

Spin-verbotene photophysikalische Prozesse  
in organischen Molekülen:  
Entwicklung quantenchemischer Methoden  
und Anwendung auf Psoralene

---

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

JÖRG TATCHEN

aus Quakenbrück

Düsseldorf 2005



Aus dem Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referentin : Frau Prof. Dr. Christel M. Marian  
Korreferent : Herr Prof. Dr. Walter Thiel  
Auswärtiger Gutachter : Herr Prof. Dr. Stefan Grimme

Tag der mündlichen Prüfung: 10.04.2006



*Für meine Mutter*



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I Theorie</b>	<b>7</b>
<b>1 Quantenmechanik der Moleküle</b>	<b>9</b>
1.1 Die Schrödinger-Gleichung . . . . .	9
1.2 Der nichtrelativistische molekulare Hamilton-Operator . . . . .	11
1.3 Die Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	12
1.3.1 Die elektronische Schrödinger-Gleichung . . . . .	13
1.3.2 Die Gleichungen für die Kerne . . . . .	13
1.3.3 Die Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	16
1.3.4 Gültigkeit und Grenzen der Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	16
1.4 Die Separation von Translation, Rotation und Vibration . . . . .	21
1.4.1 Die Wahl des Koordinatensystems . . . . .	21
1.4.2 Die Orientierung des körperfesten Koordinatensystems . . . . .	26
1.4.3 Ein genauerer Blick auf das Schwingungsproblem . . . . .	30
<b>2 Nichtrelativistische Quantenchemie</b>	<b>37</b>
2.1 Fundament . . . . .	38
2.1.1 Die Struktur der elektronischen Wellenfunktion . . . . .	38
2.1.2 Die zweite Quantisierung . . . . .	41
2.2 Ab-initio-Methoden . . . . .	45
2.2.1 Das Hartree-Fock-Verfahren . . . . .	45
2.2.2 Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren . . . . .	48
2.3 Dichtefunktionaltheorie . . . . .	51
2.4 Das dichtefunktionalbasierte Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren . . . . .	54
2.5 Reduzierte (Übergangs-)Dichtematrizen, Matrixelemente und Moleküleigenschaften . . . . .	55
<b>3 Die Spin-Bahn-Wechselwirkung</b>	<b>59</b>
3.1 Der Hamilton-Operator der Spin-Bahn-Wechselwirkung . . . . .	59
3.1.1 Der Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator . . . . .	60
3.1.2 Die Spin-Bahn-Terme des No-Pair-Douglas-Kroll-Operators . . . . .	61
3.1.3 Die Mean-Field- und Einzentren-Näherungen . . . . .	62
3.2 Quantenchemische Berechnungen an spin-bahn-gekoppelten Systemen . . . . .	63
3.2.1 Grundlegende Konzepte . . . . .	64
3.2.2 Berechnung von Spin-Bahn-Matrixelementen . . . . .	65

