die *direct trajectories with surface hopping* (DTSH) [69] Methoden zur Untersuchung benutzt.

Granucci et al. verwenden semiempirische CI-Rechnungen, um die Potentialflächen und deren nichtadiabatische Kopplung zu berechnen. Sie finden, daß innerhalb von 50 fs wesentliche Teile der Population von angeregten in den Grundzustand transferiert wurden und somit für den Übergang nicht mehr als eine Periode der Torsion benötigt wird. Zum Zeitpunkt des Überganges ist eine CH_2 -Gruppe um die 90° abgewinkelt und es gibt größere Verzerrungen in den Scherwinkeln, was für zwei mögliche Reaktionskanäle spricht: einerseits die strahlungslose Desaktivierung über die zweite konische Durchdringung zum Grundzustand, andererseits sind aber auch erheblich Anteile an [1,2]-Wasserstoffmigration zu finden. Granucci et al. weisen darauf hin, daß auch Übergänge außerhalb der Region der konischen Durchschneidung gefunden wurden.

In den Rechnungen von Ben-Nun et al. werden hingegen Gaußpakete auf einer CAS-SCF-Potentialfläche propagiert, wobei in Kopplungsregionen je nach Bedarf neue Gaußpakete erzeugt werden. Bei diesen Rechnungen dauert es zumindest 50 fs bevor ein Übergang in den Grundzustand festzustellen ist und somit die konische Durchschneidung erreicht wurde. Nach ca. 110 fs ist das Molekül verdrillt, die Pyramidalisierung setzt ein, so daß die Elektronen auf einer Seite des Molekül lokalisiert werden. Setzt sich die Pyramidalisierung weiter fort, so finden Ben-Nun et al. wieder eine gleichmäßigere Verteilung der Elektronen und Anregung der Streckbewegung. Dies deutet auf den Übergang zum Grundzustand hin. Zudem wurden auch in einigen berechneten Trajektorien Ansätze zur Wasserstoffmigration gefunden. Aus der Anpassung eines exponentiellen Abfalls an die aus den AIMS-Rechnungen erhaltene Populationskurve läßt sich eine Lebensdauer des angeregten Zustandes von 180 fs bestimmen. Diese Lebenszeit ist erheblich länger als die experimentell ermittelte. Ben-Nun et al. weisen allerdings darauf hin, daß experimentell nur der Franck-Condon-Bereich zugänglich ist, so daß die aus der Populationskurve ermittelte Lebensdauer von der spektroskopischen unterschiedlich sein kann. Um dies zu bestätigen, wurde ein Pump/Probe-Experiment simuliert; diese Dynamikrechnung lieferte in guter Übereinstimmung mit dem Experiment eine Zeit von 35 ± 2 fs. Die AIMS-Methode wurde auch zur Berechnung von UV-Absorptionsspektren und Resonanz-Raman-Spektren benutzt. Allerdings zeigten sich hier die Einschränkungen dieser Metho-

de aufgrund der zu starken Vereinfachung der Berücksichtigung nichtadiabatischer Effekte [72].

In all diesen Untersuchungen konnte nicht in zufriedenstellender Weise geklärt werden, wie die Photochemie von Ethen abläuft. Einerseits sind mehrere Reaktionskanäle gefunden worden, welche noch weiter untersucht werden müßten, andererseits ist die Diskrepanz zwischen der gemessenen Lebensdauer und der aus Dynamikrechnungen erhaltenen Lebensdauer nicht vollständig geklärt. Zusätzlich zeigt sich, daß die vibronische Struktur der Absorptionsbande des $\pi\pi^*$ -Überganges nicht verstanden ist. Problematisch erweist sich hier vor allem die Mischung der Valenz- mit den Rydberg-Zuständen, welche zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der vertikalen Anregungsenergien führt. Weitere Elektronenstrukturechnungen auf hohem Niveau sind notwendig, um den letztgenannten Aspekt zu klären. Es müssen außerdem noch weitere Dynamikuntersuchen ansgeführt werden, um eine genauere Vorstellung der Photochemie von Ethen zu erhalten.

Kapitel 4

Details zu den Rechenverfahren und benutzten Programmen

4.1 Elektronisches Problem

Als Referenz für weitere quantenchemische Rechnungen wurde die Grundzustandsgeometrie auf MP2-Niveau mit Gaussian [203] optimiert. Anschließend wurde eine Frequenzanalyse, ebenfalls auf MP2-Niveau, durchgeführt. Für diese Rechnungen kam Dunning's cc-pVTZ Basissatz [204] zum Einsatz.

Für die Geometrieoptimierung auf MP2-Niveau besitzt dieser Basissatz hinreichende Flexibilität. Von der Verwendung eines größeren Basissatzes oder von diffusen Funktionen wurde in Hinblick auf die anstehenden Flächenrechnungen Abstand genommen. Bei der Berechnung der Grundzustandsfläche ist eine systematische Abweichung in Bezug auf das Minimum zu erwarten. Um diese Verschiebung möglichst gering zu halten, wurde die Grundzustandsgeometrie auf MP2-Niveau und nicht mit einer besseren Methode (z.B. *coupled cluster*) bestimmt.

An der vertikalen Geometrie wurden die Anregungsenergien der angeregten Zustände auf CASSCF/CASPT2-Niveau in D_{2h} -Symmetrie berechnet. Es kamen zwei Basissätze zum Einsatz: Der cc-pVTZ Basissatz mit und ohne Rydberg-Zentrum. Das Rydberg-Zentrum befindet sich im Inversionszentrum des Ethens und besteht aus einer diffusen s -Funktion mit einem Exponenten von 0.0185 und drei p -Funktionen mit einem Exponenten von 0.0162. Es wurden Rechnungen mit und ohne Rydberg-Zentrum ausgeführt, um die Qualität der Rechnungen ohne Rydberg-Zentrum überprüfen und den Einfluß auf die Rydbergzustände bestimmen zu können.

Für die CASSCF-Rechnungen wurde ein aktiver Raum gewählt, in dem zehn Elektronen über zehn Orbitale verteilt wurden. Dieser aktive Raum kam zum Einsatz, um mit dem aktiven Raum der Flächenrechnungen, siehe unten, konsistent zu sein. Damit eine balancierte Beschreibung des Grundzustandes und der angeregten Zustände gewährleistet ist, wurden die untersten fünf Zustände in das CASSCF-Energiefunktional mit gleichen Gewichten aufgenommen.

Da im folgenden die Symmetrie und die Zahl der Zustände variiert wird, soll an dieser Stelle die Schreibweise $SA-m\text{-CASSCF}_\Gamma(i/j)$ eingeführt werden. Hierbei handelt es sich um eine *state-averaged* CASSCF-Rechnung mit i aktiven Elektronen und j aktiven Orbitalen, die über m Zustände gemittelt ist. Die Rechnung wird innerhalb der Punktgruppe Γ ausgeführt. Werden die Rechnungen ohne Symmetrierestriktion (C_1) ausgeführt, dann entfällt Γ .

Um noch fehlende Anteile der dynamischen Korrelationsenergie zu erfassen, wurde die fehlende Korrelationsenergie mittels CASPT2-Rechnungen erfaßt.

Die *ab initio* (Flächen-)Rechnungen des Grund- und der angeregten Zustände wurden mit dem Basissatz ohne Rydberg-Zentrum ausgeführt. Obwohl der Basissatz zur Berechnung von angeregten Zustände, vor allem den Rydbergzuständen, zu kompakt ist, wurde dieser Basissatz eingesetzt, weil die — sehr kompakten — Valenzzustände an der für die Dynamik wichtigen Geometrie energetisch weit von den Rydbergzuständen absepariert sind und die Rydbergzustände in diesem Bereich der Potentialfläche keine Rolle mehr spielen [44].

Für die Flächenrechnung wurden SA-3-CASSCF(10/10)-Rechnungen benutzt. Eine CASSCF-Rechnung über den kompletten Valenzraum würde zwölf Elektronen entsprechen, die über zwölf Orbitale verteilt sind. Da die Rechnungen ohne Symmetrierestriktion ausgeführt wurden, damit Symmetriebrücheffekte vermieden werden können, wären 12/12 CASSCF-Rechnungen zu zeitaufwendig gewesen. Mit Hilfe von Testrechnungen, die in relevanten Bereichen der Potentialfläche ausgeführt wurden, wurde verifiziert, daß ein 10/10 CAS-Raum unter Vernachlässigung der $2s$ -Orbitale des Kohlenstoffes eine ausreichende Näherung für einen vollständigen Valenzraum darstellt.

Die Potentialschnitte entlang der Torsionskoordinate, welche die dominierende Mode mit großer Amplitude ist, wurden ausgehend von einem Torsionswinkel φ von 90° gestartet (D_{2d} -Symmetrie, wenn die anderen Koordinaten ihren Grundzustandswert beibehalten). An dieser Geometrie sind die Valenz- und Rydbergzustände hinreichend voneinander getrennt, so daß die Mischung der beiden Arten von Zuständen vernachlässigt werden kann. Rechnungen für abnehmende Torsionswinkel wurden mit der vorhergehenden Wellenfunktion gestartet, um ein größtmögliches Maß an Valenzcharakter zu erhalten.

Um Potentialflächen zu erhalten, die eine für die Untersuchung spektroskopischer und dynamischer Phänomene ausreichende Genauigkeit besitzen, müssen dynamische Korrelationseffekte erfaßt werden. Die dynamische Korrelationsenergie wurde mit der CASPT2-Methode berechnet; es kamen sowohl die *single-state* (SS-CASPT2) als auch die *multi-state* (MS-CASPT2) Methode zum Einsatz. Für große Teile der betrachteten Potentialflächen sind beide Ergebnisse nahezu identisch. Die Probleme mit sogenannten *intruder states* konnten durch den Einsatz eines *Level Shift* von 0.3 a.u. minimiert werden. Die CASSCF- und CASPT2-Rechnungen wurden mit dem MOLCAS5-Programmpaket ausgeführt [205].

Die Berechnung der Potentialflächen für ein vollständiges sechsdimensionales Punktgitter ist kaum ausführbar. Eine qualitativ brauchbare Potentialfläche kann erhalten werden, indem ausgezeichnete ein- und zweidimensionale Schnitte berechnet werden. Eindimensionale Schnitte wurden sowohl entlang der für die Flächenmodellierung ausgewählten Koordinaten (Torsion, C–C-Streck, zwei Pyramidalisierungen und zwei Schermoden), als auch für die Wasserstoffabstraktionskoordinate ausgeführt. Dies ermöglichte es einen Überblick über die wichtigsten Eigenschaften der Potentialfläche zu erhalten. Anschließend wurden zweidimensionale Schnitte berechnet. Da es zu aufwendig erschien, die Potentialfläche für alle Paare von Koordinaten zu berechnen, wurden nur die Schnitte berechnet, bei denen eine von den zwei Koordinate die Torsion ist. Die Torsion wurde ausgewählt, weil sie den Bindungsbruch einleitet und somit den größten Effekte auf die Gestalt der Potentialfläche haben sollte.

Es wurden Schnitte entlang der folgenden Koordinaten berechnet: Dem Torsionswinkel φ , der einseitigen Pyramidalisierung ϑ und dem C–C-Bindungsabstand r_{CC} . Die Definition der Bindungsabstandes ist trivial. Der Torsionswinkel ist als der Winkel zwischen

den beiden Vektoren, welche die Wasserstoffatome einer CH_2 -Gruppe verbinden, definiert. ϑ ist der Winkel zwischen dem Vektor, der die beiden Kohlenstoffatome verbindet, und der Winkelhalbierenden der CH_2 -Gruppe. Linke und rechte Pyramidalisierung werden als ϑ_l und ϑ_r bezeichnet. Des Weiteren wurden der antisymmetrischen und symmetrischen Scherenwinkel benutzt. Der antisymmetrische Scherenwinkel ist definiert als

$$\alpha_a = \frac{\alpha_r - \alpha_l}{2}, \quad (4.1a)$$

während der symmetrische Scherenwinkel als

$$\alpha_s = \frac{(\alpha_r - \alpha_0) + (\alpha_l - \alpha_0)}{2} \quad (4.1b)$$

definiert ist. α_0 ist der Scherenwinkel des optimierten Grundzustandes und α_l und α_r sind die Scherenwinkel ($\angle \text{HCH}$) der linken und rechten Seite.

Entlang der Torsion wurden Punkte von $\varphi = 0$ bis $\varphi = 90^\circ$ in einem Abstand von 10° berechnet. Der Pyramidalisierungswinkel wurde zwischen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = 150^\circ$ in Abständen von 10° variiert. Sowohl die antisymmetrische als auch die symmetrische Scherenkoordinate wurden im Intervall von -30° bis 30° mit einer Schrittweite von 2° berechnet. Der C–C-Abstand wurde in Abständen von 0.1 \AA zwischen 1.132 \AA und 1.732 \AA variiert. In wichtigen Regionen wurden zusätzliche Punkte berechnet.

Bei der Berechnung der antisymmetrischen Scherenkoordinate in der Nähe von $\varphi = 90^\circ$ ergab sich ein technisches Problem. Die antisymmetrische Scherenkoordinate koppelt die fast entarteten Zustände V und Z in erster Ordnung. Mittels SS-CASPT2 oder MS-CASPT2 Rechnungen war es nicht möglich, die daraus resultierende intensive Mischung der beiden Zustände zu erfassen. Die vibronische Wechselwirkung kann dagegen auf CASSCF-Niveau problemlos beschrieben werden, weshalb die ein- und zweidimensionalen Schnitte, die Auslenkungen in der antisymmetrischen Scherenkoordinate α_a enthalten, aus SA-3-CASSCF(10/10)-Niveau berechnet wurden.

Zusätzlich zu den Schnitten, die für die Entwicklung der diabatischen Potentialflächen notwendig waren, wurde die Wasserstoffabstraktionskoordinate untersucht. Auch hier kamen SA-3-CASSCF(10/10)- und CASPT2-Rechnungen zum Einsatz.

4.2 Photoinduzierte Dynamik

Die Berechnung der Dynamik auf den Potentialflächen unseres sechsdimensionalen Modells mit drei elektronischen Zuständen kann mittels der in Kapitel 2.3.2 beschriebenen MCTDH-Methode effizient durchgeführt werden. MCTDH wurde eingesetzt, um die untersten Schwingungszustände zu bestimmen, sowie zur Berechnung der Autokorrelationsfunktion und der diabatischen und adiabatischen Populationen.

Für die Bestimmung der untersten Schwingungseigenzustände wurde eine MCTDH-Propagation ausgeführt und die Eigenzustände durch Diagonalisierung von $\exp(-\beta\mathbf{H})$ erhalten [153, 206]. Der hierfür benutzte Basissatz ist in Tabelle 4.1 angegeben. Für alle Freiheitsgrade wurde eine Fourier-Repräsentation benutzt. In der Dynamikrechnung wurden anstelle von antisymmetrischer und symmetrischer Scherenmode die linke und rechte einseitige Scherenkoordinate benutzt.

Zur Konvergenz waren 30 Lanczos-Iterationen und $\beta = 400 \text{ au}$ notwendig. Es wurden die Schwingungszustände der niedrigsten diabatischen Potentialflächen und des gesamten, gekoppelten Modells der drei Potentialflächen berechnet.

Koordinate	n	N	Min	Max
φ	6	96	-90	90
ϑ_l	7	32	-103	103
ϑ_r	7	32	-103	103
α_l	4	32	71	174
α_r	4	32	71	174
r	4	64	-0.8	1.4

Tabelle 4.1: Zahl der benutzten Einteilchenfunktionen (n) und der Gitterpunkte (N) in den sechs Koordinaten für die MCTDH-Rechnung in der die untersten Schwingungsniveaus bestimmt wurden. Das Minimum und Maximum der für die einzelnen Koordinaten gültigen Intervalle ist als [Min, Max] angegeben. Die Winkel sind in Grad und die C–C-Streckkoordinate in Bohr angegeben.

Für die Dynamikrechnungen muß der Operator der kinetischen Energie in eine für MCTDH brauchbare Form gebracht werden. Dem Wilson-FG-Matrixformalismus folgend [207] wurde die \mathbf{G}^{-1} -Matrix aufgebaut, welche von Blockdiagonalform ist. Aus der analytischen Berechnung der Inversen von \mathbf{G}^{-1} lassen sich die Elemente der \mathbf{G} -Matrix bestimmen. Die Form von \mathbf{G} ist für eine MCTDH-Propagation nicht brauchbar, weshalb eine weitere Vereinfachung eingeführt wird, indem die Außerdiagonalelemente von \mathbf{G} weggelassen werden. Man erhält so $\tilde{\mathbf{G}}$:

$$\tilde{G}_{\varphi\varphi} = \frac{2}{m_H r_{CH}^2} \frac{1}{\Delta(\vartheta_l, \vartheta_r, \alpha_l, \alpha_r)} \quad (4.2a)$$

$$\tilde{G}_{\vartheta_r\vartheta_r} = \frac{1}{2m_H r_{CH}^2 (\cos \frac{\alpha_r}{2})^2} \quad (4.2b)$$

$$\tilde{G}_{\vartheta_l\vartheta_l} = \frac{1}{2m_H r_{CH}^2 (\cos \frac{\alpha_l}{2})^2} \quad (4.2c)$$

$$\tilde{G}_{\alpha_r\alpha_r} = \frac{2}{m_H r_{CH}^2} \quad (4.2d)$$

$$\tilde{G}_{\alpha_l\alpha_l} = \frac{2}{m_H r_{CH}^2} \quad (4.2e)$$

$$\tilde{G}_{r_{CH}r_{CH}} = \frac{2}{m_C}. \quad (4.2f)$$

m_H und m_C sind die Massen der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome.

Eine zusätzliche Näherung wird dadurch eingeführt, daß die Matrixelemente $\tilde{G}_{\varphi\varphi}$ auf die Werte der Grundzustandsgeometrie eingefroren werden. Mit diesen Näherungen erhält man den Operator der kinetischen Energie als

$$\begin{aligned}
 -2\hat{T} = & \frac{2}{m_H r_{CH}^2} \frac{1}{\Delta(0, 0, \alpha_0, \alpha_0)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \\
 & + \frac{1}{2m_H r_{CH}^2} \frac{\partial^2}{(\cos \frac{\alpha_r}{2})^2 \partial \vartheta_r^2} \\
 & + \frac{1}{2m_H r_{CH}^2} \frac{\partial^2}{(\cos \frac{\alpha_l}{2})^2 \partial \vartheta_l^2} \\
 & + \frac{2}{m_H r_{CH}^2} \frac{1}{\sqrt{\cos \frac{\alpha_r}{2}}} \frac{\partial}{\partial \alpha_r} \cos \frac{\alpha_r}{2} \frac{\partial}{\partial \alpha_r} \frac{1}{\sqrt{\cos \frac{\alpha_r}{2}}} \\
 & + \frac{2}{m_H r_{CH}^2} \frac{1}{\sqrt{\cos \frac{\alpha_l}{2}}} \frac{\partial}{\partial \alpha_l} \cos \frac{\alpha_l}{2} \frac{\partial}{\partial \alpha_l} \frac{1}{\sqrt{\cos \frac{\alpha_l}{2}}}.
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

In der obigen Gleichung ist α_0 der \angle HCH-Bindungswinkel des optimierten Grundzustandes.

Für die Darstellung der Einteilchenfunktionen wurde eine Fourier-Repräsentation benutzt. Um konvergierte Ergebnisse für eine Propagation von 50 fs zu erhalten, wurden die in Tabelle 4.2 angegebene Zahl von Basisfunktionen pro Freiheitsgrad benötigt.

Koordinate	n	N	Min	Max
φ	40	128	-180	180
ϑ_l	7	64	-120	120
ϑ_r	7	64	-120	120
α_l	3	32	54	168
α_r	3	32	54	168
r	8	64	-0.9	1.7

Tabelle 4.2: Zahl der benutzen Einteilchenfunktionen (n) und der Gitterpunkte (N) in den sechs Koordinaten für die MCTDH-Dynamikrechnung. Das Minimum und Maximum der für die einzelnen Koordinaten gültigen Intervalle ist als [Min, Max] angegeben. Die Winkel sind in Grad und die C–C-Streckkoordinate in Bohr angegeben.

Kapitel 5

Elektronenstruktur und Potentialenergieflächen

5.1 Grundzustandsgeometrie und Anregungsenergien

5.1.1 Geometrieoptimierung und Frequenzanalyse

Geometrieoptimierung

Die Geometrieoptimierung von Ethen wurde innerhalb der D_{2h} -Punktgruppe ausgeführt. Die berechnete Hesse-Matrix zeigte keine negativen Eigenwerte. Hieraus ergibt sich, daß die bestimmte Geometrie ein tatsächliches Minimum darstellt. Die Geometrie ist in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

$$\begin{aligned}r(\text{C-C}) &= 1.3321 \text{ \AA} \\r(\text{C-H}) &= 1.0806 \text{ \AA} \\\angle \text{HCH} &= 117.284^\circ.\end{aligned}$$

Im Vergleich mit der experimentellen Geometrie (s. Kap. 3.1) zeigt sich, daß der C–C-Abstand und der HCH-Winkel gut wiedergegeben werden. Größere Abweichungen gibt es bei den C–H-Abständen, diese sind nämlich um ca. 0.01 Å zu kurz. Die Geometrie von Ethen wird, abgesehen von den unterschätzten C–H-Abständen, auf MP2-Niveau erstaunlich gut wiedergegeben.

Frequenzanalyse

Die auf HF/MP2-Niveau bestimmten Frequenzen sind in Tabelle 5.1 wiedergegeben. Die harmonischen Frequenzen stimmen gut mit höherqualitativen Rechnungen [180] und den experimentellen Werten überein. Lediglich bei den Kohlenstoff-Wasserstoff-Streckschwingungen stellt man größere Abweichungen fest. Vergleicht man diese Werte mit spektroskopischen Daten [19, 163, 164, 170], so werden die Wasserstoffstreckfundamentalfrequenzen aufgrund der hohen Anharmonizität dieser Moden am schlechtesten wiedergegeben.

5.1.2 Anregungsenergien

Die vertikalen Anregungsenergien wurden mit und ohne Rydberg-Zentrum, berechnet (siehe hierzu Kapitel 4.1), um den Einfluß eines Rydberg-Zentrums auf die erhaltenen ver-

Sym.	Mode	Frequenz			Inten.	Beschreibung
		MP2	CCSD(T) [180]	exp. [165]		
a_g	ν_1	3196	3157	3156	0.0000	C–H sym. Streck.
	ν_2	1684	1672	1656	0.0000	C–C Streck.
	ν_3	1384	1369	1372	0.0000	CH ₂ sym. Scher.
a_u	ν_4	1076	1044	1045	0.0000	Torsion
b_{1u}	ν_5	3178	3139	3130	8.8258	C–H Streck.
	ν_6	1485	1479	1472	9.5921	CH ₂ antisym. Scher.
b_{2g}	ν_7	960	942	960	0.0000	CH ₂ Pyramid.
b_{2u}	ν_8	3293	3246	3239	14.3826	C–H antisym. Streck.
	ν_9	828	823	844	0.1210	CH ₂ sym. Wiege.
b_{3g}	ν_{10}	3266	3219	3207	0.0000	C–H antisym. Streck.
	ν_{11}	1247	1242	1249	0.0000	CH ₂ antisym. Wiege.
b_{3u}	ν_{12}	984	967	968	92.1216	CH ₂ Pyramid.

Tabelle 5.1: Experimentelle und berechnete harmonische Frequenzen (in cm^{-1}) des Grundzustandes von Ethen, sowie die skalierten MP2-Frequenzen. Die angegebenen Intensitäten (in km/mol) stammen aus den MP2-Rechnungen.

tikaln Anregungsenergien zu bestimmen. Die Ergebnisse der SA-5-CASSCF_{D_{2h}} (10/10)-/MS-CASPT2-Rechnungen sind in Tabelle 5.2 wiedergegeben. Es wurde nur der Charakter der uns interessierenden Valenzzustände spezifiziert. Die Rydberg-Zustände sind mit „R“ gekennzeichnet. Auf eine weitergehende Identifizierung wurde verzichtet, weil in diesen Rechnungen lediglich der Einfluß des Rydberg-Zentrums auf die vertikalen Anregungsenergien der Valenzzustände untersucht werden sollte.