3.2.3	Die Quasientartete Störungstheorie (QDPT) . . . . .	66
3.2.4	Das Multireferenz-Spin-Bahn-CI (MRSOCI) . . . . .	67
3.3	Spin-Bahn-Kopplung und molekulare Eigenschaften . . . . .	68
3.3.1	Die Phosphoreszenz . . . . .	68
3.3.2	Beispiel: Die Phosphoreszenz $X^1A' \leftarrow a^3A'$ in $C_s$ -Symmetrie . . . . .	70
3.3.3	Probleme des Sum-Over-States-Ansatzes und Alternativen . . . . .	71
3.3.4	Reduzierte (Übergangs-)Dichtematrizen für MRSOCI-Wellenfunktionen . . . . .	73
<b>4</b>	<b>Strahlungslose Übergänge</b>	<b>75</b>
4.1	Was sind strahlungslose Übergänge? . . . . .	75
4.2	Das Bixon-Jortner-Modell . . . . .	80
4.3	Fermis Goldene Regel . . . . .	87
4.4	Ratengleichungen mit dem Dichteoperator-Formalismus . . . . .	96
4.5	Die Kopplungsterme . . . . .	102
4.6	Franck-Condon-Faktoren . . . . .	104
4.6.1	Das Modell der verschobenen harmonischen Oszillatoren . . . . .	104
4.6.2	Methoden zur Berücksichtigung des Duschinsky-Effekts . . . . .	110
4.7	Der Pseudo-Jahn-Teller-Effekt und der Proximitätseffekt . . . . .	122
<b>II</b>	<b>Implementierung</b>	<b>125</b>
<b>5</b>	<b>Spinabhängige Moleküleigenschaften mit dem Spock-Programmpaket</b>	<b>127</b>
5.1	Das Programmpaket Spock und seine Umgebung . . . . .	127
5.2	Implementation und technische Details . . . . .	130
<b>6</b>	<b>Das Programm VIBES zur Berechnung von ISC-Raten</b>	<b>135</b>
6.1	Funktionalität des Programms VIBES . . . . .	136
6.2	Details der technischen Umsetzung . . . . .	141
<b>III</b>	<b>Anwendungen</b>	<b>143</b>
<b>7</b>	<b>Testrechnungen an Thiocarbonylverbindungen</b>	<b>145</b>
7.1	Methodisches . . . . .	146
7.1.1	Technische Details der Testrechnungen . . . . .	146
7.1.2	Testaspekte für Phosphoreszenzlebensdauern . . . . .	147
7.1.3	Testaspekte für Intersystem-Crossing-Raten . . . . .	148
7.2	Pyranthion . . . . .	149
7.2.1	Stand der experimentellen Forschung . . . . .	150
7.2.2	Das elektronische Spektrum . . . . .	151
7.2.3	Phosphoreszenz I: Methodenvergleich und numerische Tests . . . . .	154
7.2.4	Phosphoreszenz II: Vergleich mit dem Experiment . . . . .	158
7.2.5	Intersystem-Crossing $T_1 \rightsquigarrow S_0$ . . . . .	159
7.3	Dithiosuccinimid . . . . .	165
7.3.1	Stand der experimentellen Forschung . . . . .	165
7.3.2	Das elektronische Spektrum . . . . .	165
7.3.3	Phosphoreszenz . . . . .	170

7.3.4	Intersystem-Crossing $T_1 \rightsquigarrow S_0$ . . . . .	172
7.3.5	Intersystem-Crossing $S_1 \rightsquigarrow T_2$ . . . . .	176
<b>8</b>	<b>Psoralene</b> . . . . .	<b>183</b>
8.1	Motivation . . . . .	183
8.2	Stand der Forschung . . . . .	185
8.2.1	Photobiologische Aktivität . . . . .	185
8.2.2	Photophysik . . . . .	191
8.2.3	Heteropsoralene . . . . .	195
8.2.4	Quantenchemische Studien . . . . .	197
8.3	Elektronische Spektren und Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	198
8.3.1	Rechentechnische Details . . . . .	198
8.3.2	Absorptionsspektren und Charakterisierung der niedrig liegenden an- geregten Zustände . . . . .	199
8.3.3	Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	211
8.4	Minima angeregter Zustände . . . . .	216
8.4.1	Rechentechnische Details . . . . .	216
8.4.2	Die Mutterverbindung Psoralen . . . . .	219
8.5	Phosphoreszenzraten . . . . .	239
8.5.1	Rechentechnische Details . . . . .	239
8.5.2	Die Mutterverbindung Psoralen . . . . .	240
8.5.3	Monosubstituierte Heteropsoralene . . . . .	244
8.6	Intersystem-Crossing-Raten . . . . .	248
8.6.1	Rechentechnische Details . . . . .	248
8.6.2	Die Mutterverbindung Psoralen . . . . .	249
	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> . . . . .	<b>255</b>
	<b>IV Anhang</b> . . . . .	<b>261</b>
	<b>Veröffentlichungen</b> . . . . .	<b>263</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b> . . . . .	<b>266</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b> . . . . .	<b>268</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>285</b>
	<b>Danksagung</b> . . . . .	<b>287</b>



# Einleitung

Wird Licht von molekularer Materie absorbiert, können elektronisch angeregte Spezies entstehen, die eine Reihe von Folgeprozessen eingehen. Die uns umgebende Welt wird durch eine Vielzahl solcher photoinduzierter Prozesse geprägt. (Einen faszinierenden Überblick gibt Ref. [Kop92].)

Unabdingbar für das Leben auf der Erde ist beispielsweise die Photosynthese der Pflanzen, die vom Sonnenlicht angetrieben wird. Die hochenergetischen UV-Anteile des Sonnenlichts üben auf den lebenden Organismus jedoch auch schädigende und krankmachende Wirkungen aus, die unter anderem Mutationen des Erbguts beinhalten können. Um diesen Effekt zu vermeiden, hat die Evolution Biomoleküle gesteigerter Photostabilität hervorgebracht. So können DNA-Basen nach Photoanregung wieder rasch in den Grundzustand relaxieren, so daß sie vor photochemischen Folgereaktionen weitgehend geschützt sind. Auch diese speziellen photophysikalischen Abregungskanäle sind letztlich photoinduzierte Prozesse. Weiterer natürlicher Schutzschild der Biosphäre vor der Bedrohung durch hochenergetische Strahlung ist die obere Atmosphäre und insbesondere die Ozonschicht, die selbst in Photoreaktionen auf- und abgebaut wird.

Neben diesen natürlichen lassen sich eine Reihe technologisch genutzter oder vom Menschen verursachter photoinduzierter Prozesse anführen. Zu ersteren zählen die Synthesereaktionen der Photochemie. Unerwünscht ist dagegen die in der Atmosphäre stattfindende Photolyse von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (beispielsweise Freon) aus humanbedingten Emissionen, was den unerwünschten Effekt der Zerstörung der bereits erwähnten natürlichen Ozonschicht zur Folge hat. Zum Feld der photobiologisch-medizinischen Anwendungen gehören die Phototherapie von Hautkrankheiten mit Psoralenen und die photodynamische Therapie von Krebserkrankungen mit Porphyrinen.[Bon00] Psoralene sind auch Gegenstand dieser Arbeit.

Will man photoinduzierte Phänomene auf molekularer Ebene verstehen, so hat man meist eine Menge von Einzelschritten zu untersuchen, die eine Kaskade bilden oder auch in Konkurrenz zueinander ablaufen können. Darunter können sowohl photochemische als auch photophysikalische Prozesse sein. Letztere sind in Abb. 1 anhand eines schematischen Jablonski-Diagramms illustriert. Durch Absorption (A) eines Lichtquants gelangt das System vom Singulett-Grundzustand  $S_0$  in den ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$ . Indem das System ein Photon emittiert (Fluoreszenz, F), kann es von dort strahlend in den  $S_0$ -Zustand zurückfallen. Ein Konkurrenzprozess ist die strahlungslose interne Konversion (IC) in den  $S_0$ -Zustand. Wie die waagerechte, gewellte Linie in Abb. 1 andeutet, sind solche strahlungslosen Übergänge zunächst isoenergetisch und laufen in ein angeregtes Schwingungsniveau des elektronischen Endzustands. Zumindest in kondensierter Phase schließt sich jedoch rasche intermolekulare Schwingungsrelaxation (*Vibrational Energy Relaxation*, VER) an. Neben diesen spinerlaubten sind zusätzlich spinverbotene Übergänge möglich, die in dieser Arbeit eine zentrale Rolle einnehmen werden. Abb. 1 zeigt ein *Intersystem-*

*Crossing* (ISC, auch Interkombination), durch das vom  $S_1$ -Zustand aus strahlungslos der Triplettzustand  $T_1$  erreicht wird. Dieser kann wiederum spinverboten durch Phosphoreszenzemission (P) oder strahlungslos (ISC) in den  $S_0$ -Zustand zurückrelaxieren.