Bei den Rechnungen mit Rydberg-Zentrum fällt sofort die große Ausdehnung $\langle x^2 \rangle = 20.4$ des $\pi\pi^*$ -Zustandes und der sehr kompakte 2^1B_{1u} -Rydberg-Zustand auf. Dieses liegt in der extrem starken Valenz-/Rydberg-Mischung begründet, welche man auf CASSCF-Niveau findet, siehe hierzu dazu auch [46]. Die Wellenfunktion auf CASSCF-Niveau weist eine 2:1 Mischung zwischen dem V -Zustand und dem 2^1B_{1u} -Rydberg-Zustand auf. Die nachfolgende MSPT2-Rechnung ist nicht in der Lage, dies vollständig zu korrigieren, wie man am Charakter des 4^1B_{1u} - und des 5^1B_{1u} -Zustandes ablesen kann. Im Vergleich zur der diffusen Wiedergabe des V -Zustandes in der Rechnung mit Rydberg-Zentrum, wird der V -Zustand in den Rechnungen ohne Rydberg-Zentrum kompakt wiedergegeben ($\langle x^2 \rangle = 12.7 a_0$). Dieser Wert ist, wie für den cc-pVTZ Basissatz erwartet, zu kompakt, wenn man mit der bisher besten Abschätzung von ca. $17 a_0^2$ vergleicht [46].

Die berechneten vertikalen Anregungsenergien des V -Zustandes schwanken um ca. 0.3 eV, während sich die Energien des Z -Zustands um fast ein Elektronvolt verändert. Aus der Rechnung ohne Rydbergzentrum läßt sich eine vertikale Anregungsenergie von 7.62 eV ablesen. Dieser Wert liegt sehr nahe an der bisher besten Anschätzung von Müller et al. [46]. Diese gute Übereinstimmung dürfte wohl eher zufällig sein, wie man aus dem relativ schlechten Referenzgewicht dieses Zustandes ablesen kann.

In den Rechnungen ohne Rydberg-Zentrum werden die vertikalen Anregungsenergien der Valenzzustände gut und die $\langle x^2 \rangle$ -Ausdehnung wesentlich besser als in den Rechnungen mit Rydberg-Zentrum wiedergegeben. Somit ist die Benutzung der kompakten Basis für die Bestimmung der Potentialflächen der Valenzzustände gerechtfertigt.

Zustand	Charakter	CAS-Energie	MSPT2-Energie	$\langle x^2 \rangle$	Ref. W.
Rechnungen mit Rydberg-Zentrum					
1^1A_g	$N(\pi^2)$	0.00	0.00	11.9	0.91749
2^1A_g	R	7.30	8.52	55.7	0.92914
3^1A_g	R	11.36	11.64	25.7	0.90999
4^1A_g	R	12.89	13.36	24.5	0.91427
5^1A_g	$Z(\pi\pi^*)$	14.26	13.54	13.0	0.89684
1^1B_{1u}	$V(\pi\pi^*)$	10.00	7.90	20.4	0.89427
2^1B_{1u}	R	11.06	10.27	17.4	0.85824
3^1B_{1u}	R	11.89	12.10	23.4	0.90894
4^1B_{1u}	$\pi\pi^*/R$	15.20	15.29	55.1	0.90653
5^1B_{1u}	$\pi\pi^*/R$	16.88	15.74	24.6	0.85353
Rechnungen ohne Rydberg-Zentrum					
1^1A_g	$N(\pi^2)$	0.00	0.00	11.8	0.92778
2^1A_g	$\sigma\sigma^*$	13.25	12.53	13.3	0.90553
3^1A_g	$Z(\pi\pi^*)$	14.01	12.69	13.1	0.89908
4^1A_g	$\sigma\sigma^*$	15.25	14.20	13.2	0.88686
5^1A_g	$\pi\sigma^*$	17.08	15.75	12.9	0.85612
1^1B_{1u}	$V(\pi\pi^*)$	10.44	7.62	12.7	0.87975
2^1B_{1u}	$\sigma\sigma^*$	12.98	11.63	13.1	0.89137
3^1B_{1u}	$\sigma\sigma^*$	14.33	13.37	13.0	0.90132
4^1B_{1u}	$\pi\sigma^*$	18.47	16.14	13.6	0.82013
5^1B_{1u}	$\sigma\sigma^*$	19.41	17.35	13.5	0.84839

Tabelle 5.2: Vertikale Anregungsenergien auf SA-5-CASSCF $_{D_{2h}}$ (10/10)-/MS-CASPT2-Niveau mit cc-pVTZ-Basissatz (mit und ohne Rydberg-Zentrum). Die Numerierung und der Charakter der Zustände beziehen sich auf die MS-CASPT2-Rechnungen.

Für die Berechnung der Potentialflächen wurden SA-3-CASSCF(10/10)- und MS-CASPT2-Rechnungen benutzt. In Tabelle 5.3 sind die Anregungsenergien dieser Rechnung für $\varphi = 0$ und $\varphi = \frac{\pi}{2}$ im Vergleich mit Literaturwerten wiedergegeben¹. Der Vergleich der vertikalen Anregungsenergien des V -Zustandes aus Tabelle 5.3 mit den in Tabelle 5.2 angegebenen Werten und den Literaturwerten zeigt, daß die vertikale Anregungsenergie des V -Zustandes gut wiedergegeben wird. Im Vergleich mit den sehr genauen MRCI-AQCC Rechnungen von Mueller et al. [46] ist die Anregungsenergie um ca. 0.3 eV zu hoch. Es ist bekannt, daß CASPT2 die vertikalen Anregungsenergien der Valenzzustände von Ethen überschätzt [41, 48, 142]. Beachtet man, daß der aktive Raum in erster Linie für die Generierung glatter Potentialflächen in der Nähe der für die Dynamik wichtigen Geometrien optimiert wurde, dann ist dieser Wert sehr gut.

Zustand	$\varphi = 0$	$\varphi = \frac{\pi}{2}$
N	—	3.06 ^a 2.8 ^b
V	7.95 ^a 8.07 ^b , 7.69 ^c , 8.40 ^d 7.99 ^e , 7.98 ^f , 7.99 ^g 7.96 ^h , 7.90-7.95 ⁱ	5.48 ^a 5.4 ^b , 6.29 ^j
Z	$\approx 12.5^j$	5.38 ^a 5.4 ^b , 6.15 ^j

^a diese Arbeit, ^b MS-CASPT2 [54], ^c MRCI-AQCC [46], ^d CASPT2 [41],
^e EOM-CCSD(T) [42], ^f MS-CASPT2 [142], ^g CAS-SDCI [45], ^h MR-
 CI [34], ⁱ MRD-CI [44], ^j MRD-CI [33]

Tabelle 5.3: Berechnete Anregungsenergien des N -, V - und Z -Zustandes (in eV) für $\varphi = 0$ und $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Die Ergebnisse dieser Arbeit stammen aus einer SA-3-CASSCF(10/10)-/MS-CASPT2-Rechnung.

Die Anregungsenergien für $\varphi = \frac{\pi}{2}$ wurden bisher wenig untersucht. An dieser Geometrie finden wir für den V -Zustand eine Anregungsenergie von 5.48 eV und für den Z -Zustand eine Anregungsenergie von 5.38 eV (relativ zur Minimumgeometrie von N bei $\varphi = 0$). In Übereinstimmung mit Buenker et al. [33] liegt der Z -Zustand für $\varphi = \frac{\pi}{2}$ unterhalb des V -Zustandes. Molina et al. [54] nahmen in ihren MS-CASPT2-Untersuchungen an, daß an der Geometrie mit senkrecht zueinander stehenden CH_2 -Gruppen der V - und der Z -Zustand symmetriebedingt entartete Zustände wären. Dies ist jedoch nicht möglich, weil an dieser Geometrie die Elektronen e -Orbitale besetzen und in D_{2d} -Symmetrie $e \otimes e$ nur eindimensionale Darstellungen enthält (siehe Anhang A) Es ist also nur eine zufällige Entartung möglich.

Unsere berechnete Anregungsenergie von 5.48 eV für den V -Zustand an der D_{2d} -Geometrie ist in guter Übereinstimmung mit dem extrapolierten 0–0-Übergang, welcher bei ca. 5.5 eV [16] vermutet wird. Die Torsionsbarriere im Grundzustand beträgt 3.06 eV. Am Maximum der Torsionsbarriere liegt der erste angeregte Zustand (Z) 2.32 eV über dem Grundzustand. Vergleicht man diesen Wert mit MS-CASPT2-Untersuchungen von Molina et al. und den SA-6-CAS(2/6)*SDCI-Rechnungen von Ben-Nun et al. [53], die beide einen Wert von ungefähr 2.5 eV fanden, so erscheint dieser Wert zu niedrig zu sein.

¹Die anderen Koordinaten sind an den Grundzustandswerten eingefroren.

Dieser Unterschied kann von den unterschiedlichen Basissätzen oder aktiven Räumen herrühren.

5.2 Potentialflächen des Ethens

5.2.1 Eindimensionale Potentialkurven

Der für die Photochemie des Ethens wichtigste eindimensionale Schnitt verläuft entlang der Torsion. Dieser Schnitt ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Man kann, wie bereits in Kapitel 3.2 besprochen, erkennen, daß der Grundzustand eine Torsionsbarriere aufweist, die beiden angeregten Valenzzustände bei Torsion energetisch günstiger werden, und daß der *Z*-Zustand unter den *V*-Zustand kreuzt. Der *V*- und der *Z*-Zustand kreuzen für Torsionswinkel zwischen $\varphi = 80^\circ$ und $\varphi = 90^\circ$. Dies bestätigt frühere Rechnungen von Buenker et al. [33] und Ohmine [55]. Die Wellenfunktion des zweiten angeregten Zustandes in D_{2d} -Geometrie zeigt fast ausschließlich einfach angeregten Charakter.

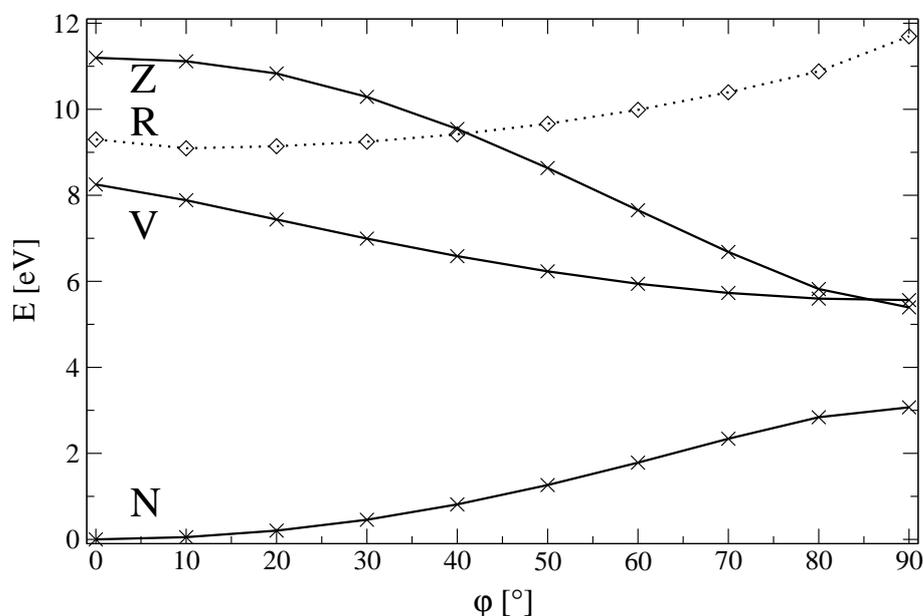


Abbildung 5.1: Potentialenergie bei Rotation um die C–C-Achse in D_2 -Symmetrie. Die Valenzzustände sind mit durchgehenden Linien und Kreuzen gekennzeichnet, während der $3p_y$ -Rydbergzustand als gepunktete Linie (mit Rauten) dargestellt ist.

Die Energie des $3p_y$ -Rydbergzustandes wird bei Torsion zunächst abgesenkt und er weist ein Minimum bei $\varphi \approx 13^\circ$ auf, während die Energie bei größeren Torsionswinkeln stark ansteigt. Es ist schon lange bekannt, daß der $3p_y$ -Zustand von planarem Ethen instabil gegenüber Torsion ist [12,43]. Der Rydberzustand liegt bei $\varphi = 90^\circ$ weit oberhalb der Valenzzustände (mehr als 6 eV), wie bereits in Kapitel 3.2 angesprochen.

In Abbildung 5.2 ist der Schnitt entlang φ auf SA-3-CASSCF(10/10)-/MS-CASPT2-Niveau für zwei verschiedene C–C-Abstände r_{CC} wiedergegeben; einmal für den Gleichgewichtsabstand (Abb. 5.2a) und für den Gleichgewichtsabstand des *V*-Zustandes in D_{2h} -Symmetrie [53], $r_{CC} = 1.486 \text{ \AA}$ (Abb. 5.2b).

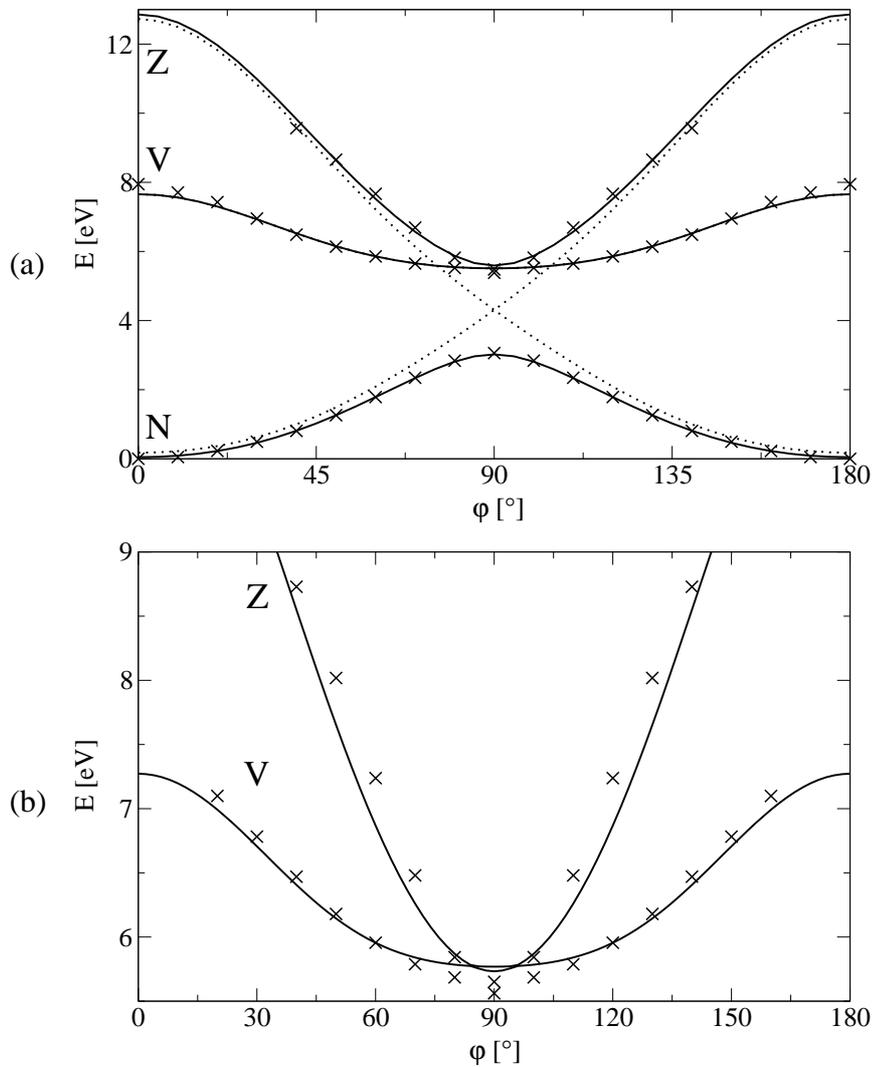


Abbildung 5.2: Analytische globale Anpassung (Linien) und *ab initio* Punkte (Kreuze) der adiabatischen Potentialkurven des N -, V - und Z -Zustandes entlang φ ($\vartheta = 0$) für (a) den C–C-Gleichgewichtsabstand des Grundzustandes und für (b) $r_{CC} = 1.486 \text{ \AA}$, was dem C–C-Gleichgewichtsabstand des V -Zustandes in D_{2h} -Symmetrie entspricht [53]. In (a) sind die diabatischen Potentiale als gepunktete Linien gezeigt. In (b) sind nur die zwei angeregten adiabatischen Zustände gezeigt.

Entlang der Torsion sind zwei Paare von konischen Durchschneidungen zwischen V und Z zu finden, in denen die Torsion die Tuningmode und die antisymmetrische Scherbewegung die Kopplungsmode erster Ordnung ist. Die konische Durchschneidung liegt zwischen $\varphi = 80^\circ$ und $\varphi = 90^\circ$. Buenker et al. [33] haben die konische Durchschneidung bei $\varphi = 82^\circ$ gefunden.

Ein eindimensionaler Schnitt entlang der antisymmetrischen Schermode α_a für $\varphi = \frac{\pi}{2}$, welcher auf SA-3-CASSCF(10/10)-Niveau berechnet wurde, ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Das charakteristische Doppelminimumpotential der linearen vibronischen Kopplung ist gut zu erkennen [84–86, 138]. Die D_{2d} -Geometrie wurde ausgewählt, weil an dieser Geometrie die Kopplung der zwei angeregten Zustände mit dem Grundzustand minimal ist.

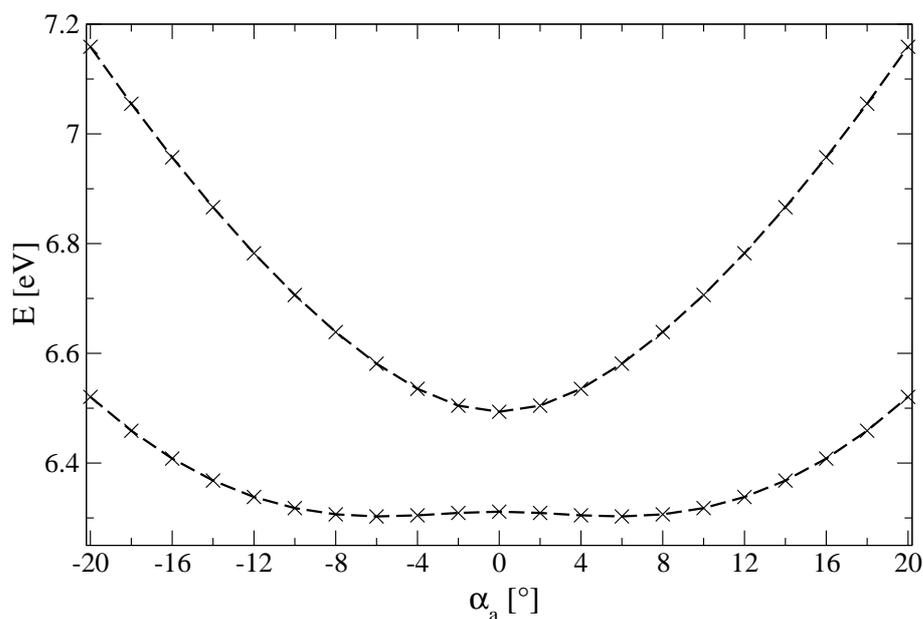


Abbildung 5.3: Potentialkurven entlang α_a auf CASSCF-Niveau. Die gestrichelten Linien verbinden die *ab initio* Punkte (Kreuze).

An der Geometrie mit senkrecht zueinander stehenden CH_2 -Gruppen ist der sogenannte *sudden-polarisation* Effekt zu finden. Die beinahe entarteten V - und Z -Zustände wechselwirken miteinander entlang der Pyramidalisierungscoordinate [26, 31–33, 193]. Diese Kopplung ist allerdings erst in zweiter Ordnung in der Pyramidalisierung wirksam, wie man leicht aus einer Symmetrieanalyse erkennen kann. Der Z -Zustand wird durch einseitige Pyramidalisierung stabilisiert (Abbildung 5.4) und kreuzt mit dem Grundzustand bei $\vartheta \approx 115^\circ$. Diese Durchschneidung wurde in der Literatur schon häufiger diskutiert, siehe z.B. [33, 53–56].

Die adiabatischen Valenzzustände sind in Abbildung 5.5 als Funktion des C–C-Abstandes für (a) planares und (b) verdrehtes ($\varphi = \frac{\pi}{2}$) Ethen gezeigt. Im planaren Ethen (Abb. 5.5a) ist der Z -Zustand nicht gezeigt, weil er energetisch weit oberhalb des V -Zustandes liegt. In Abbildung 5.5 sieht man in guter Übereinstimmung mit Molina et al. [54], daß der V -Zustand ein Minimum für $r \approx 1.52 \text{ \AA}$ in planarem Ethen und für $r \approx 1.38 \text{ \AA}$ in D_{2d} -Ethen aufweist.

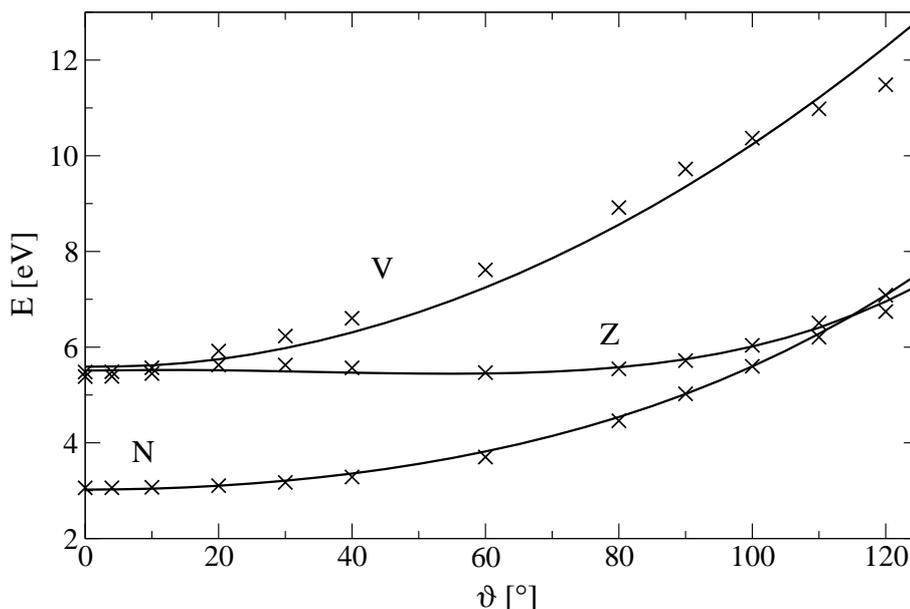


Abbildung 5.4: Adiabatische Potentialflächen entlang einseitiger Pyramidalisierung (ϑ) an $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Kreuze stellen die *ab initio* Daten dar, während die Linien die globale Anpassung wiedergeben.

Im Ethen mit senkrecht zueinander stehenden CH_2 -Gruppen (Abb. 5.5b) liegt das Minimum des Grundzustandes, aufgrund der gebrochenen π -Bindung, bei verlängertem C–C-Abstand. Das Minimum des V-Zustandes liegt bei diesem Schnitt bei einem C–C-Abstand, welcher ungefähr 0.1 \AA kürzer ist als für den gleichen Schnitt für $\varphi = 0$.

5.2.2 Zweidimensionale Potentialflächen

In den Abbildungen 5.6 bis 5.8 sind Konturdiagramme der Potentialflächen des Grundzustandes und der angeregten Zustände zu sehen. Die Daten der *ab initio* Rechnungen sind als kubischer Spline-Fit mit punktierten Linien dargestellt. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die globale analytische Anpassung (siehe Kapitel 6). Das spline-interpolierte Konturdiagramm der *ab initio* Daten² entlang φ, α_a ist in Abbildung 5.9 auf Seite 52 gezeigt. Sowohl die Fläche des Grundzustandes als auch des ersten angeregten Zustandes können in guter Qualität berechnet werden. Wie man allerdings sehen kann, gestaltet sich die Berechnung des zweiten angeregten Zustand schwieriger, weil dieser aufgrund seiner hohen Anregungsenergie mit anderen Zuständen, vornehmlich Rydberg-Zuständen, kreuzt. Von einer Berechnung der Flächen höher angeregter Zustände wurde Abstand genommen, weil diese Rechnungen schwer zu konvergieren sind, und der für die Dynamik wichtige Teil der Fläche nahe an $\varphi = \frac{\pi}{2}$ liegt — in diesem Bereich sind alle Flächen der Valenzzustände von guter Qualität, weil die Rydberg-Zustände energetisch weit absepariert sind.

Die interessanteste Fläche ist die zweidimensionale Fläche entlang Torsion und Pyramidalisierung, wie bereits in der Literatur diskutiert wurde, siehe z.B. [33,57,68]. Kontur-

²Die *ab initio* Daten wurden nur auf CASSCF-Niveau berechnet, siehe Kapitel 4.1.

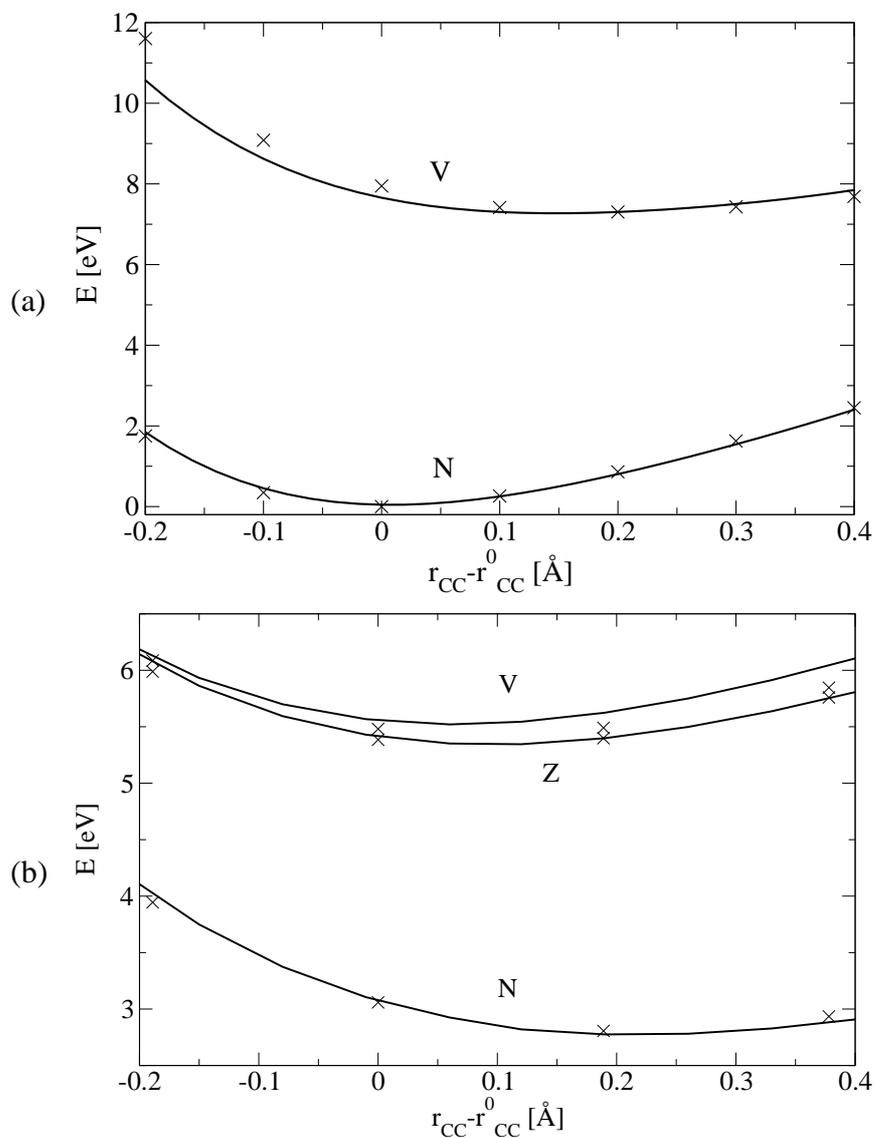


Abbildung 5.5: Adiabatische Potentialkurven der Valenzzustände von planarem (a) und mit senkrecht zueinander stehenden CH_2 -Gruppen (b) Ethen als Funktion des C–C-Abstandes. Die Kreuze zeigen die *ab initio* Punkte und die Linien die analytische globale Anpassung.

diagramme der S_0 - bis S_2 -Potentialflächen sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Potentialflächen des Grund- und ersten angeregten Zustandes konnten glatt und ohne Kreuzungen mit anderen Zuständen berechnet werden, während die Potentialfläche des zweiten angeregten Zustandes von schlechterer Qualität ist, weil dieser Zustand mit anderen Zuständen kreuzt. Die Kreuzungen mit anderen Zuständen waren der Grund dafür, daß die Energien des S_2 -Zustandes für $\varphi > 40^\circ$ weggelassen wurden. Es ist zu erkennen, daß die S_0 - und S_2 -Flächen starke Gradienten entlang ϑ aufweisen, während die Fläche des ersten angeregten Zustandes in der Nähe der D_{2d} -Geometrie flacher ist. Abbildung 5.6 zeigt deutlich die starke Nichtseparabilität der Potentialflächen bezüglich Torsion und Pyramidalisierung.

In Abbildung 5.7 auf Seite 50 sind die Konturdiagramme entlang φ und r_{CC} gezeigt. Es fällt sofort die starke Kopplung zwischen diesen beiden Moden im Grundzustand und in den angeregten Zuständen auf. Der C–C-Gleichgewichtsabstand verlängert sich als Funktion von φ (Abb. 5.7b), weil die π -Bindung entlang dieser Koordinate gebrochen wird. Anders hingegen beim ersten angeregten Zustand: Nach Anregung eines Elektrons aus dem π - in das π^* -Orbital wird die Bindungsordnung reduziert, so daß das Minimum bei größeren C–C-Abständen liegt. Mit der Torsion, sehr gut zu sehen für $\varphi = \frac{\pi}{2}$, nimmt die Wechselwirkung der $2p$ -Orbitale untereinander ab, also wird die Abstoßung im ersten angeregten Zustand an $\varphi = \frac{\pi}{2}$ geringer sein als an $\varphi = 0$. Dadurch daß die Qualität der Fläche des zweiten angeregten Zustandes schlechter ist, mußten Punkte für $\varphi < 40^\circ$ dieses Zustandes ausgelassen werden. Es wurden keine Versuche unternommen, um die Potentialfläche des Z -Zustandes zu erweitern, weil dieser Bereich der Potentialfläche für die Photochemie keine Relevanz besitzt.

Abbildung 5.8 zeigt die Potentialflächen entlang φ und α_s . Die Flächen der ersten beiden Zustände verhalten sich größtenteils harmonisch, während die S_2 -Fläche mehr Anharmonizität aufweist. Betrachtet man die Gleichgewichtsgeometrie des N - und des Z -Zustandes, so fällt auf, daß diese nur schwach von α_s abhängt, weshalb φ und α_s größtenteils separabel sind.

Die adiabatischen Potentialflächen auf SA-3-CASSCF(10/10)-Niveau sind als Funktion der Torsion und antisymmetrischen Scherkoordinate in Abbildung 5.9 auf Seite 52 wiedergegeben. Es läßt sich erkennen, daß die Potentialflächen der N - und Z -Zustände größtenteils separabel in φ und α_a sind, während der adiabatischen S_1 -Zustand für $\varphi > 75^\circ$ ein Doppelminimumpotential entlang α_a ausbildet. Dies spiegelt die in Kapitel 5.2.1 angesprochene vibronische Kopplung der beiden angeregten Zustände wieder.

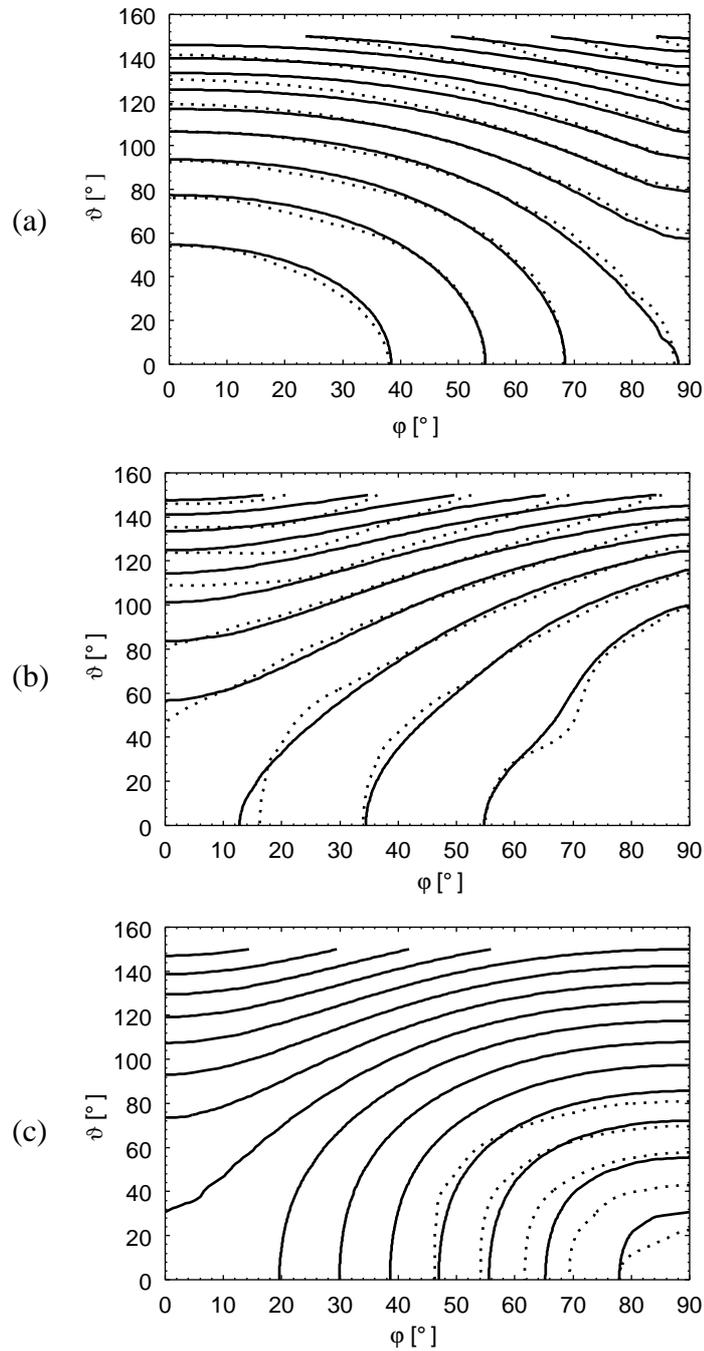


Abbildung 5.6: Konturdiagramme der adiabatischen Potentialflächen entlang φ und ϑ . Die spline-interpolierten *ab initio* Daten sind als unterbrochene Linien, die Anpassung in durchgezogenen Linien dargestellt. (a) Grundzustand (b) erster angeregter Zustand (c) zweiter angeregter Zustand (problematische *ab initio* Punkte sind nicht dagesellt). Die Konturlinien haben einen Abstand von (a)-(b): 0.75 eV, (c): 1.00 eV.

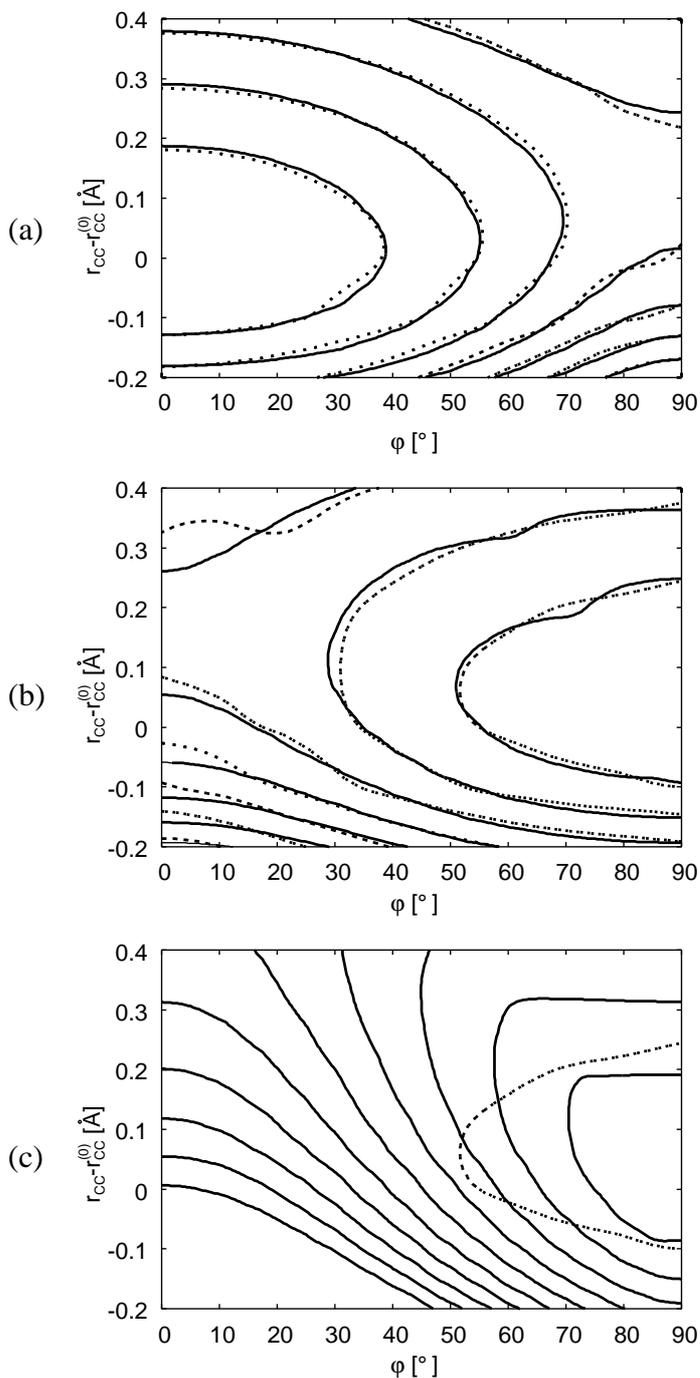


Abbildung 5.7: Konturdiagramme der adiabatischen Potentialflächen als Funktion von φ und r_{CC} . Die spline-interpolierten *ab initio* Daten sind als unterbrochene Linien, die Anpassung in durchgezogenen Linien dargestellt. (a) Grundzustand (b) erster angeregter Zustand (c) zweiter angeregter Zustand (problematische *ab initio* Punkte sind nicht dargestellt). Die Konturlinien haben einen Abstand von 0.75 eV.

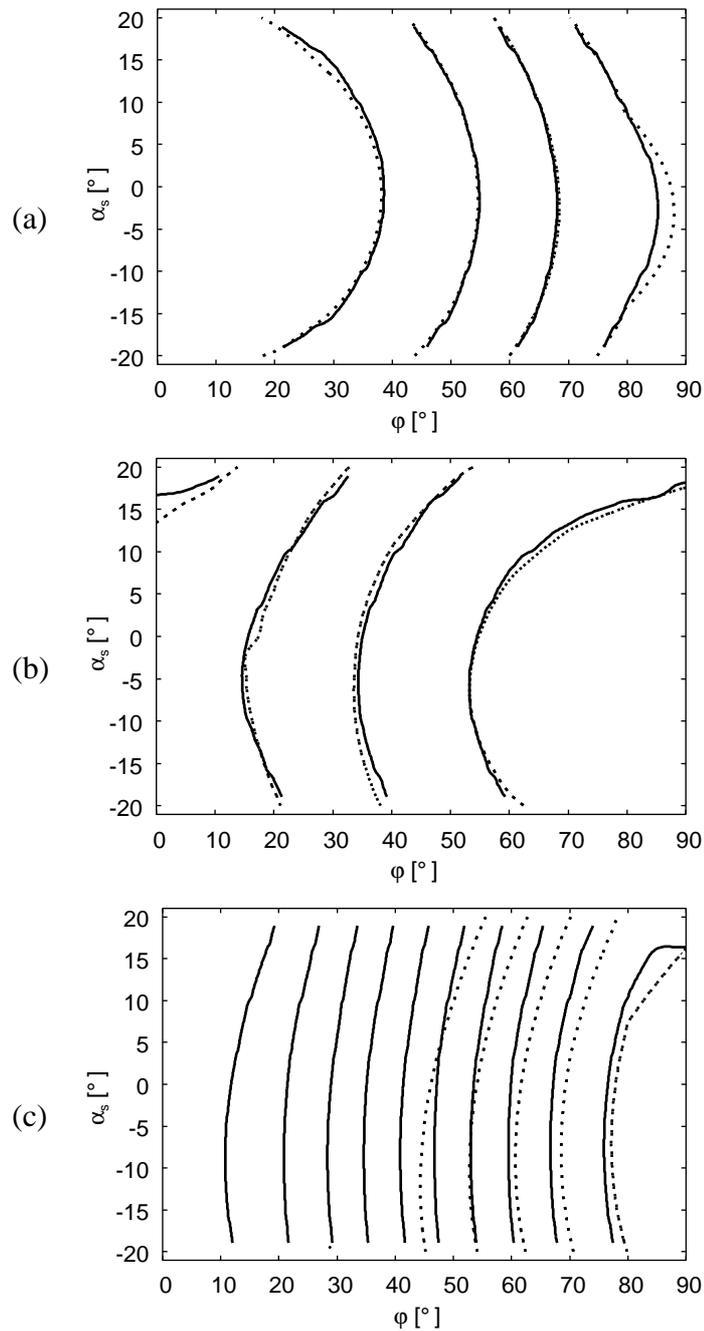


Abbildung 5.8: Konturdiagramme der adiabatischen Potentialflächen entlang φ und α_s . Die spline-interpolierten *ab initio* Daten sind als unterbrochene Linien, die Anpassung in durchgezogenen Linien dargestellt. (a) Grundzustand (b) erster angeregter Zustand (c) zweiter angeregter Zustand (problematische *ab initio* Punkte sind nicht dargestellt). Die Konturlinien weisen einen Abstand von 0.5 eV auf.

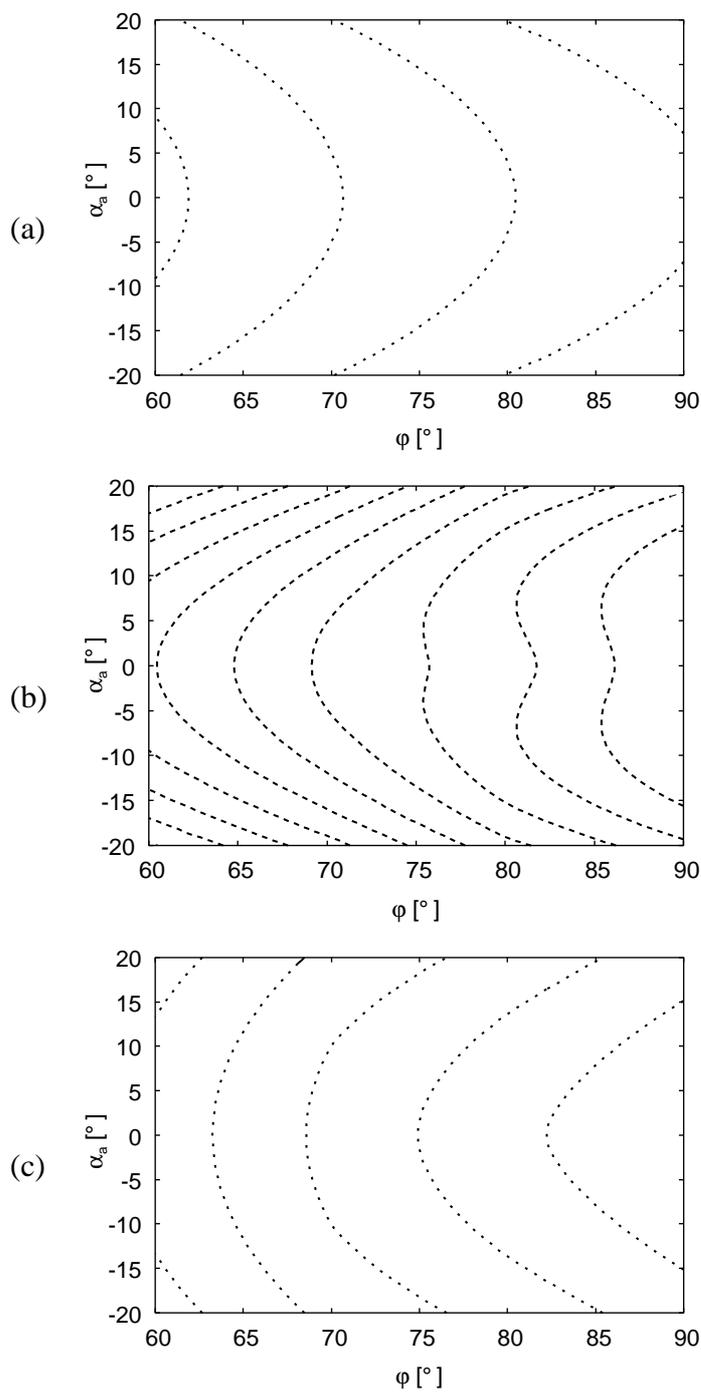


Abbildung 5.9: Konturdiagramme der adiabatischen Potentialflächen als Funktion von φ und α_a . Eine kubische spline-Interpolation der CASSCF *ab initio* Daten ist in gepunkteten Linien gezeigt. (a) Grundzustand (b) erster angeregter Zustand (c) zweiter angeregter Zustand. Die Konturlinien weisen einen Abstand von 0.5 eV für (a) und (c) auf, der Abstand der Konturlinien in (b) beträgt 0.1 eV.

Kapitel 6

Diabatische Potentialflächen von Ethen

6.1 Das Elektronenstrukturmodell des N -, V -, und Z -Zustandes

Die für die Photochemie wichtigen Valenzzustände haben, unter Vernachlässigung des σ -Gerüsts, die Konfigurationen π^2 , $\pi\pi^*$ und π^{*2} . An der Grundzustandsgeometrie können die diabatischen Zustände mittels delocalisierter π/π^* Orbitale beschrieben werden. Das π -Orbital besteht aus der symmetrischen Kombination der $2p$ -Orbitale des Kohlenstoffes,

$$|\pi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2p_r\rangle + |2p_l\rangle), \quad (6.1a)$$

während das π^* -Orbital aus der antisymmetrischen Kombination aufgebaut ist:

$$|\pi^*\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2p_r\rangle - |2p_l\rangle). \quad (6.1b)$$

Torsion, als ein für die Photophysik essentieller Vorgang, führt zur D_{2d} -Geometrie, in welcher der Überlapp der $2p$ -Orbitale verschwindet. An dieser Geometrie erscheint die Verwendung der lokalisierten Orbitale

$$|r\rangle = |2p_r\rangle \quad (6.2a)$$

$$|l\rangle = |2p_l\rangle \quad (6.2b)$$

vorteilhafter.

Bei Verwendung dieser Orbitale lassen sich zwei alternative Sätze von diabatischen Zuständen konstruieren. Es läßt sich eine delocalisierte Darstellung, basierend auf den drei Zuständen $|\pi^2\rangle$, $|\pi\pi^*\rangle$ und $|\pi^{*2}\rangle$, oder eine lokalisierte Darstellung, basierend auf $|r^2\rangle$, $|rl\rangle$ und $|l^2\rangle$, wählen¹.