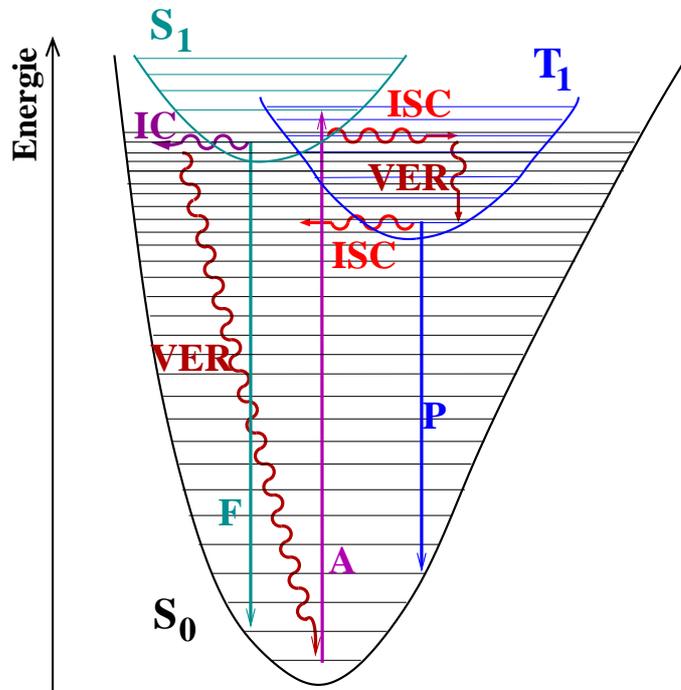


Abbildung 1: *Jablonski-Diagramm photophysikalischer molekularer Prozesse (schematisch).*

Die große Bedeutung spinverbotener Übergänge für das molekulare Photoverhalten erklärt sich nicht zuletzt durch die hohe intrinsische Lebensdauer des  $T_1$ -Zustands in typischen organischen Systemen: Sie liegt im Bereich von Mikrosekunden bis Sekunden, während der  $S_1$ -Zustand meist auf einer Zeitskala von Nano-, Pico- oder sogar Femtosekunden zerfällt. Weil die elektronische Anregungsenergie des  $T_1$ -Zustands derart lange erhalten bleibt, ist die Triplettmannigfaltigkeit häufig Ausgangspunkt für photochemische Reaktionen oder für Energietransfers (Sensibilisierung).

Genau darauf basiert beispielsweise die photodynamische Therapie mit Porphyrinen: Nach Photoanregung gehen diese mit hoher Wahrscheinlichkeit in einen angeregten Triplettzustand über. Der unterste Triplettzustand  $T_1$  kann seine Anregungsenergie auf Disauerstoff transferieren. Dabei geht letzterer vom Triplettgrundzustand  $X^3\Sigma_g^-$  in den angeregten Singulettzustand  $^1\Delta_g$  über, aus dem er mit Biomolekülen photochemisch reagieren kann.[Bon00] Chlorophyll-Moleküle, die chemisch den Porphyrinen sehr eng verwandt sind, können während der Lichtreaktion der Photosynthese ebenfalls in einen reaktiven Triplettzustand übergehen.[LLB02] Das geschieht allerdings nicht nur durch *Intersystem-Crossing*, sondern (überwiegend) durch Rekombination. Wenn die Triplett-Chlorophylle nun reaktiven Singulett-Sauerstoff erzeugen, hätte das oxidativen Stress mit potentiell zelltoxischer Wirkung für die Pflanze zur Folge. Ein Schutzmechanismus besteht jedoch darin, daß die Anregungsenergie der Triplett-Chlorophylle rasch auf Carotinoid-Moleküle transferiert wird, die im Photosystem II eng benachbart sind.

---

Das molekulare Photoverhalten beispielsweise der Chlorophylle mechanistisch zu erklären und zu verstehen, ist das Ziel aufwendiger moderner spektroskopischer Studien. Bedingt durch das komplexe Zusammenwirken und die Vielfältigkeit der möglichen photoinduzierten Prozesse sind die experimentell zugänglichen Observablen aber oft nicht zahlreich genug, um Zeitkonstanten aller wichtigen Kanäle ableiten zu können. Das gilt besonders für optisch dunkle Zustände, zu denen auch viele transiente Triplettzustände zählen. Quantenchemische Rechnungen sind dann essentiell für die Interpretation der Daten. Im Idealfall ermöglichen sie, die Abläufe mechanistisch vollständig zu entschlüsseln.