Die diabatische Potentialmatrix \mathbf{V} läßt sich in der delocalisierten Basis als

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} V_{\pi^2} & V_{\pi^2,\pi^{*2}} & V_{\pi^2,\pi\pi^*} \\ V_{\pi^2,\pi^{*2}} & V_{\pi^{*2}} & V_{\pi^{*2},\pi\pi^*} \\ V_{\pi^2,\pi\pi^*} & V_{\pi^{*2},\pi\pi^*} & V_{\pi\pi^*} \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

¹Hierbei seien $|\pi\pi^*\rangle$ und $|rl\rangle$ aufgrund der Pauli-Verbotes als die antisymmetrischen Kombinationen verstanden.

schreiben, während nach Transformation in die lokalisierte Basis

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{V} \mathbf{U} = \begin{pmatrix} V_{r^2} & V_{r^2,l^2} & V_{r^2,rl} \\ V_{r^2,l^2} & V_{l^2} & V_{l^2,rl} \\ V_{r^2,rl} & V_{l^2,rl} & V_{rl} \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

gilt. Die Transformationsmatrix ist gegeben durch

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}. \quad (6.5)$$

Die Potentialmatrix läßt sich durch sechs unabhängige Funktionen V_{pot} , V_z , V_π , V_{pyr} , V_c und V_Δ charakterisieren. \mathbf{V} läßt sich dann, unter Verwendung der obigen Funktionen, in der delokalisierten Basis als

$$V_{\pi^2} = V_{pot} + \frac{V_c}{2} + V_\pi \quad (6.6a)$$

$$V_{\pi^{*2}} = V_{pot} + \frac{V_c}{2} - V_\pi \quad (6.6b)$$

$$V_{\pi\pi^*} = V_{pot} - V_c \quad (6.6c)$$

$$V_{\pi^2,\pi\pi^*} = \frac{1}{\sqrt{2}} (V_{pyr} + V_z) \quad (6.6d)$$

$$V_{\pi^{*2},\pi\pi^*} = \frac{1}{\sqrt{2}} (V_{pyr} - V_z) \quad (6.6e)$$

$$V_{\pi^2,\pi^{*2}} = V_\Delta + \frac{V_c}{2}. \quad (6.6f)$$

schreiben. In der äquivalenten lokalisierten Basis sieht die Potentialmatrix folgendermaßen aus:

$$V_{r^2} = V_{pot} + \frac{V_\Delta}{2} + V_{pyr} \quad (6.7a)$$

$$V_{l^2} = V_{pot} + \frac{V_\Delta}{2} - V_{pyr} \quad (6.7b)$$

$$V_{rl} = V_{pot} - V_\Delta \quad (6.7c)$$

$$V_{r^2,rl} = \frac{1}{\sqrt{2}} (V_\pi + V_z) \quad (6.7d)$$

$$V_{l^2,rl} = \frac{1}{\sqrt{2}} (V_\pi - V_z) \quad (6.7e)$$

$$V_{r^2,l^2} = \frac{V_\Delta}{2} + V_c. \quad (6.7f)$$

Sowohl V_{pot} als auch V_z behalten bei Transformation von einer Darstellung in die andere ihre Position bei. Damit haben sie in beiden Darstellungen die gleiche Funktion, weshalb sie keine π -Bindungseffekte beschreiben können. Stattdessen repräsentieren sie σ -Bindungseffekte und sterische Einflüsse. V_π und V_{pyr} tauschen ihre Position bei Transformation von einer Darstellung in die andere. Anhand der delokalisierten Darstellung läßt sich V_π leicht mit der π -Bindungsenergie assoziieren. $2V_\pi$ entspricht dem Energieunterschied zwischen dem $|\pi^2\rangle$ - und $|\pi^{*2}\rangle$ -Zustand. Analog hierzu kann man aus der lokalisierten Darstellung (6.7) ablesen, daß V_{pyr} den Gewinn oder Verlust bei der Bildung

von zwitterionischen Strukturen beschreibt. $2V_{pyr}$ entspricht dem Energieunterschied zwischen den lokalisierten Zuständen $|l^2\rangle$ und $|r^2\rangle$. Genauso wie V_π und V_{pyr} vertauschen auch V_Δ und V_c ihre Position in der Potentialmatrix. V_Δ beschreibt den Energieunterschied zwischen dem biradikalischen $|rl\rangle$ -Zustand und der gemittelten Energie der beiden zwitterionischen Zustände, siehe hierzu (6.7a)-(6.7c). Entsprechend steht V_c für die Differenz zwischen dem $|\pi\pi^*\rangle$ -Zustand und $|\pi^2\rangle$ und $|\pi^{*2}\rangle$, wie sich aus den Gleichungen (6.6a) und (6.6c) ablesen läßt.

6.2 Zweikörperansatz der Potentialfunktionen und Symmetrieüberlegungen

Die Potentialmatrix \mathbf{V} ist von den $3N - 6 = 12$ internen Koordinaten abhängig. Allerdings ist dieses hochdimensionale Problem nicht handhabbar, weshalb sechs von den zwölf internen Koordinaten ausgewählt wurden: der Torsionswinkel (φ), der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand (r_{CC}), der „linke“ (ϑ_l) und „rechte“ (ϑ_r) Pyramidalisierungswinkel, der symmetrische Scherwinkel (α_s) und der antisymmetrische Scherwinkel (α_a).

Analog zu den *ab initio* Rechnungen (siehe Kapitel 5.2) sollen die Potentialfunktionen V_{pot} , V_z , V_π , V_{pyr} , V_c und V_Δ und damit auch die diabatischen Potentialmatrizen durch eine eingeschränkte Zweikörperentwicklung

$$V_i = V_i^{(1D)}(\varphi) + V_i^{(\vartheta_l)}(\varphi, \vartheta_l) + V_i^{(\vartheta_r)}(\varphi, \vartheta_r) + V_i^{(r_{CC})}(\varphi, r_{CC}) + V_i^{(\alpha_s)}(\varphi, \alpha_s) + V_i^{(\alpha_a)}(\varphi, \alpha_a) \quad (6.8)$$

dargestellt werden. Bis auf die Torsion sind die Einkörperterme in die Potentialfunktionen $V_i^{(\gamma)}(\varphi, \gamma)$ integriert. In diesem Ansatz ist die Torsion jeweils paarweise an eine der anderen Moden gekoppelt. Alle anderen Kopplungen wurden vernachlässigt.

Offensichtlich sind alle Funktionen 2π -periodisch entlang φ , also

$$V_i^{(\gamma)}(\varphi, \gamma) = V_i^{(\gamma, \gamma)}(\varphi + 2\pi). \quad (6.9)$$

Eine Permutation der beiden Wasserstoffatome, z.B. der rechten CH_2 -Gruppe, transformiert $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$ und $\vartheta_r \rightarrow -\vartheta_r$, während alle anderen Koordinaten unverändert bleiben. Nach dieser Transformation hat sich das Vorzeichen des $|r\rangle$ -Orbital umgekehrt. Analog hierzu transformiert die Permutation der Wasserstoffatome der linken CH_2 -Gruppe $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$ und $\vartheta_l \rightarrow -\vartheta_l$, so daß das Vorzeichen des $|l\rangle$ -Orbitals umgekehrt wird. Aus Gleichung (6.7) folgt somit

$$V_i(\varphi, \vartheta_r, \vartheta_l) = V_i(\varphi + \pi, -\vartheta_r, \vartheta_l) = V_i(\varphi + \pi, \vartheta_r, -\vartheta_l) \quad (6.10a)$$

für $i \in \{pot, \Delta, pyr, c\}$ und

$$V_i(\varphi, \vartheta_r, \vartheta_l) = -V_i(\varphi + \pi, -\vartheta_r, \vartheta_l) = -V_i(\varphi + \pi, \vartheta_r, -\vartheta_l) \quad (6.10b)$$

für $i \in \{\pi, z\}$. In allen Termen des Zweikörperansatzes (6.8) $V_i^{(\gamma)}$ verschwindet entweder ϑ_l oder ϑ_r , sodaß sich daraus

$$V_i^{(\gamma)}(\varphi, \gamma) = V_i^{(\gamma)}(\varphi + \pi, \gamma) \quad \text{für } i \in \{pot, \Delta, pyr, c\} \quad (6.11a)$$

$$V_i^{(\gamma)}(\varphi, \gamma) = -V_i^{(\gamma)}(\varphi + \pi, \gamma) \quad \text{für } i \in \{\pi, z\}. \quad (6.11b)$$

ergibt. Aus den beiden letzten Gleichungen folgt, daß $V_i^{(\vartheta_l)}(\varphi, \vartheta_l)$ und $V_i^{(\vartheta_r)}(\varphi, \vartheta_r)$ gerade Funktionen von ϑ_l und ϑ_r sein müssen.

Die vier möglichen Permutationen der Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppen führen zu äquivalenten Ergebnissen, weshalb nur eine Permutation exemplarisch angeführt werden soll. Diese überführt $\varphi \rightarrow \varphi$, $\vartheta_r \rightarrow \vartheta_l$, $\vartheta_l \rightarrow \vartheta_r$ und $\alpha_a \rightarrow -\alpha_a$, während alle anderen Koordinaten unverändert bleiben. Bei dieser Transformation werden die $|r\rangle$ - und $|l\rangle$ -Orbitale vertauscht. Aus (6.6) folgt somit

$$V_i(\varphi, \vartheta_l, \vartheta_r, \alpha_a) = V_i(\varphi, \vartheta_r, \vartheta_l, -\alpha_a) \quad \text{für } i \in \{pot, \Delta, \pi, c\} \quad (6.12a)$$

$$V_i(\varphi, \vartheta_l, \vartheta_r, \alpha_a) = -V_i(\varphi, \vartheta_r, \vartheta_l, -\alpha_a) \quad \text{für } i \in \{pyr, z\}. \quad (6.12b)$$

$V_i^{(\vartheta_r)}$ ist somit durch $V_i^{(\vartheta_l)}$ vollständig bestimmt:

$$V_i^{(\vartheta_r)}(\varphi, \vartheta_r) = V_i^{(\vartheta_l)}(\varphi, \vartheta_l) \quad \text{für } i \in \{pot, \Delta, \pi, c\} \quad (6.13a)$$

$$V_i^{(\vartheta_r)}(\varphi, \vartheta_r) = -V_i^{(\vartheta_l)}(\varphi, \vartheta_l) \quad \text{für } i \in \{pyr, z\}. \quad (6.13b)$$

$V_i^{(\alpha_a)}(\varphi, \alpha_a)$ ist eine gerade Funktion von α_a für $i \in \{pot, \Delta, \pi, c\}$ und eine ungerade Funktion der antisymmetrischen Scherbewegung für $i \in \{pyr, z\}$.

Für die weitere Besprechung werden die Ein- und Zweikörperterme aus (6.8) in zwei Klassen aufgeteilt: $\Gamma_1 = \{1D, r_{CC}, \alpha_s\}$ und $\Gamma_2 = \{\alpha_a, \vartheta_l, \vartheta_r\}$. Da $V_i^{(\gamma_1)}$ für $\gamma_1 \in \Gamma_1$ weder von ϑ_l, ϑ_r noch von α_a abhängt, folgt aus (6.12)

$$V_i^{(\gamma_1)}(\varphi, \gamma_1) = -V_i^{(\gamma_1)}(\varphi, \gamma_1) = 0, \quad \text{für } i \in \{pyr, z\}. \quad (6.14)$$

Für $\varphi = \frac{\pi}{2}$ und beliebige Werte der totalsymmetrischen Koordinaten, also für D_{2d} -Symmetrie, sind das π - und das π^* -Orbitals entartet; somit ist in (6.6) $V_{\pi^2} = V_{\pi^*2}$. Für $\gamma_1 \in \Gamma_1$ gilt dementsprechend $V_{\pi}^{(\gamma_1)}(\varphi = \frac{\pi}{2}) = 0$. In einer diabatischen Basis, in der die $|\pi\rangle$ - und $|\pi^*\rangle$ -Orbitale $\varphi = \frac{\pi}{2}$ unabhängig von $\vartheta_l, \vartheta_r, \alpha_a$ entartet sind, gilt für $\gamma_2 \in \Gamma_2$: $V_{\pi}^{(\gamma_2)}(\varphi = \frac{\pi}{2}) = 0$.

Entsprechend den obigen Symmetrieargumenten werden die Funktionen $V_{pot}^{(\gamma)}$, $V_{\Delta}^{(\gamma)}$, $V_{pyr}^{(\gamma)}$, $V_c^{(\gamma)}$ als Reihen von $\sin^2 \varphi$ angesetzt, während $V_{\pi}^{(\gamma)}$ und $V_z^{(\gamma)}$ in $\cos^{2n-1} \varphi$ entwickelt werden. Die Funktionen $V_i^{(\vartheta_l)}$, $V_i^{(\vartheta_r)}$, $V_i^{(r_{CC})}$, $V_i^{(\alpha_a)}$, $V_i^{(\alpha_s)}$ werden in Polynome von ϑ_l^2 , ϑ_r^2 , r_{CC} , α_s und α_a entwickelt. Die obengenannten Funktionen enthalten keine reinen φ -abhängigen Terme mehr, weil diese bereits in $V_i^{(1D)}$ enthalten sind.

6.3 Die analytische Darstellung der Potentiale

Die Koeffizienten der Potentialfunktionen $V_i^{(\gamma)}$ wurden mittels der Levenberg-Marquardt Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt. Zum Einsatz kam der in der GNU scientific library [208] vorhandene Algorithmus. Die Entwicklung der Funktionen wurde jeweils abgebrochen, wenn weiteres Hinzufügen von Koeffizienten keine wesentliche Verbesserung der Anpassung mehr erlaubte.

Bei der Bestimmung der Koeffizienten wurden nur die beiden untersten adiabatichen *ab initio* Potentialflächen benutzt. Die Potentialfläche des dritten adiabatichen Zustandes wurde nicht verwendet, weil die Qualität der *ab initio* Daten für diese Fläche wesentlich geringer ist als für die der beiden anderen Flächen. Trotzdem wurde in Bereichen, in

denen die *ab initio* Punkte des dritten Zustandes als zuverlässig gelten, die Vorhersage der Anpassung mit den adiabatischen *ab initio* Energien verglichen, um einen weiteren Test der Modellqualität zu erhalten.

Aus den Anpassungen der Funktionen $V_i^{(1D)}(\varphi) + V_i^{(\gamma)}(\varphi, \gamma)$ mit $\gamma \in \{\vartheta_l, r_{CC}, \alpha_s, \alpha_a\}$, für welche jeweils separate zweidimensionale Anpassungen in den zwei Koordinaten ausgeführt wurden, ergab sich jeweils ein identisches eindimensionales Potential entlang φ in der Form,

$$V_{pot}^{(1D)}(\varphi) = A + A_2 \sin^2 \varphi + A_4 \sin^4 \varphi \quad (6.15a)$$

$$V_{\pi}^{(1D)}(\varphi) = C_1 \cos \varphi + C_3 \cos^3 \varphi \quad (6.15b)$$

$$V_c^{(1D)}(\varphi) = D \quad (6.15c)$$

$$V_{\Delta}^{(1D)}(\varphi) = E \quad (6.15d)$$

$$V_{pyr}^{(1D)}(\varphi) = 0 \quad (6.15e)$$

$$V_z^{(1D)}(\varphi) = 0, \quad (6.15f)$$

wobei auch die bestimmten Parameter für $V_i^{(1D)}(\varphi)$ jeweils sehr ähnlich waren. Für das endgültige Ergebnis wurden die $V_i^{(1D)}(\varphi)$ -Parameter aus der Anpassung entlang φ, ϑ_l benutzt.

Die Anpassung von $V_i^{(\vartheta_l)}(\varphi, \vartheta_l)$ ergibt

$$V_{pot}^{(\vartheta_l)}(\varphi, \vartheta_l) = A_{02} \vartheta_l^2 + A_{04} \vartheta_l^4 + A_{22} (\sin \varphi)^2 \vartheta_l^2 \quad (6.16a)$$

$$V_{\pi}^{(\vartheta_l)}(\varphi, \vartheta_l) = C_{12} (\cos \varphi) \vartheta_l^2 \quad (6.16b)$$

$$V_c^{(\vartheta_l)}(\varphi, \vartheta_l) = 0 \quad (6.16c)$$

$$V_{\Delta}^{(\vartheta_l)}(\varphi, \vartheta_l) = 0 \quad (6.16d)$$

$$V_{pyr}^{(\vartheta_l)}(\varphi, \vartheta_l) = B_{02} \vartheta_l^2 + B_{04} \vartheta_l^4 + B_{22} (\sin \varphi)^2 \vartheta_l^2 \quad (6.16e)$$

$$V_z^{(\vartheta_l)}(\varphi, \vartheta_l) = 0, \quad (6.16f)$$

mit den in Tabelle 6.1 angegebenen Parametern. Ein Konturdiagramm des Vergleichs der *ab initio* Punkte mit den Eigenwerten der angepaßten Potentialmatrix \mathbf{V} ist in Abbildung 5.6 wiedergegeben. Eine tiefere Diskussion folgt später.

Die Anpassung des 2D-Potentials entlang φ, r_{CC} ergibt

$$\begin{aligned} V_{pot}^{(r_{CC})}(\varphi, r_{CC}) &= A_{001} (r_{CC} - r_{CC}^{(0)}) + A_{002} (r_{CC} - r_{CC}^{(0)})^2 \\ &\quad + A_{003} (r_{CC} - r_{CC}^{(0)})^3 + A_{004} (r_{CC} - r_{CC}^{(0)})^4 \\ &\quad + A_{201} (\sin^2 \varphi) (r_{CC} - r_{CC}^{(0)}) \end{aligned} \quad (6.17a)$$

$$V_{\pi}^{(r_{CC})}(\varphi, r_{CC}) = C_{101} (\cos \varphi) (r_{CC} - r_{CC}^{(0)}) + C_{102} (\cos \varphi) (r_{CC} - r_{CC}^{(0)})^2 \quad (6.17b)$$

$$V_c^{(r_{CC})}(\varphi, r_{CC}) = D_{001} (r_{CC} - r_{CC}^{(0)}) + D_{002} (r_{CC} - r_{CC}^{(0)})^2 \quad (6.17c)$$

$$V_{\Delta}^{(r_{CC})}(\varphi, r_{CC}) = E_{001} (r_{CC} - r_{CC}^{(0)}) + E_{002} (r_{CC} - r_{CC}^{(0)})^2 \quad (6.17d)$$

$$V_{pyr}^{(r_{CC})}(\varphi, r_{CC}) = 0 \quad (6.17e)$$

$$V_z^{(r_{CC})}(\varphi, r_{CC}) = 0, \quad (6.17f)$$

wobei $r_{CC}^{(0)}$ der Grundzustands-Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand ist. Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 6.2 wiedergegeben und die entsprechenden Konturdiagramme inklusive des Vergleichs mit den *ab initio* Punkten sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

A	A_2	A_4	A_{02}	A_{04}	A_{22}
6.854	-3.158	1.012	0.5991	0.06073	0.0612
B_{02}	B_{04}	B_{22}			
-0.9895	0.06439	0.1002			
C_1	C_3	C_{12}			
-4.744	-1.533	0.1637			
D	E				
-0.802	1.686				

Tabelle 6.1: Parameter der 2D-Anpassung entlang φ und ϑ . Die Parameter wurden für Funktionen $V_i^{(\gamma)}$ angepaßt, in denen Energien in eV und Winkel in Radianten verwendet wurden.

A	A_2	A_4	A_{001}	A_{002}	A_{003}	A_{004}	A_{201}
6.868	-3.475	1.280	-4.011	8.6820	-7.75735	3.453231	2.209
C_1	C_3	C_{101}	C_{102}				
-4.512	-1.761	4.393	-0.1373				
D	D_{001}	D_{002}					
-0.878	-0.796	0.2069					
E	E_{001}	E_{002}					
1.611	1.138	-0.2293					

Tabelle 6.2: Parameter der 2D-Anpassung entlang φ und r_{CC} . Die Parameter wurden für Funktionen $V_i^{(\gamma)}$ angepaßt, in denen Energien in eV, φ in Radianten und r_{CC} in atomaren Einheiten verwendet wurden.

Die Anpassung an $\mathbf{V}^{(1D)} + \mathbf{V}^{\alpha_s}$ ergab

$$V_{pot}^{(\alpha_s)}(\varphi, \alpha_s) = A_{0001}\alpha_s + A_{0002}\alpha_s^2 + A_{2001}(\sin \varphi)^2 \alpha_s \quad (6.18a)$$

$$V_{\pi}^{(\alpha_s)}(\varphi, \alpha_s) = C_{1001}(\cos \varphi) \alpha_s + C_{1002}(\cos \varphi) \alpha_s^2 \quad (6.18b)$$

$$V_c^{(\alpha_s)}(\varphi, \alpha_s) = D_{0001}\alpha_s + D_{0002}\alpha_s^2 \quad (6.18c)$$

$$V_{\Delta}^{(\alpha_s)}(\varphi, \alpha_s) = E_{0001}\alpha_s + E_{0002}\alpha_s^2 \quad (6.18d)$$

$$V_{pyr}^{(\alpha_s)}(\varphi, \alpha_s) = 0 \quad (6.18e)$$

$$V_z^{(\alpha_s)}(\varphi, \alpha_s) = 0. \quad (6.18f)$$

Die entsprechenden Parameter aus der Anpassung sind in Tabelle 6.3 zusammengefaßt. Die adiabatischen Potentialflächen und der Vergleich mit den *ab initio* Daten sind in Abbildung 5.8 gezeigt.

A	A_2	A_4	A_{0001}	A_{0002}	A_{2001}
6.947	-3.295	1.009	0.458	3.648	0.207
C_1	C_3	C_{1001}	C_{1002}		
-4.767	-1.649	-0.384	0.995		
D	D_{0001}	D_{0002}			
-0.790	-0.177	-0.095			
E	E_{0001}	E_{0002}			
1.600	0.269	-0.709			

Tabelle 6.3: Parameter der 2D-Anpassung entlang φ und α_s . Die Parameter wurden für Funktionen $V_i^{(\gamma)}$ angepaßt, in denen Energien in eV und Winkel in Radianten verwendet wurden.

Eine zweidimensionale Anpassung wie bei den anderen Koordinaten ist für $V_i^{(\alpha_s)}$ entlang φ und α_a nicht möglich, weil für $\alpha_a \neq 0$ die bereits in Kapitel 4.1 beschriebenen Probleme bei den MS-CASPT2-Ergebnissen für die angeregten Zustände auftreten. Aus den kombinierten Ergebnissen der MS-CASPT2 und CASSCF Rechnungen, konnte das folgende Potential gewonnen werden (die Parameter sind in Tabelle 6.4 angegeben):

$$V_{pot}^{(\alpha_a)}(\varphi, \alpha_a) = A_{00002}\alpha_a^2 \quad (6.19a)$$

$$V_{\pi}^{(\alpha_a)}(\varphi, \alpha_a) = C_{10002}(\cos \varphi)\alpha_a^2 \quad (6.19b)$$

$$V_c^{(\alpha_a)}(\varphi, \alpha_a) = 0 \quad (6.19c)$$

$$V_{\Delta}^{(\alpha_a)}(\varphi, \alpha_a) = 0 \quad (6.19d)$$

$$V_{pyr}^{(\alpha_a)}(\varphi, \alpha_a) = B_{00001}\alpha_a \quad (6.19e)$$

$$V_z^{(\alpha_s)}(\varphi, \alpha_a) = 0. \quad (6.19f)$$

Die Parameter A_{00002} und C_{10002} wurden aus den MSPT2-Grundzustandsrechnungen bestimmt, B_{00001} wurde hingegen aus der Differenz der beiden adiabatischen elektronisch angeregten Zuständen an $\varphi = \frac{\pi}{2}$ bestimmt.

A_{00002}	4.3823
B_{00001}	0.6416
C_{10002}	0.2589

Tabelle 6.4: Parameter der Anpassung entlang der antisymmetrischen Scher-mode α_a . Die Parameter wurden für Funktionen $V_i^{(\gamma)}$ angepaßt, in denen Energien in eV und Winkel in Radianten verwendet wurden.

6.4 Diskussion der Potentialflächen

Vergleicht man die adiabatischen Potentialflächen, welche aus der globalen Anpassung gewonnen wurden, mit den *ab initio* Ergebnissen, siehe hierzu die Abbildungen 5.6 bis 5.8, dann läßt sich erkennen, daß die beiden untersten adiabatischen Zustände in sehr guter Qualität wiedergegeben werden. Insbesondere in der Nähe der D_{2d} -Geometrie² ist die Anpassung von besonders hervorragender Qualität. Obwohl der dritte Zustand bei der Anpassung *nicht* berücksichtigt wurde, wird dieser Zustand qualitativ korrekt vorhergesagt. Die Parameter für $V_i^{(1D)}$ in (6.15) wurden aus unabhängigen zweidimensionalen Anpassungen bestimmt und in den Tabelle 6.1-6.4 wiedergegeben. Sie weisen eine gute Übereinstimmung für die verschiedenen Anpassungen auf — ein weiterer Hinweis auf die gute Qualität des in Kapitel 6.1 beschriebenen Ansatzes.

Die Potentialflächen als Funktionen von φ und ϑ spielen eine besonders wichtige Rolle für das qualitative Verständnis der photochemischen Dynamik. Daher sollen diese Flächen etwas ausführlicher diskutiert werden. Die adiabatischen Energien aus der Anpassung der Potentialflächen stimmen gut mit den berechneten *ab initio* Energien überein. In Abbildung 5.2a ist ein Schnitt entlang φ für den C–C-Gleichgewichtsabstand $r_{CC}^{(0)}$ gezeigt. Abbildung 5.2b zeigt den gleichen Schnitt für $r_{CC} = 1.486 \text{ \AA}$ (hierbei handelt es sich um den Gleichgewichtswert von r_{CC} für den V -Zustand in D_{2h} -Symmetrie). Im Gegensatz zu den *ab initio* Daten kreuzen für $r = r_{CC}^{(0)}$ die beiden angeregten Zustände nicht, sondern berühren sich nur. Für etwas längere C–C-Bindungsabstände kreuzen die angeregten Zustände hingegen (Abb. 5.2b). Zu beachten ist, daß die 2π -periodischen diabatischen Zustände bei $\varphi = \frac{\pi}{2}$ kreuzen. Die diabatischen und adiabatischen Potentiale für den V -Zustand sind identisch, weil das diabatische Kopplungselement entlang dieses Schnittes gleich Null ist. Bei einem Torsionswinkel von $\varphi = 90^\circ$ besitzt der V -Zustand eine Anregungsenergie von ca. 5.5 eV. Dies stimmt sehr gut mit bisherigen experimentellen und theoretischen Ergebnissen überein [2, 33].

Betrachtet man von dieser Geometrie ausgehend, also für $\varphi = \frac{\pi}{2}$, die Abhängigkeit der Anregungsenergie von der einseitigen Pyramidalisierung ϑ (Abbildung 5.4), so sieht man, daß die Lage der konischen Durchdringung gut wiedergegeben wird. Die Durchdringung von S_0 und S_1 wird bei ca. $\vartheta \approx 117^\circ$ gefunden. Diese Region der Potentialfläche ist besonders wichtig, weil diese konische Durchschneidung für die ultraschnelle interne Konversion essentiell ist. Die analytische Potentialfunktion des S_2 -Zustandes stimmt ebenfalls gut mit den *ab-initio*-Daten überein, obwohl dieser Zustand in der Anpassung unberücksichtigt blieb.

²Dieser Bereich ist für die Dynamik von entscheidender Bedeutung, weil hier die erste konische Durchdringung liegt und in diesem Bereich der *sudden-polarisation* Effekt auftritt.

Die konische Durchdringung der adiabatischen Flächen von S_0 und S_1 im Raum der φ und ϑ Koordinaten ist in Abbildung 6.1 gezeigt³. Die Torsion ist in diesem Falle die Kopplungsmode, da sie die zufällige Entartung von S_0 und S_1 und $\varphi = 90$ in erster Ordnung aufhebt. Innerhalb des Modells wurde der Durchschneidungssaum optimiert und ein Minimum bei $\varphi = 90^\circ$, $\vartheta = 102^\circ$, $\alpha_s = -7.1^\circ$, $\alpha_a = -8.5^\circ$ und $r = 1.303 \text{ \AA}$ gefunden. Die Energie dieser Durchschneidung liegt bei 6.25 eV, daher um 1.70 eV unterhalb der vertikalen Anregungsenergie.

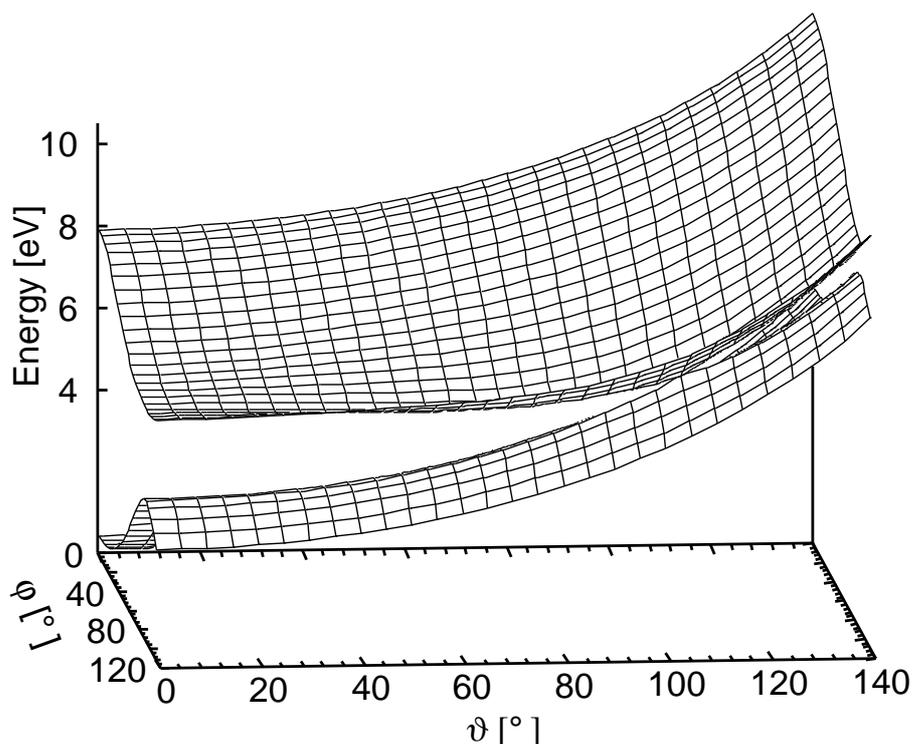


Abbildung 6.1: Adiabatische Potentialflächen von S_0 und S_1 entlang Torsion φ und einseitiger Pyramidalisierung ϑ . Die restlichen Koordinaten wurden relaxiert.

In der Nomenklatur von Atchity [202] wird diese Durchdringung als *peaked* bezeichnet. Ben-Nun et al. [53] beschreiben diese konische Durchdringung in analoger Weise. Daneben haben sie noch eine konische Durchschneidung gefunden, die dem Wasserstofftransfer entspricht, und als sogenannte *sloped intersection* charakterisiert. Diese konische Durchschneidung kann in unserem Modell nicht beschrieben werden, weil der Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstand und die CH_2 -Biegewinkel nicht variiert wird.

Betrachtet man den V -Zustand bei der vertikalen Anregung genauer, so fällt auf, daß bei dieser Geometrie fast kein Gradient entlang φ vorhanden ist. Ein wesentlich stärkeres Gefälle kann entlang r_{CC} gefunden werden (Abbildung 5.7 (b)). Nach der Anregung in den $\pi\pi^*$ -Zustand sollten folglich sowohl die $\text{C}=\text{C}$ -Streckmode als auch die Torsionsmode angeregt werden. Beide Moden sind stark gekoppelt, wie in Abbildung 5.7 zu sehen

³Angemerkt sei hier, daß die globale Potentialhyperfläche zwei dieser konischen Durchdringungen aufweist. Jeweils eine für die einseitige linke Pyramidalisierung und eine für die einseitige rechte Pyramidalisierung.

ist. In der Nähe der dynamisch wichtigen D_{2d} -Geometrie kreuzen der V - und der Z -Zustand. An $\varphi = \frac{\pi}{2}$ verschwindet die abstoßende Wechselwirkung der $2p$ -Orbitale. Von dieser Geometrie ausgehend kann mittels Pyramidalisierung die konische Durchschneidung erreicht werden. Die optimierte konische Durchschneidung zum Grundzustand liegt bei $\vartheta = 110^\circ$. Dieser Wert stimmt gut mit dem Ergebnis von Ben-Nun et al. [53] überein, auch wenn sie einen kleineren Pyramidalisierungswinkel und größere Auslenkungen in den Scherwinkeln finden. Ein mögliche Erklärung für die Diskrepanz liegt darin, daß in der Modellfläche keine Kopplung zwischen Pyramidalisierung und Scherwinkeln herrscht, während die von Ben-Nun et al. aus CASSCF-Niveau ausgeführte Optimierung der konischen Durchschneidung diese Effekte erfassen sollte.

Die Bewegung des Wellenpaketes nach Photoanregung läßt sich also folgendermaßen vorstellen: Nach der Anregung folgt das Wellenpaket dem Gradienten entlang der C=C-Streckbewegung, während gleichzeitig die Torsion angeregt wird, die das Wellenpaket direkt in Richtung der ersten konischen Durchschneidung beschleunigt. An $\varphi = \frac{\pi}{2}$ setzt die Pyramidalisierung ein, wobei sich der zwitterionische Zustand ausbildet und von hier aus kann das Wellenpaket die zweite konische Durchschneidung (Abbildung 6.1) mit dem Grundzustand erreichen. Im heißen Grundzustand können dann Fragmentierungsprozesse und Wasserstofftransfer stattfinden.

Kapitel 7

Dynamikrechnung an Ethen

7.1 Berechnung der Schwingungseigenzustände

Um einen Test für die Qualität der Fläche zu erhalten und den Einfluß der gemachten Näherungen zu bestimmen, wurden die untersten Schwingungszustände der Grundzustandsfläche berechnet und mit den Ergebnissen der volldimensionalen harmonischen Schwingungsanalyse verglichen. In dem benutzten Modell wurde eine Reihe von Näherungen eingeführt. Es wurden nur sechs der zwölf Freiheitsgrade von Ethen in das Modell einbezogen. Die Potentialflächen wurden zudem in einen Zweikörperansatz approximiert. Somit können in dem verwendeten Modell wichtige Mehrkörperterme fehlen. Ein Vergleich mit den *ab initio* Frequenzen, welche zwar in der harmonischen Näherung berechnet werden, aber volldimensional sind, ermöglicht es, den Einfluß der Separation der Moden (siehe Kapitel 6.2) und der eingefrorenen Koordinaten (C–H-Streck- und CH₂-Wiegekoordinaten) auf die Qualität des Modells zu bestimmen.

Die Berechnung der Schwingungsniveaus auf der sechsdimensionalen Modellfläche erfolgte mit der in Kapittel 2.3.2 vorgestellten MCTDH-Methode. Die Schwingungsfrequenzen wurden auf 5 cm⁻¹ in Bezug auf den MCTDH-Basissatz konvergiert.

In Tabelle 7.1 sind die niedrigsten Schwingungseigenzustände sowohl der niedrigsten diabatischen Potentialfläche, als auch der drei gekoppelten elektronischen Potentialflächen im Vergleich mit den volldimensionalen harmonischen *ab initio* Ergebnissen gezeigt. Bei den *ab initio* Ergebnissen handelt es sich um die MP2-Ergebnisse aus Kapitel 5.1.1.

Außer für die symmetrische Scherenkoordinate sind die Frequenzen der berechneten Fundamentalen niedriger als die *ab initio* Frequenzen. Der Frequenzunterschied zwischen der symmetrischen und antisymmetrischen Pyramidalisierung wird durch das Modell unterschätzt. Dies ist eine direkte Konsequenz der Tatsache, daß die *ab initio* Berechnungen nur für eine einseitige Pyramidalisierung ausgeführt wurden und somit die Kopplung von symmetrischer und antisymmetrischer Pyramidalisierung fehlt — siehe hierzu Kapitel 6.2. Auch wird der Frequenzunterschied der symmetrischen und antisymmetrischen Scherenbewegung unterschätzt. Dies bedeutet, daß die Krümmung der Potentialflächen und damit die Parameter A_{0002} und A_{00002} nicht optimal beschrieben sind.

Die mit den gekoppelten Flächen berechneten Energien entsprechen den Schwingungsenergien des adiabatischen elektronischen Grundzustandes. Die Kopplung der drei elektronischen Zustände hat fast keine Auswirkung auf die Pyramidalisierungs- und Scherenfrequenzen (symmetrisch und antisymmetrisch). Dafür werden die Frequenzen der

(a)	(b)	Anregung	<i>ab initio</i> (harmonisch)
1657	1599	Streckkoordinate	$\nu_2 = 1684$
1651	1647	2 Quanten in der Pyr.	
1649	1636	2 Quanten in der Pyr.	
1635	1630	2 Quanten in der Pyr.	
1458	1465	Antisymmetrische Scher.	$\nu_6 = 1485$
1448	1453	Symmetrische Scher.	$\nu_3 = 1384$
993	959	Torsion	$\nu_4 = 1076$
818	813	Symmetrische Pyr.	$\nu_{12} = 984$
816	813	Antisymmetrische Pyr.	$\nu_7 = 960$

Tabelle 7.1: Vergleich der untersten Schwingungsniveaus (in cm^{-1}) unter Benutzung der untersten diabatischen Potentialfläche (a) und unter Benutzung aller drei gekoppelten elektronischen Potentialflächen (b) mit den harmonischen *ab initio* Frequenzen.

Torsion und der C–C-Streckmode vermindert. Diese Frequenzänderung spiegelt die Kopplung und Nichtseparabilität der Potentialflächen entlang Torsion und Streckmode wieder.

7.2 Ultraschnelle photoinduzierte Dynamik

Erste Dynamikrechnungen auf den sechsdimensionalen Potentialflächen der drei angeregten Zustände wurden mit der MCTDH-Methode ausgeführt. Zur Konvergenz für die ersten 50 fs waren die in Tabelle 4.2 angegebene Zahl von Basisfunktionen notwendig. Das Wellenpaket wurde für 50 fs propagiert, weil experimentell Zeitkonstanten für die strahlungslose Desaktivierung zwischen 20 fs und 30 fs bestimmt wurden (siehe Kap. 3.1.1).

Nach vertikaler Anregung in den V -Zustand beginnt sich das Wellenpaket auf der Potentialfläche des angeregten Zustandes zu bewegen (bei vertikaler Anregung gehört Ethen zur D_{2h} -Punktgruppe und der diabatische und adiabatische V -Zustand sind identisch). In den Abbildungen 7.1 bis 7.3 sind die zeitabhängigen Ortsprojektionen des Wellenpakets gezeigt. Bei den Ortsprojektionen handelt es sich um die Erwartungswerte des jeweiligen Ortsprojektionsoperators, integriert über alle anderen Freiheitsgrade.

Abbildung 7.1 zeigt die Zeitentwicklung der Ortsprojektion auf die Torsionsmode φ . Es ist zu erkennen, daß sich das ursprünglich bei $\varphi = 0$ lokalisierte Wellenpaket sehr schnell (innerhalb von ≈ 20 fs) verbreitert. Nach ca. 10 fs erreicht es die konische Durchschneidung bei $\varphi \approx 82^\circ$. Das Wellenpaket ist nach ca. 30 fs wieder teilweise lokalisiert.

In Abbildung 7.2 ist die Zeitentwicklung der Ortsprojektion auf r_{CC} gezeigt. Man kann erkennen, daß das Wellenpaket in Richtung größerer C–C-Bindungsabstände beschleunigt wird. Dies spiegelt den Bruch der Doppelbindung wieder. Man erkennt eine quasiperiodische C–C-Streckbewegung mit einer Periode von ca. 30 fs. Im zeitlichen Verlauf verbreitert sich das Wellenpaket leicht.

Den zeitlichen Verlauf der Ortsprojektion auf die einseitige Scherenkoordinate zeigt Abbildung 7.3. Das Wellenpaket oszilliert, während es sonst kaum weitere Struktur zeigt. Es ist ebenfalls eine leichte Verbreiterung zu erkennen.

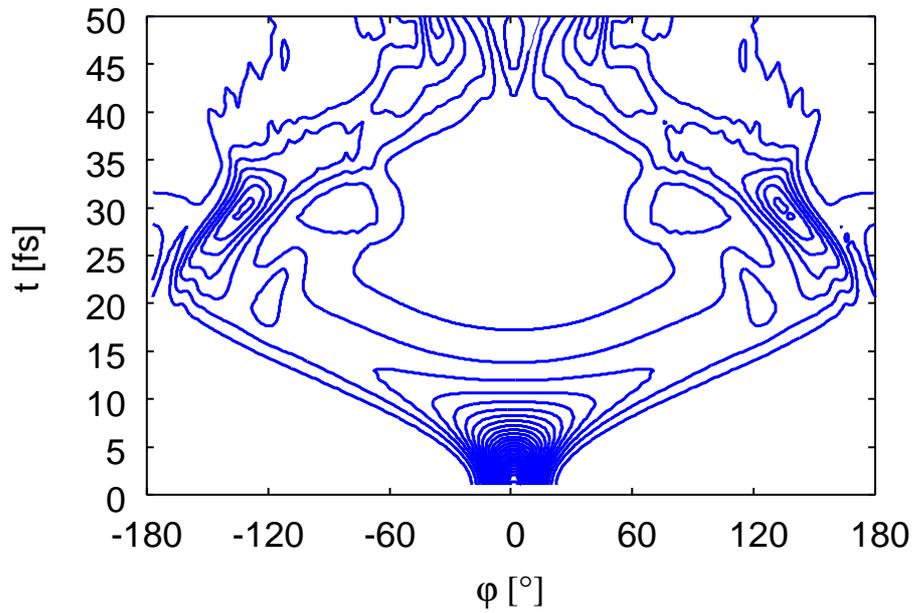


Abbildung 7.1: Konturdiagramm der diabatischen Ortsprojektion des Wellenpakets auf φ .

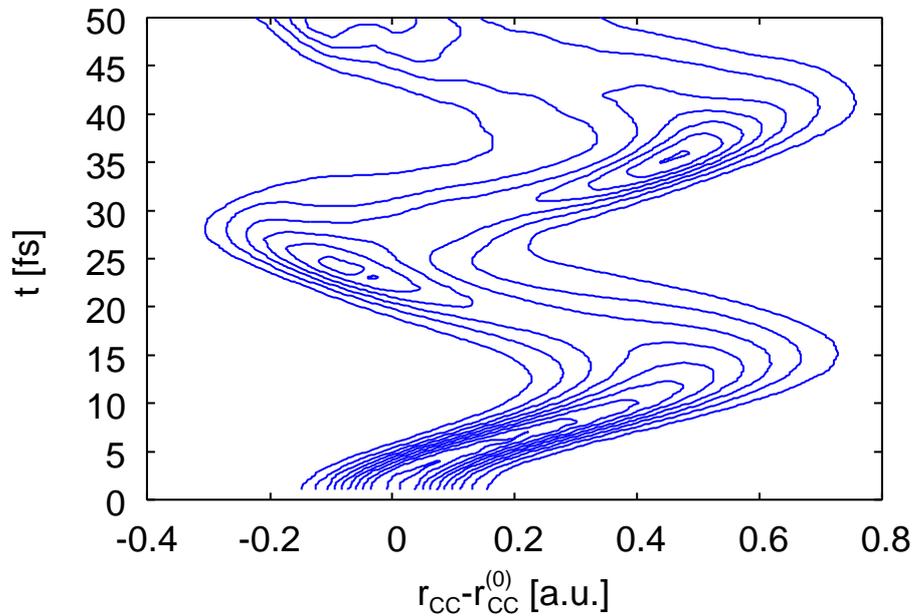


Abbildung 7.2: Konturdiagramm der diabatischen Ortsprojektion des Wellenpakets auf r_{CC} .

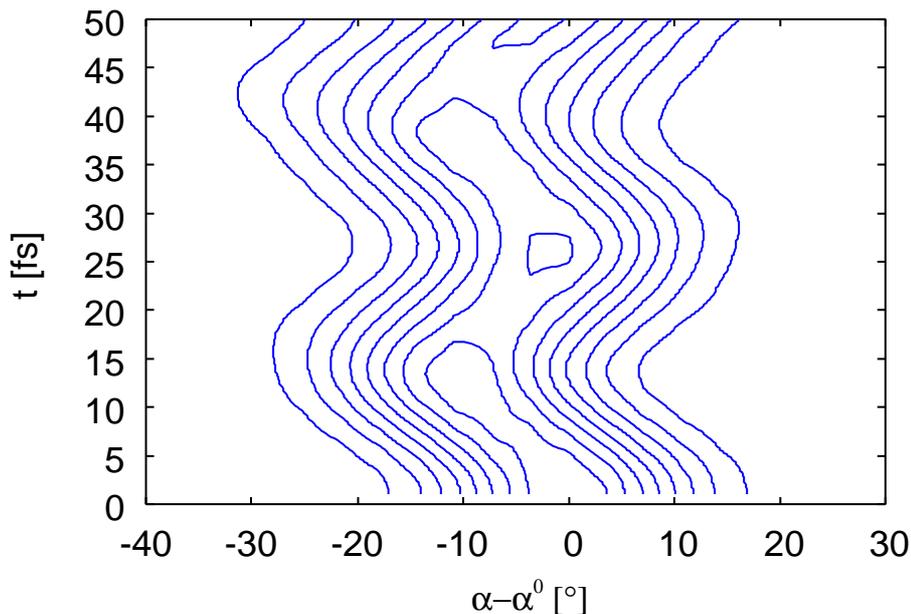


Abbildung 7.3: Konturdiagramm der diabatischen Ortsprojektionen des Wellenpaketes auf die einseitige Scherenkoordinate α .

Abbildung 7.4 zeigt die Zeitentwicklung der Ortsprojektion auf die einseitige Pyramidalisierungscoordinate ϑ . Es läßt sich erkennen, daß dieses Wellenpaket kaum Bewegung zeigt. Insbesondere bewegt es sich nicht auf die konische Durchschneidung mit dem Grundzustand (bei $\vartheta \approx 117^\circ$) zu. Somit ist nicht erwarten, daß ein schneller Populations-transfer auf den Grundzustand stattfindet.

Neben den Ortsprojektionen wurden die elektronischen Populationen untersucht. Unter der diabatischen elektronischen Population $P_n(t)$ versteht man die Wahrscheinlichkeit, das System zum Zeitpunkt t im diabatischen elektronischen Zustand $|\Phi_n\rangle$ anzutreffen. Sie ergibt sich als Erwartungswert des Projektionsoperators $|\Phi_n\rangle\langle\Phi_n|$ mit der zeitabhängigen Wellenfunktion.

Die Zeitentwicklung der Besetzungswahrscheinlichkeiten der diabatischen elektronischen Zustände ist in Abbildung 7.5 gezeigt. Man kann erkennen, daß die elektronische Population des diabatischen V -Zustandes für ca. 10 fs beinahe konstant ist, erst danach fällt sie ab. Dies ist die Zeit, die vergeht, ehe das Wellenpaket breit genug ist, um in den Bereich der konischen Durchschneidung zu gelangen, wie in der Ortsprojektion auf φ in Abbildung 7.1 zu sehen ist.

Die Strukturen (Minima bei ca. 19 fs und 41 fs; Maxima bei ca. 28 fs und um 50 fs) in der elektronischen Population des V -Zustandes werden durch die Rekurrenzen in der C–C-Streckmode verursacht (vgl. Abb. 7.2). Die Bewegung in der C–C-Streckcoordinate wirkt sich deshalb auf die elektronische Population aus, weil große Teile des Wellenpaketes entlang der Torsion in der Durchschneidungsregion zu finden sind (Abb. 7.1). Die Populationswahrscheinlichkeiten der diabatischen N - und Z -Zustände zeigen unregelmäßige Oszillationen, die nicht in einfacher Weise zu interpretieren sind.