Eine wichtige Voraussetzung für dieses Ziel ist, daß die Raten spinverbotener Prozesse theoretisch berechnet werden können. Quantenchemische Methoden sind dafür zwar im Prinzip bekannt, ihre Anwendung auf für die moderne experimentelle Forschung interessante Systeme scheiterte jedoch bis vor kurzem daran, daß diese schlicht zu groß sind.

Notwendig sind nämlich Kenntnisse über elektronische Anregungsenergien und die Form der Potentialflächen der angeregten Zustände sowie die Kopplung zwischen den Zuständen, die hier durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung gegeben ist. Die Berechnung der Energien angeregter Zustände erforderte aufwendige *ab-initio*-Methoden. Und auch die Behandlung der Spin-Bahn-Wechselwirkung war wegen des Zweielektronen-Terms außerordentlich kostenintensiv. Rechnungen waren damit derart teuer, daß Anwendungen auf diesem Gebiet in der Regel auf zweiatomige Moleküle und kleine Vielatomige wie Formaldehyd beschränkt blieben.

In den letzten Jahren sind jedoch auf dem Gebiet der Elektronenkorrelation neue effiziente und gleichzeitig genaue quantenchemische Algorithmen entwickelt worden. Dazu gehören die Dichtefunktionaltheorie und einige Methoden, die Formalismen für Wellenfunktionen mit Elementen der Dichtefunktionaltheorie kombinieren. Darunter ist insbesondere das dichtefunktionalbasierte Multireferenz-CI-Verfahren von Grimme und Waletzke zu nennen.[GW99] Auch in der Behandlung der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist mit der Entwicklung der Einzentren-*Mean-Field*-Näherung ein entscheidender Durchbruch erreicht worden.[HMWG96, MW96, Sch96]

Die vorliegende Arbeit will diese Fortschritte nutzen und auf spinverbotene Prozesse und deren theoretische Bestimmung ausdehnen. Hierzu sind zunächst Algorithmen nötig, die mit den oben genannten methodischen Innovationen Energien und Eigenzustände spinbahn-gekoppelter Systeme auf korreliertem Niveau bestimmen können. Letzteres ist Gegenstand einer etwa zeitgleich von Martin Kleinschmidt angefertigten Arbeit.[Kle05] Das beinhaltet sowohl ein Programm zur störungstheoretischen Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung als auch die Implementierung eines variationellen Multireferenz-Spin-Bahn-CI-Verfahrens. Darauf aufbauend werden in der vorliegenden Arbeit des Autors Programme implementiert, mit denen Raten spinverbotener Prozesse berechnet werden können. Konkret interessieren dabei sowohl die Zeitkonstanten von Phosphoreszenzübergängen als auch von *Intersystem-Crossing*-Prozessen. Aus dem gemeinsamen Projekt mit Martin Kleinschmidt soll so in Form des Programmpakets SPOCK eine *Software* entstehen, mittels der die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die durch sie verursachten molekularen Eigenschaften und Phänomene in größeren organischen Systemen quantenchemisch untersucht werden können.

Phosphoreszenzraten zu bestimmen läuft darauf hinaus, Matrixelemente des (elektrischen) Dipoloperators zwischen spingemischten elektronischen Wellenfunktionen zu generieren. Die eingesetzten spingemischten Wellenfunktionen können grundsätzlich in Störungstheorie oder variationell bestimmt sein. In der Praxis müssen für die Störungstheorie jedoch die Mehrteilchenbasen stark trunziert werden, so daß die Verwendung von spingemisch-

ten Wellenfunktionen auf Multireferenz-Spin-Bahn-CI-Niveau als sauberer erscheint. Der zu diesem Zweck vom Autor implementierte Algorithmus erstellt reduzierte Einteilchen-Übergangsdichtematrizen zwischen Multireferenz-Spin-Bahn-CI-Wellenfunktionen, was die Berechnung der gewünschten Matrixelemente erlaubt. Strahlungslose spinverbotene Prozesse werden hingegen in Störungstheorie und speziell mittels Fermis Goldener Regel untersucht. Während die Phosphoreszenz oft als rein elektronisches Problem behandelt werden kann, kommen hier in besonderem Maße Kernwellenfunktionen und Franck-Condon-Faktoren zum tragen.