Einen besseren Einblick ergeben Populationswahrscheinlichkeiten der adiabatischen elektronischen Zustände. Unter den adiabatischen elektronischen Populationen versteht man analog zu den diabatischen Populationswahrscheinlichkeiten den Erwartungswert des Projektionsoperator auf einen adiabatischen Zustand. Dazu ist es notwendig, die dia-

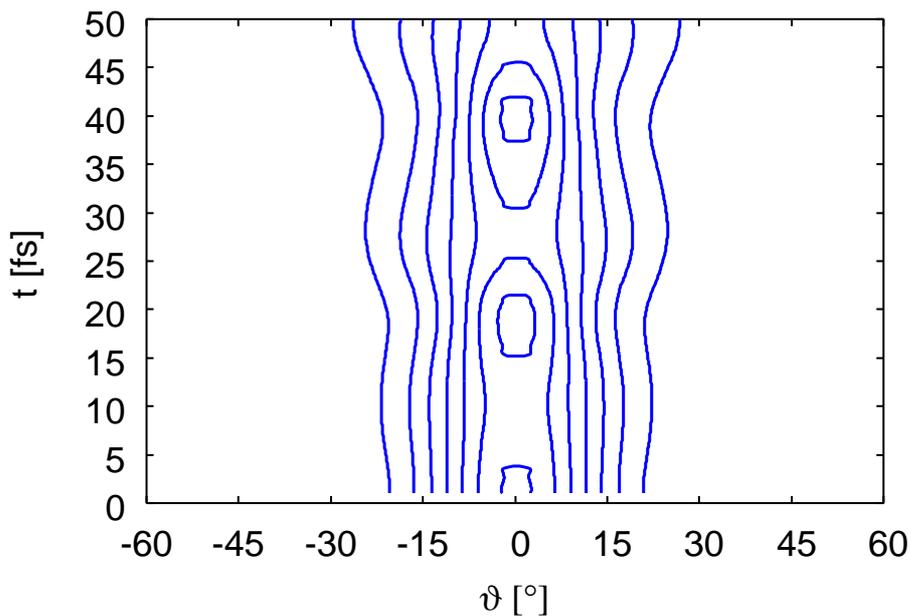


Abbildung 7.4: Konturdiagramm der diabatischen Ortsprojektionen des Wellenpaketes auf die einseitige Pyramidalisierung ϑ .

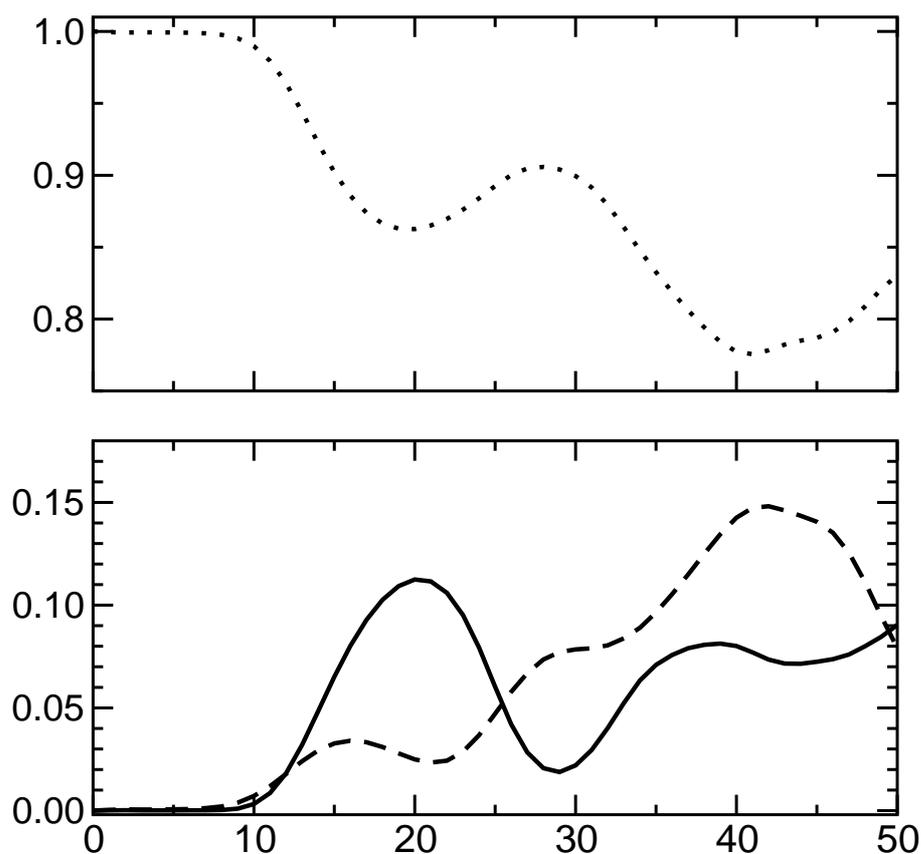


Abbildung 7.5: Diabatische Populationswahrscheinlichkeiten für die ersten 50 fs nach Photoanregung in den V -Zustand. Durchgezogene Linie: N -Zustand, gepunktete Linie: V -Zustand, gestrichelte Linie: Z -Zustand.

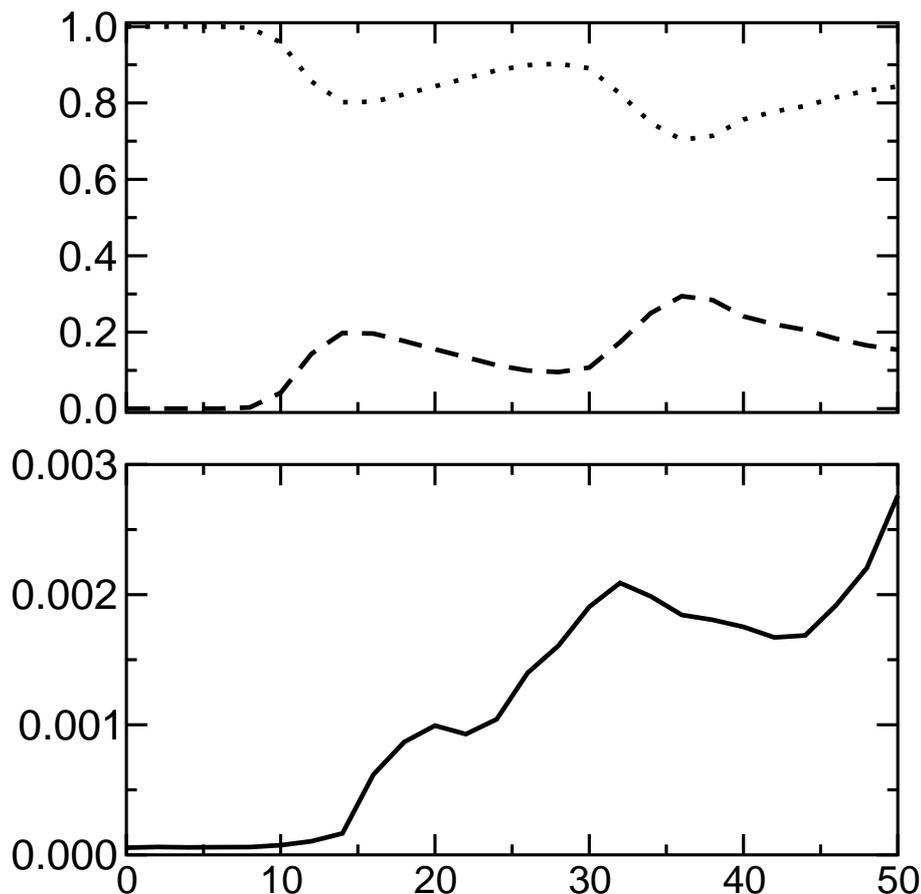


Abbildung 7.6: Adiabatische Populationswahrscheinlichkeiten für die ersten 50 fs nach Photoanregung in den S_1 -Zustand. Durchgezogene Linie: S_0 -Zustand, gepunktete Linie: S_2 -Zustand, gestrichelte Linie: Z -Zustand.

batische Wellenfunktion in die adiabatische Basis zu transformieren. Die adiabatischen elektronischen Populationen sind in Abbildung 7.6 gezeigt.

Auch hier läßt sich erkennen, daß in den ersten 10 fs keinerlei elektronischer Populationstransfer stattfindet, weil das Wellenpaket die konische Durchschneidung noch nicht erreicht hat (s. Abb. 7.1). Nach 10 fs erreicht das Wellenpaket die erste konische Durchschneidung und es wird Population aus dem adiabatischen V -Zustand in den adiabatischen Z -Zustand transferiert. Der Transfer an elektronischer Population ist besonders effizient, wenn sich das Wellenpaket an $r_{CC} - r_{CC}^{(0)} \approx 0.5$ a.u. befindet (siehe Abb. 7.2). Dann besitzt die Population des S_1 -Zustandes ein Minimum, die des S_2 -Zustandes ein Maximum (siehe Abb. 7.5). Man kann gut erkennen, daß die Populationen von V und Z miteinander antikorreliert sind, d.h., es wird Population zwischen diesen beiden Zuständen ausgetauscht.

Erst ab ca. 15 fs wird Population in den Grundzustand transferiert. Man kann erkennen, daß nur ein geringer Teil des Wellenpaketes den Grundzustand erreicht, der weitaus größere Teil der Population bleibt in den angeregten Zuständen. Selbst nach 50 fs wurden lediglich 0.3 % der Population in den Grundzustand transferiert. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Ben-Nun et al. überein, die auch innerhalb der ersten 50 fs wenig Popu-

lationstransfer finden. Erst auf einer längeren Zeitskala (Halbwertszeit $\tau = 180$ fs) wird der Grundzustand bevölkert [53, 66].

Als Grund für dieses Verhalten läßt sich das Verhalten des Wellenpaketes entlang der Pyramidalisierungscoordinate finden. Das Wellenpaket bleibt entlang dieser Coordinate lokalisiert und erreicht auf der Zeitskala von 50 fs die konische Durchschneidung mit dem Grundzustand nicht.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Es wurde eine sechsdimensionale Potentialfläche der Valenzzustände (N , V und Z) von Ethen konstruiert, basierend auf umfangreichen CASSCF/CASPT2-Rechnungen. Die für die ultraschnelle Dynamik wichtigsten Koordinaten Torsion, C–C-Abstand, linke und rechte Pyramidalisierung, sowie symmetrische und antisymmetrische Scherenkoordinate wurden in das Modell einbezogen. Die C–H-Streck- und die CH₂-Wiegekoordinaten wurden eingefroren. Zweidimensionale adiabatische *ab initio* Potentialflächen der drei Valenzzustände wurden als Funktion der sechs Koordinaten berechnet, wobei die Torsion paarweise mit einer der anderen Koordinaten betrachtet wurde.

Eine diabatische Darstellung der Valenzzustände wurde im Rahmen eines Modells vom Hückel-Typ konstruiert. Es wurde sowohl eine delokalisierte Basis (π , π^*) zur Beschreibung von π -Bindungseffekten, als auch eine lokalisierte Basis (p_l , p_r) zur Beschreibung des *sudden polarisation*-Effektes benutzt. Die Elemente der diabatischen Potentialmatrix wurden als Funktionen der sechs relevanten Koordinaten bestimmt. Die Parameter der Funktionen wurden durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt.

Als Funktion der Torsionskoordinate beschreiben die analytischen Potentialflächen die Kreuzung¹ von V und Z für Torsionswinkel $\varphi \approx \frac{\pi}{2}$. Diese Kreuzung wird durch die antisymmetrische Scherenkoordinate in eine konische Durchdringung umgewandelt. Neu an der Charakterisierung dieser konischen Durchschneidung ist, daß die antisymmetrische Scherenmode die Kopplungsmode erster Ordnung ist. Andere Autoren haben die Pyramidalisierung als Kopplungskordinate untersucht, welche aber nur in zweiter Ordnung die diabatischen V - und Z -Zustände koppeln kann. Die besondere Rolle der antisymmetrischen Streckmode äußert sich auch darin, daß die Dipolmomente der V - und Z -Zustände linear von dieser Koordinate abhängen, während sie quadratisch von der einseitigen Pyramidalisierungscoordinate abhängen. Des weiteren wurde gefunden, daß auch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms zu einem *sudden-polarisation*-Effekt führt (das Dipolmoment hängt auch hier linear von der Wasserstoffabstraktionscoordinate ab).

Eine weitere konische Durchschneidung², in diesem Fall zwischen dem adiabatischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand, wird durch die Pyramidalisierungscoordinate induziert (siehe [53,55,65]). Die Torsion ist in diesem Falle die Kopplungsmode. Es wurde gezeigt, daß dieser Durchschneidungssaum nach vertikaler Anregung in den V -Zustand energetisch erreichbar ist.

¹Im Intervall $0 \leq \varphi \leq 360^\circ$ existieren insgesamt vier dieser Kreuzungen.

²Eigentlich handelt es sich um zwei konische Durchschneidungen: Eine wird durch die linke einseitige Pyramidalisierung erreicht, die andere durch die rechte.

Die sechsdimensionale Potentialhyperfläche bildet die Grundlage für die Entwicklung einer quantitativen zeitabhängigen Wellenpaketbeschreibung des Prozesses der internen Konversion in den Grundzustand nach Photoanregung in den V -Zustand. In ersten Dynamikrechnungen wurde eine Wellenpaketpropagation auf der sechsdimensionalen Potentialfläche mit der MCTDH-Methode durchgeführt. Erste Ergebnisse zeigen, daß das Wellenpaket 10 fs benötigt, um die erste konische Durchschneidung zwischen V und Z zu erreichen. Es wird an dieser Durchschneidung Population aus dem adiabatischen S_1 in den adiabatischen S_1 -Zustand transferiert. Allerdings findet nur wenig Populations-transfer in den Grundzustand statt (nach 50 fs sind lediglich 0.3% der Population im Grundzustand).

In experimentellen Untersuchungen haben Farmanara et al. [23] eine Lebensdauer von 30 ± 15 fs und Mestagh et al. [24] eine Lebensdauer von 20 ± 10 fs gefunden. Die Diskrepanz zwischen den experimentellen Ergebnissen und dem Ergebnis der Wellenpaketpropagation liegt wahrscheinlich darin, daß in dem Femtosekunden-Pump-Prob-Experiment nicht die tatsächliche Lebensdauer des angeregten Zustandes, sondern die Aufenthaltsdauer des Wellenpakets in der Franck-Condon-Zone für den Ionisationsprozeß gemessen wird. Unsere Rechnungen haben gezeigt, daß das Wellenpaket die Frank-Condon-Zone schnell verläßt und sich stark verbreitert. Ben-Nun et al. haben ein Pump-Prob-Experiment simuliert und konnten die gemessene Zeitkonstante reproduzieren [66].

Das Modell der Valenzzustände von Ethen kann auf mehrere Arten erweitert werden. Weitere Nichtseparabilitäten der sechs Koordinaten können durch Berechnung von zusätzlichen zweidimensionalen Schnitten (z.B. als Funktion von der C–C-Streckmode und der Pyramidalisierung) berücksichtigt werden. Als weiterer Schritt läßt sich das Modell um dreidimensionale Schnitte (z.B. Torsion, C–C-Streck und Pyramidalisierung) erweitern. Schließlich können zusätzliche Moden (C–H-Streckmoden und die CH₂-Wiegemoden) berücksichtigt werden. Die Qualität der Elektronenstrukturrechnung läßt sich ebenfalls verbessern, beispielsweise durch den Einsatz von MCSCF-MRCI oder MR-AQCC-Rechnungen. Solche genauen Rechnungen sind besonders in der Nähe der konischen Durchschneidungen wünschenswert.

Die Kopplung der Valenzzustände mit den Rydberg-Zuständen wurde vernachlässigt. Für eine quantitative Beschreibung der komplexen vibronischen Struktur des UV-Absorptionsspektrums sind die nichtadiabatischen Kopplungen der Valenz- mit den Rydberg-Zuständen allerdings wichtig [20–22, 59–63]. Eine Erweiterung des Modells um den $3s$ -Rydberg-Zustand wäre von besonderem Interesse, weil in dieser Arbeit gezeigt wurde, daß die Potentialfläche des $3s$ -Rydberg-Zustandes eine fast barrierelose Abstraktion eines Wasserstoffatoms erlaubt. Die Einbeziehung des $3s$ -Rydberg-Zustandes und seiner vibronischen Kopplung mit den Valenzzuständen erlaubt somit die Beschreibung eines zusätzlichen Reaktionskanals.

Anhang A

Symmetrien von N , V und Z

In der Literatur herrscht immer wieder Verwirrung bei der Symmetriebezeichnung von Orbitalen und Zuständen des Ethens. Das erste Problem ist, daß es in D_{2h} -Symmetrie sechs äquivalente Anordnungen der Achsen gibt. In der Nomenklatur nach Mulliken wird die z -Achse durch die C–C-Bindungsachse gelegt und die x -Achse steht senkrecht zur Molekülebene (siehe Abb. 3.4 auf Seite 24).

Nach dieser Konvention ist das π -Orbital von b_{3u} -Symmetrie, während das π^* Orbital von b_{2g} -Symmetrie ist. Der Grundzustand (N) ist von A_g -Symmetrie, der einfach angeregte Zustand (V oder $\pi\pi^*$) ist, wie man aus der Charaktertafel A.1 ablesen kann, von B_{1u} -Symmetrie. Der doppelt angeregte Z -Zustand (π^2) ist von A_g -Symmetrie.

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

Tabelle A.1: Charaktertafel D_{2h}

Die Torsion besitzt a_u -Symmetrie und reduziert die Symmetriegruppe von D_{2h} nach D_2 . Wenn der Torsionswinkel φ gleich 90° ist, dann gehört Ethen zur D_{2d} Punktgruppe. In Abbildung A.1 ist eine schematische Abbildung der Korrelation der Valenzzustände gezeigt. Angemerkt sei hier, daß die konische Durchschneidung von V und Z entlang der Torsion symmetrieerlaubt ist, weil V und Z zu unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen gehören.

Im Gegensatz zu den meisten Punktgruppen mit entarteten Darstellungen enthält das symmetrisierte direkte Produkt¹ zweier E -Darstellungen in D_{2d} (Charaktertafel siehe Tabelle A.2) nur eindimensionale Darstellungen gemäß

$$(E)^2 = A_1(+A_2) + B_1 + B_2. \quad (\text{A.1})$$

¹Es muß das symmetrisierte Produkt verwendet werden, weil es nur drei Möglichkeiten gibt, welche einer Singulettwellenfunktion entsprechen, die zwei Elektronen auf die zwei entarteten Orbitale zu verteilen [207, 209, 210].

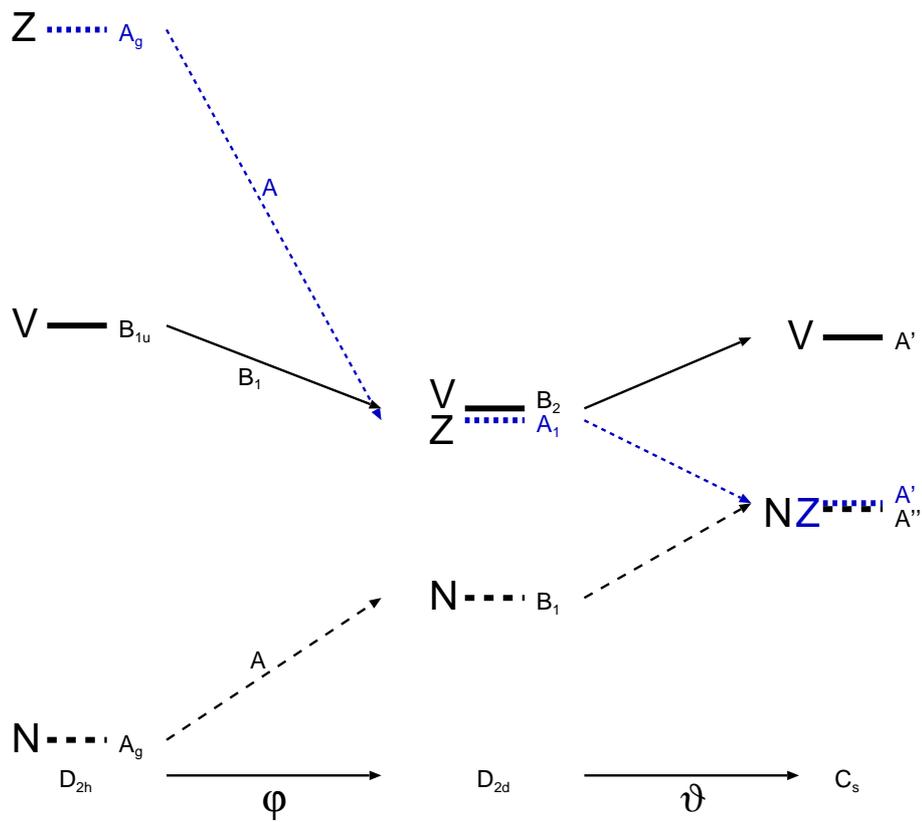


Abbildung A.1: Schematische Darstellung der Symmetrien der Valenzzustände von Ethen. N, V und Z kennzeichnen die Valenzzustände nach Mulliken.

D_{2d}	E	$2S_4$	$C_2(z)$	$2C'_2$	$2\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z, xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y), (xz, yz)$

Tabelle A.2: Charaktertafel D_{2d}

Der N -Zustand ist in D_{2d} -Geometrie von B_1 -Symmetrie ist, V von B_2 und Z von A_1 .

Einseitige Pyramidalisierung erniedrigt die Symmetrie von D_{2d} nach C_s . Dort gehören V und Z der Punktgruppe A' an, während N zu A'' gehört². Die konische Durchschneidung von Z und N ist symmetrieeerlaubt, weil N und Z zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen gehören. Neben der einseitigen Pyramidalisierung gibt es noch andere Koordinaten, welche die Symmetrie nach C_s erniedrigen. Hierzu zählen ebenfalls die asymmetrische Wasserstoffabstraktion und die CH_2 -Wiegebewegung.

Werden, ausgehend von D_{2d} -Symmetrie, die Torsionskoordinate und die einseitige Pyramidalisierungscoordinate ausgelenkt, so reduziert sich die Symmetriegruppe nach C_1 .

²Auch hier muß aufgepaßt werden, wie die Achsen im Molekül gelegt wurden.

Anhang B

Weitere *ab initio* Rechnungen

B.1 Linke und rechte Scherenkoordinate

Neben den in Kapitel 5.2.1 vorgestellten Schnitten entlang der symmetrischen und antisymmetrischen Scherenkoordinate wurden auch, analog zu den Rechnungen der einseitigen Pyramidalisierung, Schnitte entlang der einseitigen Scherenkoordinate berechnet. Wenn außer den Scherenkoordinaten nur die Torsion ausgelenkt wird, dann sind aus Symmetriegründen der linke α_l und rechte α_r Scherenwinkel äquivalent und wir wollen diesen dann als α bezeichnen.

Betrachtet man die für die Dynamik wichtige D_{2d} -Geometrie von Ethen, dann bricht eine Auslenkung entlang α die Symmetrie nach C_{2v} . Entlang dieser Koordinate koppeln die beiden angeregten Zustände und es kommt bei der Berechnung der angeregten Zustände zu den im Kapitel 4.1 beschriebenen Artefakten in den MS-CASPT2-Rechnungen. Deshalb wurde dieser Schnitt (analog zu der antisymmetrischen Scherenkoordinate) nur auf CASSCF-Niveau berechnet und die Potentialkurven der angeregten Zustände sind als Funktion von α in Abbildung B.1 gezeigt.

Man kann erkennen, daß bei einseitiger Scherenbewegung die Effekte von α_s und α_a kombiniert sind: Es findet sowohl eine Verschiebung des Minimums als auch eine Abstoßung der Zustände statt. Diese Abstoßung wird durch die Kopplung der Zustände untereinander verursacht. Dieses Resultat zeigt, daß es wesentlich effizienter ist, die harmonischen Frequenzen und die Kopplungskonstanten aus den Potentialschnitten entlang α_s und α_a zu bestimmen, weil dort diese Effekte nicht gemischt auftreten (vergleiche Abb. 5.3 in Kapitel 5.2.1).

Für den oben beschriebenen Schnitt wurden außer den Energien der Zustände auch die Dipolmomente bestimmt. Die Dipolmomente als Funktion von α sind in Abbildung B.2 gezeigt. Man kann erkennen, daß sich die Dipolmomente, welche an der D_{2d} -Geometrie aus Symmetriegründen null sein müssen, bei kleinen Auslenkungen linear mit α verändern, und daß V und Z Dipolmomente gleicher Größe, aber entgegengesetzten Vorzeichens, aufweisen.

In bisherigen Untersuchungen zum *sudden-polarisation effect* [30, 31], wurde die Wichtigkeit der „sprunghaften“ Änderung der Dipolmomente mit kleinen Auslenkungen entlang der einseitigen Pyramidalisierungscoordinate betont¹. Eine entsprechende Kurve ist in Abbildung B.3 auf SA-3-CASSCF(10/10)-Niveau gezeigt.

¹In der frühen Arbeit von Bonačić-Koutecký et al. [32] wurde die Pyramidalisierungscoordinate untersucht und spätere Arbeiten haben diese Untersuchungen aufgegriffen.

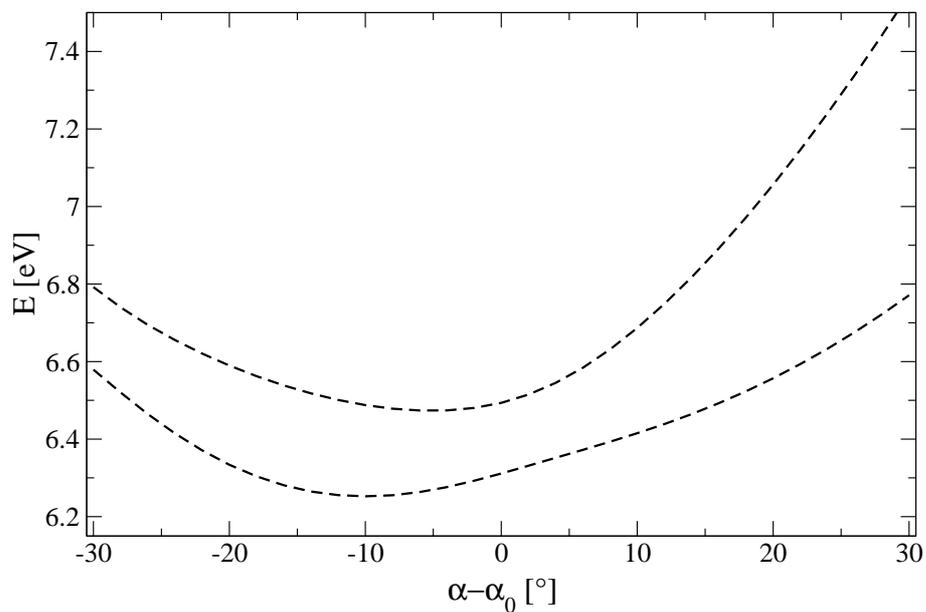


Abbildung B.1: Spline interpolierte *ab initio* Punkte auf SA-3-CAS-SCF(10/10)-Niveau der angeregten Zustände entlang der einseitigen Scherenmode (mit dem Gleichgewichtswinkel α_0).

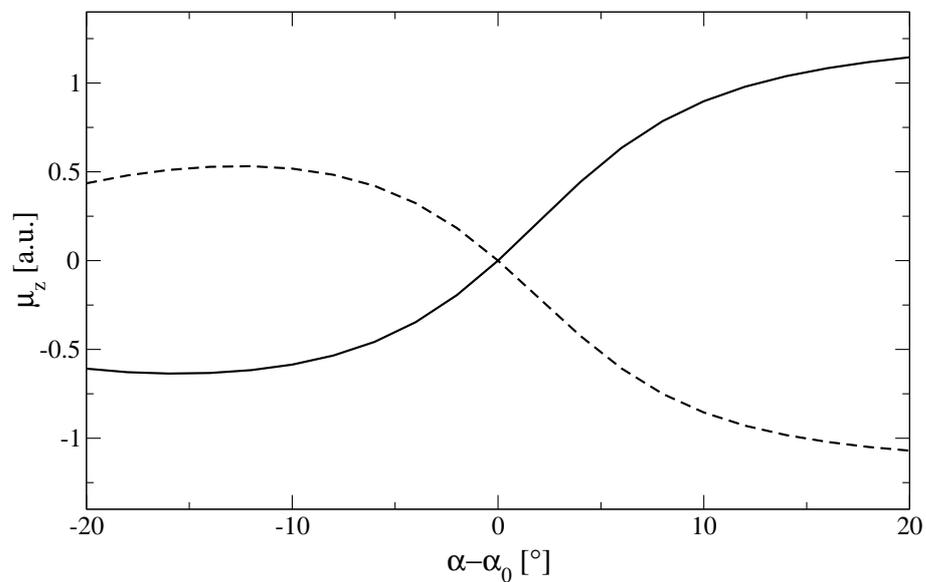


Abbildung B.2: Dipolmomente der angeregten Zustände in atomaren Einheiten als Funktion der einseitigen Scherenmode (mit dem Gleichgewichtswinkel α_0).

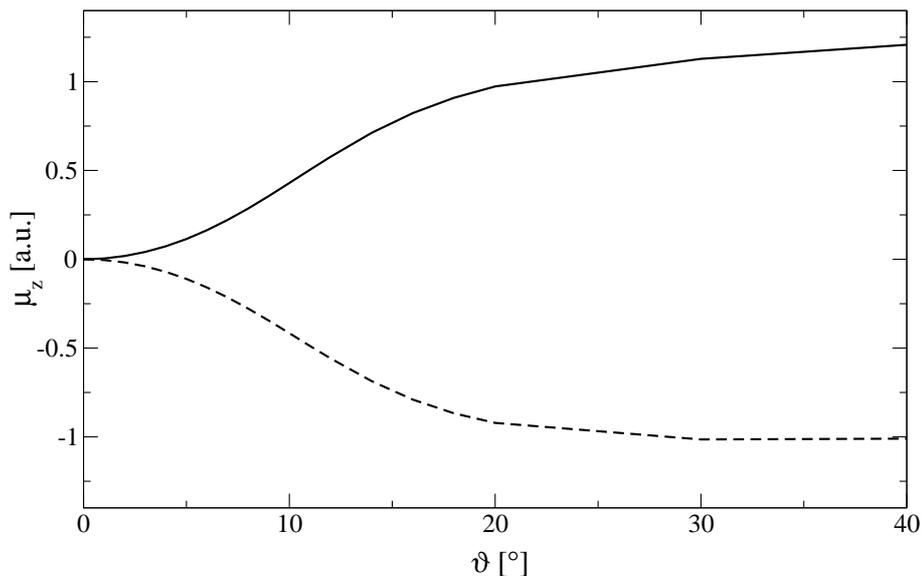


Abbildung B.3: Dipolmomente der angeregten Zustände in atomaren Einheiten als Funktion der einseitigen Pyramidalisierung.

Vergleicht man das Verhalten der Dipolmomente als Funktion von α in Abbildung B.2 mit den entsprechenden Kurven als Funktion der einseitigen Pyramidalisierung in Abbildung B.3, so fällt auf, daß sich, obwohl sich in beiden Fällen die Dipolmomente stark mit Auslenkung in der jeweiligen Koordinate ändern, bei der Scherenkoordinate α die Dipolmomente sich linear mit der Koordinate ändern, während bei Auslenkung entlang der einseitigen Pyramidalisierung die Dipolmomente eine quadratische Abhängigkeit von ϑ aufweisen. Aus Symmetrieüberlegungen ist klar, daß dies so sein muß, weil bei einseitiger Pyramidalisierung Auslenkungen nach „oben“ oder „unten“ äquivalent sind. Auslenkungen entlang α sind natürlich nicht äquivalent, weil das Schließen bzw. Öffnen des Scherenwinkels zu nicht-symmetrieäquivalenten Geometrien führt.

Obwohl schon früher in der Literatur darauf hingewiesen wurde, daß jegliche Verzerrung der Geometrie, die die D_{2d} -Symmetrie bricht, zu einer Ladungsseparation führen muß [22, 31, 211], wurde die Rolle anderer Koordinaten, wie z.B. der einseitigen Scherenkoordinate, bisher nicht untersucht.

B.2 Wasserstoffabstraktionskoordinate und der 3s-Rydberg-Zustand

In der Literatur gibt es Hinweise auf Wasserstoffmigrations- bzw. Wasserstoffabstraktionsprozesse in der Photochemie von Ethen (siehe beispielsweise Ohmine [55], Evleth [56] oder Collin [198]). An ausgezeichneten Geometrien wurden deshalb Potentialfunktionen entlang der Wasserstoffabstraktionskoordinate r_{CH} untersucht².

Abbildung B.4 zeigt die Potentialkurven als Funktion der Wasserstoffabstraktionskoordinate auf SA-3-CASSCF(10/10)-Niveau. Es ist zu erkennen, daß die Valenzzustände gebunden sind, während der 3s-Rydbergzustand dissoziativ ist. Der 3s-Rydbergzustand weist eine Barriere von ca. 0.5 eV zur Dissoziation auf. Diese Barriere wird kleiner wer-

²Damit ist einer der vier symmetrieäquivalenten Kohlenstoff-Wasserstoff Bindungsabstände gemeint.

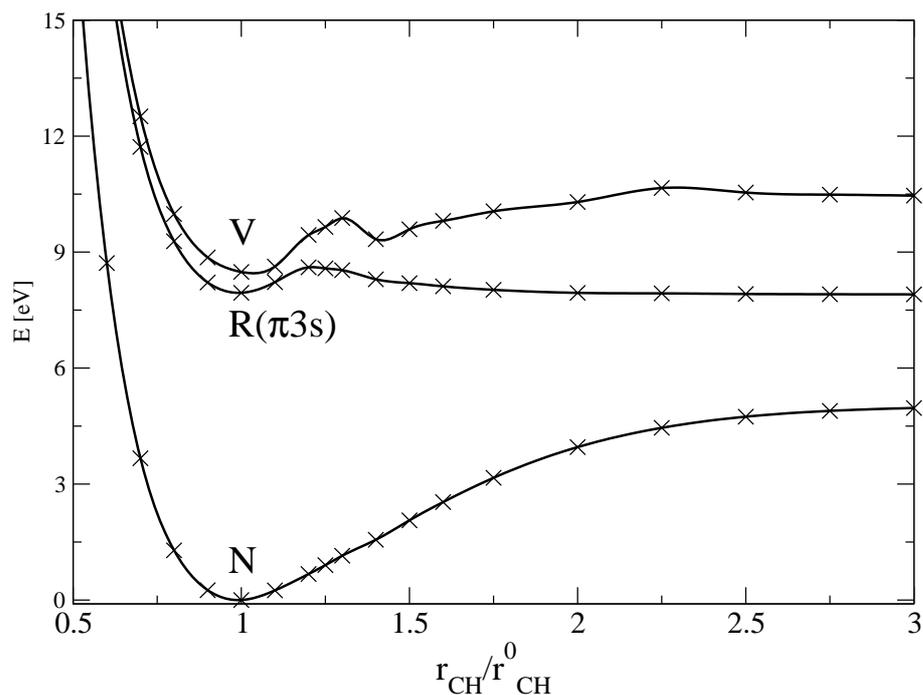


Abbildung B.4: Adiabatische Potentialkurven der N -, V -Valenzzustände und des $3s$ -Rydbergzustandes entlang der Wasserstoffabstraktionskoordinate für $\varphi = 0$.

den oder ganz verschwinden, wenn die Geometrie des $3s$ -Rydbergzustandes für jeden Punkt entlang der Reaktionskoordinate nachoptimiert wird (siehe auch [56]).

An der Grundzustandsgeometrie (Abbildung B.4) zeigt sich, daß sich durch die Kreuzung mit Rydbergzuständen die Potentialkurven nur mit schlechter Qualität wiedergeben lassen. Hier müßten entsprechende Rechnungen unter Symmetrierestriktion ausgeführt werden.

An der Geometrie mit $\varphi = 90^\circ$ sind die Rydbergzustände weit von den Valenzzuständen separiert.

Potentialfunktionen der drei Valenzzustände entlang der Wasserstoffabstraktionskoordinate für $\varphi = 90^\circ$ sind in Abbildung B.5 wiedergegeben. Man kann erkennen, daß die Valenzzustände bezüglich der Wasserstoffabstraktion gebunden sind. Die Wasserstoffabstraktion via des $3s$ -Rydbergzustandes kann nur für Torsionswinkel nahe $\varphi \approx 0$ ablaufen.

Die Abstraktion eines Protons bricht die Symmetrie von D_{2d} nach C_s , somit erfüllt diese Koordinate die im vorangegangenen Kapitel erwähnte Bedingung, daß die Symmetrie gebrochen wird und damit müßte sich auch hier ein Effekt auf das Dipolmoment erkennen lassen. Die Dipolmomente der V - und Z -Zustände als Funktion der Wasserstoffabstraktionskoordinate sind in Abbildung B.6 gezeigt. Es läßt sich hier erkennen, daß das Dipolmoment von r_{CH} linear abhängig ist, allerdings ist der Effekt wesentlich schwächer als für die einseitige Scherenkoordinate.

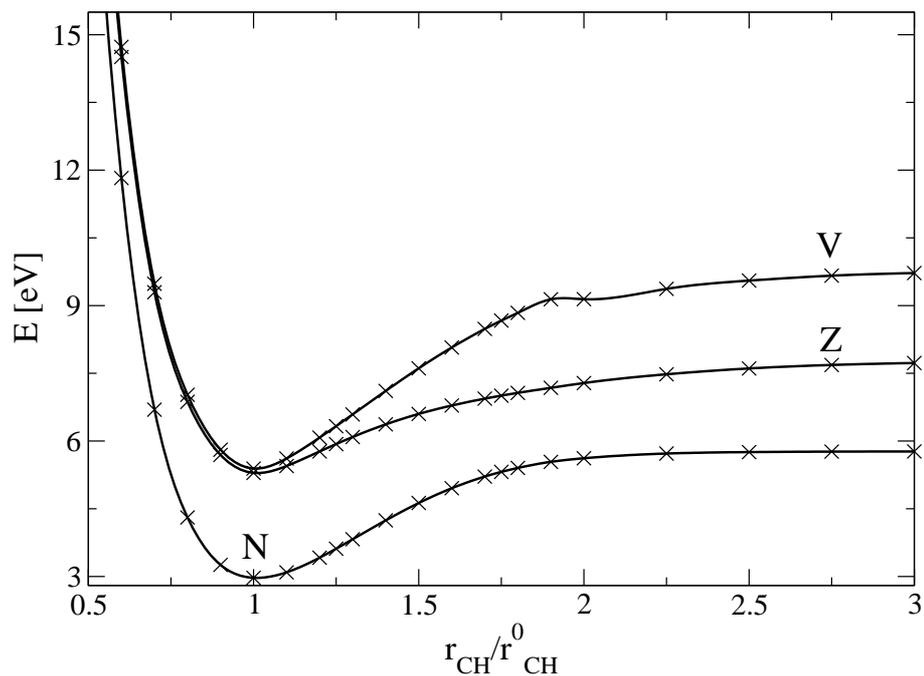


Abbildung B.5: Adiabatische Potentialkurven der Valenzzustände entlang der Wasserstoffabstraktionskoordinate für $\varphi = 90$.

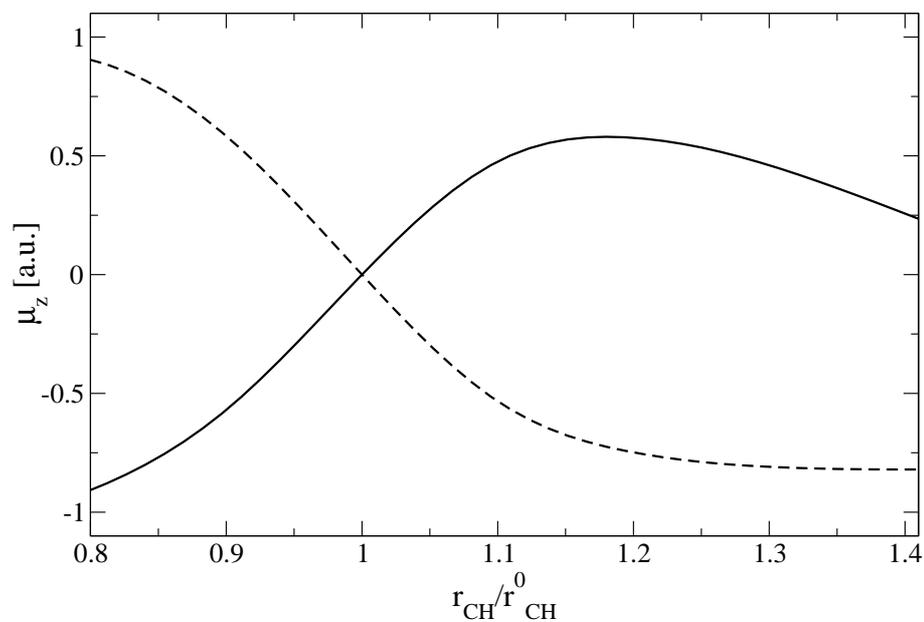
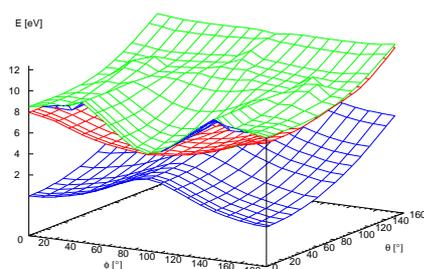


Abbildung B.6: Dipolmoment bei $\varphi = 90^\circ$ auf SA-3-CASSCF(10/10)-Niveau als Funktion der Wasserstoffabstraktionskoordinate.

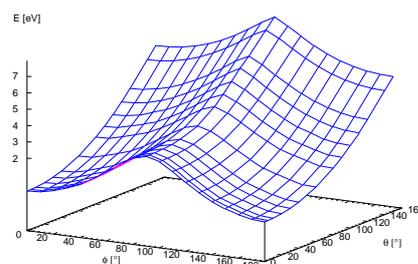
Anhang C

3D-Darstellung der Potentialflächen

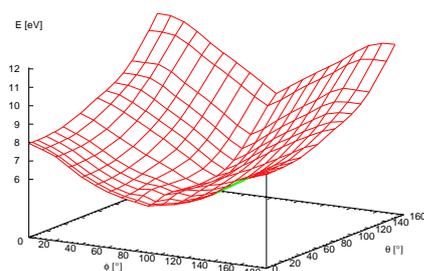
In den Abbildungen C.1 bis C.3 sind die adiabatischen Potentialflächen der der niedrigsten elektronischen Zustände des Ethens gezeigt. Die Potentialflächen wurden auf SA-3-CASSCF(10/10)/MS-CASPT2-Niveau berechnet.



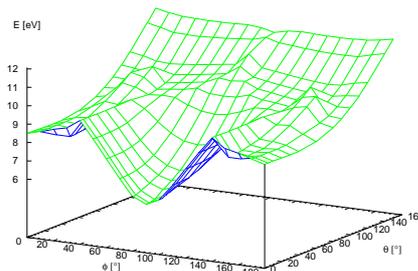
(a) Übersicht über alle drei Zustände



(b) S_0

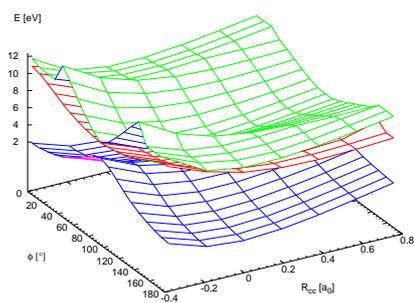


(c) S_1

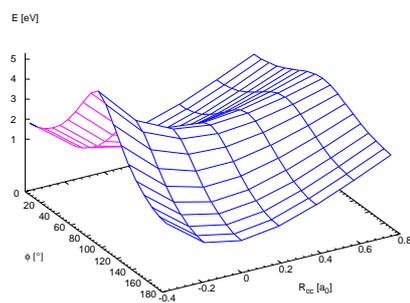


(d) S_2

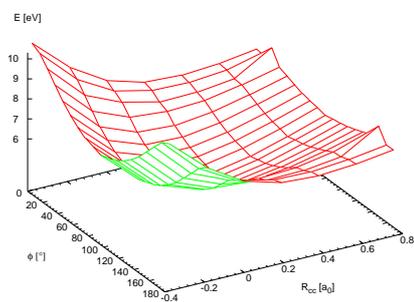
Abbildung C.1: *Ab initio* Potentialflächen für die untersten drei Zustände entlang Torsion und Pyramidalisierung.



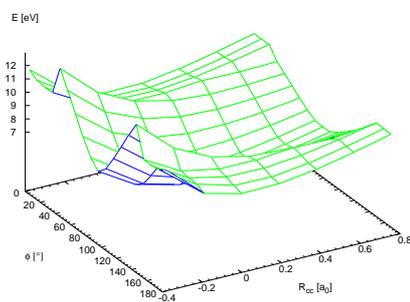
(a) Übersicht über alle drei Zustände



(b) S_0

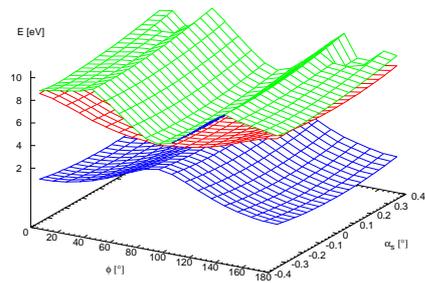


(c) S_1

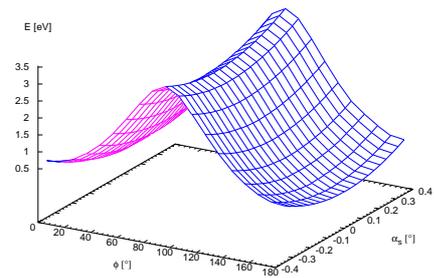


(d) S_2

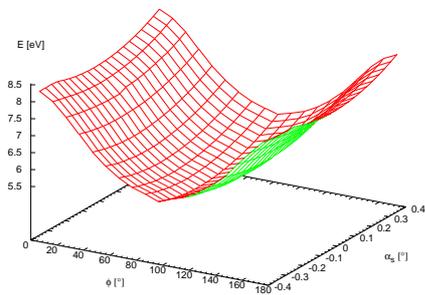
Abbildung C.2: *Ab initio* Potentialflächen für die untersten drei Zustände entlang Torsion und C–C-Streckbewegung.



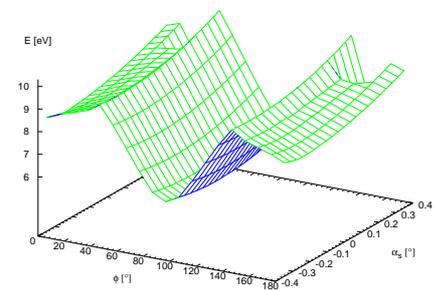
(a) Übersicht über alle drei Zustände



(b) S_0



(c) S_1



(d) S_2

Abbildung C.3: *Ab initio* Potentialflächen für die untersten drei Zustände entlang Torsion und symmetrischer Scherbewegung.