Die teilweise komplementären physikalischen Aspekte von strahlenden und nichtstrahlenden Übergängen bedingen einen gewissen Umfang des theoretischen Teils dieser Arbeit. Nach einem einführenden Kapitel wird mit Kapitel 2 und Kapitel 3 ein Überblick über die nichtrelativistische Quantenchemie und die Behandlung der Spin-Bahn-Wechselwirkung gegeben. Dabei zeigt speziell Abschnitt 3.3.4, wie Einteilchen-(Übergangs-)Dichtematrizen für spingemischte Wellenfunktionen in Erweiterung des spinfreien Falls aus Abschnitt 2.5 formuliert werden können. Den strahlungslosen Übergängen widmet sich Kapitel 4. Für die Implementierung der Ratenevaluation relevant sind vor allem Abschnitt 4.3, in dem die Goldene Regel und ihre praktisch durchführbare Approximationen diskutiert werden, und Abschnitt 4.6, der Algorithmen für Franck-Condon-Faktoren enthält.

Eine kurze Beschreibung der technischen Aspekte der implementierten Programme geben Kapitel 5 und 6.

Einen zweiten Schwerpunkt in dieser Arbeit stellen Rechnungen mit den implementierten Algorithmen dar. Um die numerische Genauigkeit der Methoden zu testen, werden Phosphoreszenz- und *Intersystem-Crossing*-Raten der Thiocarbonylverbindungen Pyranthion und Dithiosuccinimid berechnet und mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen (Kapitel 7). Die Untersuchung spinverbotener Übergänge in Psoralenen (vgl. Abb. 2) ist hingegen ein reines Anwendungsprojekt (Kapitel 8).

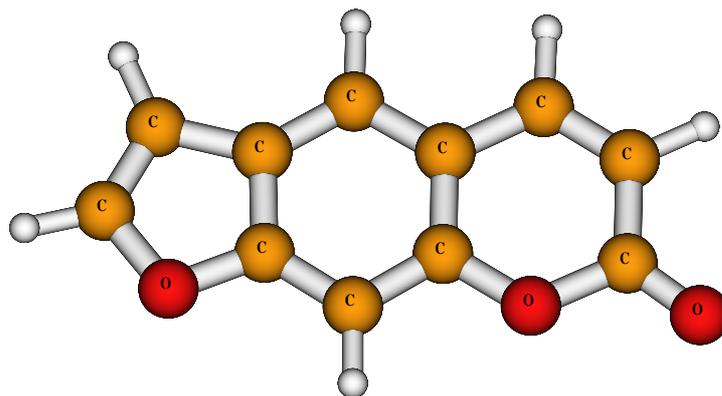


Abbildung 2: *Molekülstruktur des Psoralens*

---

Psoralene werden seit langem in Kombination mit UV-Bestrahlung (Psoralen+UVA- oder kurz PUVA-Therapie) medizinisch verwendet, um Hautkrankheiten wie Psoriasis zu behandeln. Die photomedizinische Wirkung konnte zwar mit verschiedenen Photoreaktionen der Psoralene in Verbindung gebracht werden. Der Ablauf der Reaktionen ist bis heute mechanistisch aber nur unzureichend geklärt. Die reaktiven Zustände sind nicht eindeutig identifiziert und ihre Natur ist weitgehend unbekannt. Wichtig scheint in diesem Zusammenhang, wie effizient das Singulett-Triplett-*Intersystem-Crossing* nach einer Photoanregung abläuft. Mit dem entwickelten methodischen Instrumentarium wird diese Frage in der vorliegenden Arbeit angegangen. Auf dem Weg dorthin fallen eine Reihe von Zwischenergebnissen wie vertikale und adiabatische elektronische Spektren, die Geometrien der angeregten Zustände, die vibronische Struktur strahlender Übergänge und Phosphoreszenzraten ab, durch die das vorhandene Bild von der Photophysik der Psoralene erweitert und vervollständigt wird.