Abbildungsverzeichnis

3.1	UV-Übersichtsspektrum des Ethens	19
3.2	UV-Spektrum des Ethens im Bereich des $\pi\pi^*$ -Zustandes.	20
3.3	Raman- und Resonanz-Raman-Spektrum	22
3.4	Lage der Koordinatenachsen im Ethen.	24
3.5	Potentialkurven von Grund- und angeregten Zuständen.	29
3.6	Elektronische Konfiguration der beiden zwitterionischen Zustände	30
5.1	Potentialenergie bei Rotation um die C–C-Achse in D_2 -Symmetrie	43
5.2	Angepaßte und <i>ab initio</i> adiabatische Potentialkurven entlang φ	44
5.3	Potentialkurven entlang α_a auf CASSCF-Niveau	45
5.4	Adiabatische Potentialflächen entlang einseitiger Pyramidalisierung (ϑ) an $\varphi = \frac{\pi}{2}$	46
5.5	Adiabatische Potentialkurven der Valenzzustände von planarem und D_{2d} - Ethen als Funktion des C–C-Abstandes	47
5.6	Konturdiagramme der adiabatischen Potentialflächen entlang φ und ϑ	49
5.7	Konturdiagramme der adiabatischen Potentialflächen entlang φ und r_{CC}	50
5.8	Konturdiagramme der adiabatischen Potentialflächen entlang φ und α_s	51
5.9	Konturdiagramme der adiabatischen Potentialflächen entlang φ und α_a	52
6.1	Adiabatische Potentialflächen entlang Torsion φ und einseitiger Pyrami- dalisierung ϑ	61
7.1	Konturdiagramm der diabatischen Ortsprojektion des Wellenpakets auf φ	65
7.2	Konturdiagramm der diabatischen Ortsprojektion des Wellenpakets auf r_{CC}	65
7.3	Konturdiagramm der diabatischen Ortsprojektion des Wellenpakets auf α	66
7.4	Konturdiagramm der diabatischen Ortsprojektion des Wellenpaket auf ϑ	67
7.5	Diabatische Populationswahrscheinlichkeiten	67
7.6	Adiabatische Populationswahrscheinlichkeiten	68
A.1	Schematische Darstellung der Symmetrien der Zustände von Ethen	74
B.1	<i>Ab initio</i> Punkte der angeregten Zustände entlang der einseitigen Scher- renmode	77
B.2	Dipolmomente als Funktion der einseitigen Scherenmode	77
B.3	Dipolmomente als Funktion der einseitigen Pyramidalisierung	78
B.4	Adiabatische Potentialkurven von N , V und des $3s$ -Rydbergzustandes entlang der Wasserstoffabstraktionskoordinate für $\varphi = 0$	79
B.5	Adiabatische Potentialkurven der Valenzzustände entlang der Wasserstoff- abstraktionskoordinate für $\varphi = 90$	80
B.6	Dipolmoment bei $\varphi = 90^\circ$ entlang der Wasserstoffabstraktionskoordinate	80

C.1	<i>Ab initio</i> Potentialflächen für die untersten drei Zustände entlang Torsion und Pyramidalisierung.	81
C.2	<i>Ab initio</i> Potentialflächen für die untersten drei Zustände entlang Torsion und C–C-Streckbewegung.	82
C.3	<i>Ab initio</i> Potentialflächen für die untersten drei Zustände entlang Torsion und symmetrischer Scherbewegung.	83

Tabellenverzeichnis

3.1	Spektroskopische Grundzustandsschwingungsfrequenzen des Ethens . . .	19
3.2	<i>Ab initio</i> harmonische und fundamentale Grundzustandsfrequenzen . . .	24
3.3	C–C-Bindungsabstand in Abhängigkeit von der Torsion	26
3.4	Angeregte Singulettzustände des Ethens	27
3.5	Geometrien der untersten Rydberg-Zustände	28
4.1	Basissatz für die Berechnung der Schwingungsniveau	37
4.2	Basissatz für die MCTDH-Dynamikrechnung	38
5.1	Experimentelle und berechnete harmonische Frequenzen	40
5.2	Vertikale Anregungsenergien	41
5.3	Berechnete Anregungsenergien des <i>N</i> -, <i>V</i> - und <i>Z</i> -Zustandes für $\varphi = 0$ und $\varphi = \frac{\varphi}{2}$	42
6.1	Parameter der 2D-Anpassung entlang φ und ϑ	58
6.2	Parameter der 2D-Anpassung entlang φ und r_{CC}	58
6.3	Parameter der 2D-Anpassung entlang φ und α_s	59
6.4	Parameter der Anpassung entlang der antisymmetrischen Schermode α_a .	60
7.1	Vergleich der untersten Schwingungsniveaus	64
A.1	Charaktertafel D_{2h}	73
A.2	Charaktertafel D_{2d}	75

Literaturverzeichnis

- [1] G. Orlandi, F. Zerbetto, M. Z. Zgierski, *Chem. Rev.* **91**, 867 (1991).
- [2] M. B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Band II, Academic Press, New York (1975).
- [3] K. Nakayama, H. Nakano, K. Hirao, *Int. J. Quant. Chem.* **66**, 157 (1998).
- [4] M. F. Granville, B. E. Kohler, J. B. Snow, *J. Chem. Phys.* **75**, 3765 (1981).
- [5] F. Zerbetto, M. Z. Zgierski, F. Negri, G. Orlandi, *J. Chem. Phys.* **89**, 3681 (1988).
- [6] F. Zerbetto, Z. Zgierski, G. Orlandi, *Chem. Phys. Lett.* **141**, 138 (1987).
- [7] W. Fuß, P. Hering, K. L. Kompa, S. Lochbrunner, T. Schikarski, W. E. Schmid, S. A. Trushin, *Ber. Bunseng. Phys. Chem.* **101**, 500 (1997).
- [8] D. G. Leopold, R. D. Pendley, J. L. Roebber, R. J. Hemley, V. Vaida, *J. Chem. Phys.* **81**, 4218 (1984).
- [9] R. McDiarmid, J. P. Doering, *Chem. Phys. Lett.* **88**, 602 (1982).
- [10] A. Warshel, P. Dauber, *J. Chem. Phys.* **66**, 5477 (1977).
- [11] P. Cronstrand, O. Christiansen, P. Norman, H. Ågren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 2567 (2001).
- [12] A. J. Merer, R. S. Mulliken, *Chem. Rev.* **69**, 639 (1969).
- [13] R. McDiarmid, *Adv. Chem. Phys.* **110**, 177 (1999).
- [14] R. McDiarmid, *J. Phys. Chem.* **84**, 64 (1980).
- [15] P. G. Wilkinson, R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1895 (1967).
- [16] P. D. Foo, K. K. Innes, *J. Chem. Phys.* **60**, 4582 (1974).
- [17] A. J. Merer, R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **50**, 1026 (1969).
- [18] R. McDiarmid, E. Charney, *J. Chem. Phys.* **47**, 1517 (1967).
- [19] R. J. Sension, B. S. Hudson, *J. Chem. Phys.* **90**, 1377 (1989).
- [20] J.-S. Ryu, B. S. Hudson, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 448 (1995).
- [21] C. Petrongolo, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.* **76**, 3655 (1982).

- [22] G. C. Groenenboom, *Novel Approaches to the Calculation of the Electronic Structure and Dynamics of Excited States*, Dissertation, TU Eindhoven (1991).
- [23] P. Farmanara, V. Stert, W. Radloff, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 518 (1998).
- [24] J. M. Mestagh, J. P. Visticot, M. Elhanine, B. Soep, *J. Chem. Phys.* **113**, 237 (2000).
- [25] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **43**, 279 (1933).
- [26] L. Salem, *Electrons in Chemical Reactions: First Principles*, Wiley (1982).
- [27] J. Michl, V. Bonačić-Koutecký, *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, Wiley (1990).
- [28] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York (1995).
- [29] P. Karafiloglou, J.-P. Malrieu, *Theoret. Chim. Acta* **67**, 275 (1985).
- [30] C. E. Wulfman, S. Kumei, *Science* **172**, 1061 (1971).
- [31] L. Salem, *Science* **191**, 822 (1976).
- [32] V. Bonačić-Koutecký, P. Bruckmann, P. Hilberty, J. Koutecký, C. Leforestier, L. Salem, *Angew. Chemie, Int. Ed.* **14**, 575 (1975).
- [33] R. J. Buenker, V. Bonačić-Koutecký, L. Pogliani, *J. Chem. Phys.* **73**, 1836 (1980).
- [34] L. E. McMurchie, E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **67**, 5613 (1977).
- [35] B. R. Brooks, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **68**, 4839 (1978).
- [36] R. J. Buenker, S.-K. Shih, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **36**, 97 (1979).
- [37] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **80**, 3703 (1984).
- [38] K. K. Sunil, K. D. Jordan, R. Shepard, *Chem. Phys.* **88**, 55 (1984).
- [39] R. J. Cave, *J. Chem. Phys.* **92**, 2450 (1990).
- [40] K. B. Wiberg, C. M. Hadad, J. B. Foresman, W. A. Chupka, *J. Phys. Chem.* **96**, 10756 (1992).
- [41] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, I. Nebot-Gil, R. Lindh, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **98**, 3151 (1993).
- [42] J. D. Watts, S. R. Gwaltney, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **105**, 6679 (1996).
- [43] A. M. Mebel, Y.-T. Chen, S.-H. Lin, *J. Chem. Phys.* **105**, 9007 (1996).
- [44] S. Krebs, R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.* **106**, 7208 (1997).
- [45] M. P. Pérez-Casany, I. Nebot-Gil, J. Sánchez-Marín, O. C. Marcos, J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **295**, 181 (1998).
- [46] T. Müller, M. Dallos, H. Lischka, *J. Chem. Phys.* **110**, 7176 (1999).

- [47] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, S.-K. Shih, *Chem. Phys. Lett.* **69**, 7 (1980).
- [48] R. Lindh, B. O. Roos, *Int. J. Quant. Chem.* **35**, 813 (1989).
- [49] E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **100**, 6161 (1996).
- [50] M. Persico, V. Bonačić-Koutecký, *J. Chem. Phys.* **76**, 6018 (1982).
- [51] M. Persico, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7839 (1980).
- [52] G. J. Dormans, G. C. Groenenboom, H. M. Buck, *J. Chem. Phys.* **86**, 4895 (1987).
- [53] M. Ben-Nun, T. J. Martínez, *Chem. Phys.* **259**, 237 (2000).
- [54] V. Molina, M. Merchán, B. O. Roos, P.-A. Malmqvist, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2211 (2000).
- [55] I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **83**, 2348 (1985).
- [56] E. M. Evleth, A. Sevin, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7414 (1981).
- [57] L. Freund, M. Klessinger, *Int. J. Quant. Chem.* **70**, 1023 (1998).
- [58] A. Warshel, M. Karplus, *Chem. Phys. Lett.* **17**, 7 (1972).
- [59] A. M. Mebel, Y.-T. Chen, S. H. Lin, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 53 (1996).
- [60] A. M. Mebel, M. Hayashi, S. H. Lin, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 281 (1997).
- [61] W. Siebrand, F. Zerbetto, M. Z. Zgierski, *Chem. Phys. Lett.* **174**, 119 (1990).
- [62] W. Siebrand, M. Z. Zgierski, *J. Mol Struct.* **242**, 61 (1991).
- [63] J. K. G. Watson, W. Siebrand, M. Pawlikowski, M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* **105**, 1348 (1996).
- [64] Z. Liu, L. E. Carter, E. A. Carter, *J. Phys. Chem.* **99**, 4355 (1995).
- [65] D. Reichhardt, V. Bonačić-Koutecký, P. Fantucci, J. Jellinek, *Chem. Phys. Lett.* **279**, 129 (1997).
- [66] M. Ben-Nun, J. Quenneville, T. J. Martínez, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5161 (2000).
- [67] T. Vreven, F. Bernardi, M. Garavelli, M. Olivucci, M. A. Robb, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12687 (1997).
- [68] M. Ben-Nun, T. J. Martínez, *Chem. Phys. Lett.* **298**, 57 (1998).
- [69] G. Granucci, M. Persico, A. Toniolo, *J. Chem. Phys.* **114**, 10608 (2001).
- [70] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).
- [71] G. Stock, *J. Chem. Phys.* **103**, 1561 (1995).
- [72] M. Ben-Nun, T. J. Martínez, *J. Phys. Chem. A* **103**, 10517 (1999).

- [73] C. D. Sherrill, F. Shaefer, *Adv. Quant. Chem.* **34**, 143 (1999).
- [74] I. Shavitt, *Methods of electronic structure theory*, Band III von *Modern theoretical chemistry*, Plenum Press, NY (1977).
- [75] B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 399 (1987).
- [76] K. Andersson, B. O. Roos, in: D. R. Yarkony, Ed., *Modern Electronic Structure Theory*, Band 1, S. 55–109, World Scientific, Singapore (1995).
- [77] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications (1989).
- [78] D. I. Blochinzew, *Grundlagen der Quantenmechanik*, Verlag Harri Deutsch (1988).
- [79] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Band I, VCH, Weinheim (1992).
- [80] H.-H. Schmidtke, *Quantenchemie*, VCH, Weinheim (1987).
- [81] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall (1991).
- [82] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. d. Physik* **84**, 457 (1926).
- [83] W. Kołos, L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **41**, 3663 (1964).
- [84] H. Köppel, W. Domcke, in: R. von Rague-Schleyer, Ed., *Encyclopedia of Computational Chemistry*, S. 3166, Wiley (1998).
- [85] H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59 (1984).
- [86] W. Domcke, G. Stock, *Adv. Chem. Phys.* **100**, 1 (1997).
- [87] V. Sidis, *Adv. Chem. Phys.* **82**, 73 (1992).
- [88] T. Pacher, L. S. Cederbaum, H. Köppel, *Adv. Chem. Phys.* **84**, 293 (1993).
- [89] G. Fischer, *Vibronic Coupling*, Band 7 von *Theoretical Chemistry*, Academic Press (1984).
- [90] W. D. Hobey, A. D. McLachlan, *J. Chem. Phys.* **33**, 1695 (1960).
- [91] A. D. McLachland, *Mol. Phys.* **4**, 417 (1961).
- [92] W. D. Hobey, *J. Chem. Phys.* **43**, 2187 (1965).
- [93] D. Purins, M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **50**, 214 (1969).
- [94] C. A. Mead, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **77**, 6090 (1982).
- [95] H. C. Longuet-Higgins, *Some Recent Development in the Theory of Molecular Energy Levels*, Band 2 von *Advances in Spectroscopy*, Wiley (1961).
- [96] B. H. Lengsfeld III, D. R. Yarkony, *Adv. Chem. Phys.* **82**, 1 (1992).
- [97] F. T. Smith, *Phys. Rev.* **179**, 111 (1969).

- [98] M. Baer, *Chem. Phys. Lett.* **35**, 1975 (1975).
- [99] H.-J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **74**, 5802 (1981).
- [100] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 811 (1952).
- [101] C. Petrongolo, G. Hirsch, R. J. Buenker, *Mol. Phys.* **70**, 825 (1990).
- [102] M. Perić, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Z. Physik* **24**, 177 (1992).
- [103] D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8073 (1998).
- [104] J. Hendeković, *Chem. Phys. Lett.* **90**, 193 (1982).
- [105] M. Pavlović, J. Kucar, J. Hendeković, *Int. J. Quant. Chem.* **32**, 705 (1987).
- [106] R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu, M. Persico, F. Spiegelmann, *J. Phys. B* **18**, 3073 (1985).
- [107] F. X. Gadea, M. Pelissier, *J. Chem. Phys.* **93**, 545 (1990).
- [108] I. D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, C. A. Nicolaides, *Chem. Phys. Lett.* **185**, 359 (1991).
- [109] W. Domcke, C. Woywod, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 362 (1993).
- [110] W. Domcke, C. Woywod, M. Stengle, *Chem. Phys. Lett.* **226**, 257 (1994).
- [111] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*, Cambridge University Press (1993).
- [112] B. Heumann, K. Weide, R. Düren, R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5508 (1993).
- [113] A. Loettgers, A. Untch, M. Stumpf, R. Schinke, H.-J. Werner, C. Bauer, P. Rosmus, *Chem. Phys. Lett.* **230**, 290 (1994).
- [114] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley, A. J. C. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions*, Wiley (1984).
- [115] D. G. Truhlar, R. Steckler, M. S. Gordon, *Chem. Rev.* **87**, 217 (1987).
- [116] A. J. C. Varandas, *Adv. Chem. Phys.* **74**, 244 (1988).
- [117] G. C. Schatz, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 669 (1989).
- [118] B. K. Kendrick, C. A. Mead, D. G. Truhlar, *J. Chem. Physics* **110**, 7594 (1999).
- [119] H. Köppel, in: W. Domcke, D. R. Yarkony, H. Köppel, Ed., *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*, World Scientific, Singapore (2003).
- [120] S. M. Blinder, *Am. J. Phys.* **33**, 431 (1965).
- [121] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, in: *Quantum Chemistry and Molecular Properties* (1998).
- [122] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley (1999).

- [123] K. Raghavachari, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **42**, 615 (1991).
- [124] R. Shepard, *Adv. Chem. Phys.* **LXIX**, 63 (1987).
- [125] B. O. Roos, Ed., *Lecture Notes in Quantum Chemistry*, Springer, Berlin (1992).
- [126] M. Fülcher, K. Andersson, B. O. Roos, *J. Phys. Chem.* **96**, 9204 (1992).
- [127] K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 399 (1990).
- [128] K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
- [129] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley (2000).
- [130] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülcher, P. A. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, *Adv. Chem. Phys.* **XCIII**, 219 (1996).
- [131] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülcher, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, V. Molina, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **388**, 257 (1996).
- [132] F. Spiegelmann, J. P. Malrieu, *J. Phys. B* **17**, 1235 (1984).
- [133] B. Engels, M. Hanrath, C. Lennartz, *Comp. and Chem.* **25**, 15 (2001).
- [134] K. Wolinski, P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **90**, 3647 (1989).
- [135] K. Wolinski, H. L. Sellers, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 225 (1987).
- [136] K. Andersson, *Theor. Chim. Acta* **91**, 31 (1995).
- [137] D. R. Yarkony, *Theor. Chem. Acc.* **98**, 197 (1997).
- [138] D. R. Yarkony, *Acc. Chem. Res.* **31**, 511 (1998).
- [139] D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem. A* **105**, 6277 (2001).
- [140] M. Baer, *J. Phys. Chem. A* **105**, 2198 (2001).
- [141] J. Malrieu, J.-L. Heully, A. Zaitzevskii, *Theor. Chim. Acta* **90**, 167 (1995).
- [142] J. Finley, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 299 (1998).
- [143] A. Zaitzevskii, J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **250**, 366 (1996).
- [144] F. B. Hildebrand, *Introduction to Numerical Analysis*, McGraw-Hill, New York (1974).
- [145] J. Stoer, *Numerische Mathematik*, Band 1, Springer (1989).
- [146] J. Stoer, R. Bulrich, *Numerische Mathematik*, Band 2, Springer (1989).
- [147] L. F. Shampine, L. K. Gordon, *Computer Solution of Ordinary Differential Equations: the Initial Value Problem*, W. H. Freeman, San Francisco (1975).

- [148] J. D. Faires, R. L. Burden, *Numerische Methoden*, Spektrum Akademischer Verlag (1995).
- [149] M. D. Feit, J. A. Fleck, A. Steiger, *J. Comput. Phys.* **47**, 412 (1982).
- [150] A. Askar, A. Cakmak, *J. Chem. Phys.* **68**, 2794 (1978).
- [151] D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **103**, 2903 (1995).
- [152] T. J. Park, J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **85**, 5870 (1986).
- [153] U. Manthe, F. Matzkies, *Chem. Phys. Lett.* **252**, 71 (1996).
- [154] U. Manthe, H. Köppel, S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **S. 1708** (1991).
- [155] C. Leforestier, R. H. Bissiling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Fiesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* **94**, 59 (1991).
- [156] H. Tal-Ezer, R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **81**, 3967 (1978).
- [157] R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* **92**, 2087 (1988).
- [158] H.-D. Meyer, U. Manthe, L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73 (1990).
- [159] U. Manthe, H. D. Meyer, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **97**, 3199 (1992).
- [160] H.-D. Meyer, G. A. Worth, in: S. C. Althorpe, P. Soldán, G. G. Balint-Kurti, Ed., *Time-Dependent Quantum Dynamics*, S. 16–24, Daresbury Laboratory (2001).
- [161] K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.* **44**, 906 (1966).
- [162] L. S. Bartell, E. A. Roth, C. D. Hollowell, K. Kuchitsu, J. E. Young, *J. Chem. Phys.* **42**, 2683 (1965).
- [163] B. L. Crawford, J. E. Lancaster, R. Inskeep, *J. Chem. Phys.* **21**, 678 (1953).
- [164] D. A. Dows, *J. Chem. Phys.* **36**, 2833 (1962).
- [165] J. L. Duncan, E. Hamilton, *J. Mol Spectrosc.* **76**, 65 (1981).
- [166] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **66**, 2448 (1977).
- [167] P. D. Foo, W. T. Tutte, *Proc. Roy. Soc.* **60**, 4582 (1974).
- [168] P. G. Wilkinson, R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1895 (1955).
- [169] A. Warshel, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5612 (1972).
- [170] J. F. Ogilvie, *J. Chem. Phys.* **49** (1968).
- [171] J. I. Zink, K.-S. K. Shin, in: D. Volman, G. Hammond, D. Neckers, Ed., *Advances in Photochemistry*, Band 16, S. 119–214, Wiley (1991).
- [172] A. B. Myers, *J. Raman Spec.* **28**, 389 (1997).

- [173] A. B. Myers, *Acc. Chem. Res.* **30**, 519 (1997).
- [174] M. Chergui, *Femtochemistry*, World Scientific (1996).
- [175] R. A. Rijkenberg, W. J. Buma, *J. Phys. Chem. A* **1006**, 3727 (2002).
- [176] B. A. Williams, T. A. Cool, *J. Chem. Phys.* **94**, 6358 (1991).
- [177] D. G. Wilden, J. Comer, *J. Phys. B* **13**, 1009 (1980).
- [178] M. Brith-Lidner, S. D. Allen, *Chem. Phys. Lett.* **47**, 32 (1977).
- [179] F. Duschinsky, *Acta Physicochimica U.R.S.S.* **7**, 551 (1937).
- [180] J. M. L. Martin, T. J. Lee, P. R. Taylor, J.-P. Francois, *J. Chem. Phys.* **103**, 2589 (1995).
- [181] A. M. Ahern, R. L. Garrell, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **92**, 6228 (1988).
- [182] N. C. Handy, *Supercomputer Algorithms for Reactivity, Dynamics and Kinetics of Small Molecules*, Band 277 von *NATO ASI Ser. C*, Kluwer, Dordrecht (1989).
- [183] D. A. Clabo, W. D. Allen, R. B. Remington, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys.* **123**, 187 (1988).
- [184] T. J. Lee, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **87**, 7062 (1987).
- [185] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **103**, 7429 (1995).
- [186] S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Theor. Chim. Acta* **27**, 243 (1972).
- [187] T. Hupp, B. Engels, F. Della Sala, A. Görling, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 175 (2002).
- [188] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **9**, 75 (1975).
- [189] A. M. Mebel, M. Hayashi, K. K. Liang, S. H. Lin, *J. Phys. Chem. A* **103**, 10674 (1999).
- [190] M. Hayashi, A. M. Mebel, K. K. Liang, S. H. Lin, *J. Chem. Phys.* **108**, 2044 (1998).
- [191] A. R. Olsen, *Trans. Faraday Soc.* **27**, 69 (1931).
- [192] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **41**, 751 (1932).
- [193] L. Salem, P. Bruckmann, *Nature* **258**, 526 (1975).
- [194] R. W. J. Zijlstra, *Excited State Charge Separation in symmetrical Alkenes*, Dissertation, Rijksuniversiteit Groningen (2001).
- [195] B. R. Brooks, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 307 (1979).
- [196] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **72**, 328 (1980).
- [197] R. M. Weiss, A. Warshel, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6131 (1979).
- [198] G. J. Collin, *Advances in Photochemistry* **14**, 135 (1988).

- [199] S. Satyapal, G. W. Johnston, R. Bersohn, I. Oref, *J. Chem. Phys.* **93**, 6398 (6402 1990).
- [200] A. Stolow, B. A. Balko, E. F. Cromwell, J. Zhang, Y. T. Lee, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **64**, 285 (1992).
- [201] E. F. Cromwell, Albert Stolow, M. J. J. Vrakking, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **97**, 4029 (1992).
- [202] G. J. Atchity, S. S. Xantheas, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **95**, 1862 (1991).
- [203] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *GAUSSIAN 98 (Rev. A.9)*, Gaussian, Inc. (1998).
- [204] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [205] K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, Y. Carissan, D. L. Cooper, M. Cossi, T. Fleig, M. P. Fülscher, L. Gagliardi, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-. Malmqvist, P. Neogrady, J. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, M. Wierzbowska, P.-O. Widmark, *Molcas Version 5.2*, University of Lund, Sweden (2001).
- [206] T. Gerdts, U. Manthe, *J. Chem. Phys.* **107**, 6584 (1997).
- [207] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, Dover Publications (1980).
- [208] M. Galassi, J. Davies, J. Theiler, B. Gough, R. Priedhorsky, G. Jungman, M. Booth, F. Rossi, *GNU Scientific Library: <http://www.gnu.org/software/gsl/>* (2001).
- [209] D. C. Harris, M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Dover Publications (1989).
- [210] W. G. Harter, *Principles of Symmetry, Dynamics, and Spectroscopy*, Wiley (1993).
- [211] G. Berthier, B. Levy, L. Praud, *Gazz. Chim. Ital.* **108**, 377 (1978).