Teil I  
Theorie



# Kapitel 1

## Quantenmechanik der Moleküle

Atome, Moleküle und andere kleine und kleinste Teilchen verhalten sich auf eine Weise, die uns aus unserer Alltagserfahrung fremd ist. Die Newtonschen Mechanik oder andere klassische physikalische Theorien, die die Welt unseres Alltags beschreiben, können diese Eigentümlichkeiten nicht erklären. Die adäquate physikalische Theorie für die Mikrowelt ist die im 20. Jahrhundert entwickelte Quantentheorie.

In diesem Kapitel werden einige Aspekte der Quantentheorie der Moleküle dargestellt, um den begrifflichen Rahmen für die folgenden Kapitel abzustecken. In den Abschnitten 1.1 und 1.2 wird dargestellt, welche Form sich für die zentrale Bewegungsgleichung der Quantenmechanik, die Schrödingergleichung, in der Molekülphysik ergibt. In Abschnitt 1.3 wird gezeigt, wie das Problem, Lösungen dieser Gleichung zu bestimmen, durch die Born-Oppenheimer-Näherung vereinfacht wird. Hier wird auch das Konzept der Potentialfläche eingeführt. Für quantenchemische Näherungsverfahren, mit denen sich Kapitel 2 beschäftigt, ist die Born-Oppenheimer-Näherung fundamental. Ihre ebenfalls in Abschnitt 1.3 diskutierten Grenzen und der Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung sind wichtig für die Theorie strahlungsloser Übergänge, auf die in Kapitel 4 ausführlich eingegangen wird. Der abschließende Abschnitt 1.4 befaßt sich mit der Kernbewegung in Molekülen und bildet ebenfalls eine Vorarbeit für Kapitel 4. Ausgeklammert wird im vorliegenden Kapitel der Elektronenspin, welcher in Kapitel 3 in Zusammenhang mit der Spin-Bahn-Wechselwirkung eingeführt wird.

### 1.1 Die Schrödinger-Gleichung

Die zeitliche Entwicklung eines nichtrelativistischen Quantensystems wird durch die *zeitabhängige Schrödinger-Gleichung* beschrieben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}} |\Psi(t)\rangle \quad . \quad (1.1)$$

Dabei bezeichnet  $|\Psi(t)\rangle$  den Zustandsvektor des Systems in der Diracschen Bra-Ket-Notation. Die Gestalt des Hamilton-Operators  $\hat{\mathcal{H}}$  ist systemspezifisch. Er kann zeitabhängig oder zeitunabhängig sein. In Analogie zur klassischen Hamilton-Funktion repräsentiert er die Energie des Systems. In vielen Fällen erhält man den Hamilton-Operator (in der Ortsdarstellung), wenn man den klassischen, kartesischen Impuls  $p_x$  entlang der kartesischen Koordinate  $x$  durch den Operator  $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$  ersetzt. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß keine Produkte von Koordinate und konjugiertem Impuls in der klassischen Hamilton-Funktion auftreten. [Daw92]

Ist für ein System  $|\Psi(t)\rangle$  bekannt, so ist damit nach der Quantenmechanik die maximale Kenntnis über das System erreicht. Für eine Observable  $\hat{A}$ , deren Eigenwerte und Eigenvektoren gemäß  $\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle$  als  $a$  und  $|a\rangle$  bezeichnet werden, liefert eine Messung zur Zeit  $t$  dann das Resultat  $a$  mit der Wahrscheinlichkeit  $|\langle a|\Psi(t)\rangle|^2$ . Im Spezialfall des Ortsoperators  $\hat{x}$  ist hier die Bornsche Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion  $\Psi(x, t) = \langle x|\Psi(t)\rangle$  enthalten. Z. B. ist für ein eindimensionales System mit der Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit  $t$  den Ort  $x$  zu messen, durch die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi(x, t)|^2$  bestimmt.

Die Quantenmechanik ist in gewissem Sinne kausal, weil sich nach Gl. 1.1 bei bekanntem  $\hat{\mathcal{H}}$  aus einem gegebenen  $|\Psi(t_0)\rangle$  an einem Zeitpunkt  $t_0$  der Zustandsvektor  $|\Psi(t)\rangle$  an einem späteren Zeitpunkt  $t$  errechnen läßt. Die Quantentheorie enthält aber auch eine probabilistische Komponente, die mit der oben erwähnten Bornschen Wahrscheinlichkeitsinterpretation zusammenhängt.

Hängt der Hamilton-Operator  $\hat{\mathcal{H}}$  nicht explizit von der Zeit  $t$  ab, so gibt es unter den Lösungen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung stationäre Zustände. Diese haben eine scharfe Energie und eine triviale Zeitabhängigkeit, die lediglich durch einen komplexen Phasenfaktor gegeben ist. Ausgehend von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für ein eindimensionales System in der Ortsdarstellung, kann man für die stationären Zustände eine zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung mit dem Separationsverfahren erhalten.<sup>1</sup> Dazu setzt man:

$$\Psi(x, t) = \tilde{\Psi}(x) f(t) \quad . \quad (1.2)$$

Einsetzen in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung liefert

$$\tilde{\Psi}(x) i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} = f(t) \hat{\mathcal{H}} \tilde{\Psi}(x) \Rightarrow \frac{i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t}}{f(t)} = \frac{\hat{\mathcal{H}} \tilde{\Psi}(x)}{\tilde{\Psi}(x)} = E \quad . \quad (1.3)$$

Dies führt auf die gewöhnliche Differentialgleichung

$$i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E f(t) \quad \text{mit der Lösungen der Form} \quad f(t) = e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (1.4)$$

und die Eigenwert-Gleichung

$$\hat{\mathcal{H}} \tilde{\Psi}_i(x) = E_i \tilde{\Psi}_i(x) \quad . \quad (1.5)$$

Gl. 1.5 ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung. Kennt man die Lösungen von Gl. 1.5, so haben die zugehörigen zeitabhängigen Wellenfunktionen die Gestalt

$$\Psi_i(x, t) = \tilde{\Psi}_i(x) e^{\frac{-iE_i t}{\hbar}} \quad . \quad (1.6)$$

Im folgenden wird für die zeitunabhängigen Wellenfunktionen anstatt  $\tilde{\Psi}(x)$  durchgängig  $\Psi(x)$  geschrieben:

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi_i(x) = E_i \Psi_i(x) \quad . \quad (1.7)$$

---

<sup>1</sup>Ein alternativer Zugang über Zeitentwicklungs-Operatoren findet sich bei Sakurai.[Tua94]

## 1.2 Der nichtrelativistische molekulare Hamilton-Operator

Im folgenden wird ein Molekül betrachtet, das aus  $n$  Elektronen und  $N$  Kernen zusammengesetzt ist. Die Elektronen werden mit lateinischen Buchstaben  $i, j, \dots$ , die Kerne mit griechischen Buchstaben  $\alpha, \beta, \dots$  indiziert. Die Ordnungszahlen der Kerne werden mit  $Z_\alpha, Z_\beta, \dots$  bezeichnet, ihre Massen mit  $M_\alpha, M_\beta, \dots$ . Für die Ladung und die Masse des Elektrons werden die Bezeichnungen  $-e$  und  $m_{el}$  verwendet. Sowohl die Elektronen als auch die Kerne werden als Punktteilchen angesehen. In einem raumfesten Koordinatensystem soll  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  den Ort des Elektrons  $i$  angeben. Entsprechend steht  $\mathbf{R}_\alpha = (X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha)$  für den Ort des Kerns  $\alpha$ . Dies ist in Abb. 1.1 veranschaulicht. Die angezeigten Lagen der Teilchen sollen dabei keinerlei konkrete Bedeutung haben.

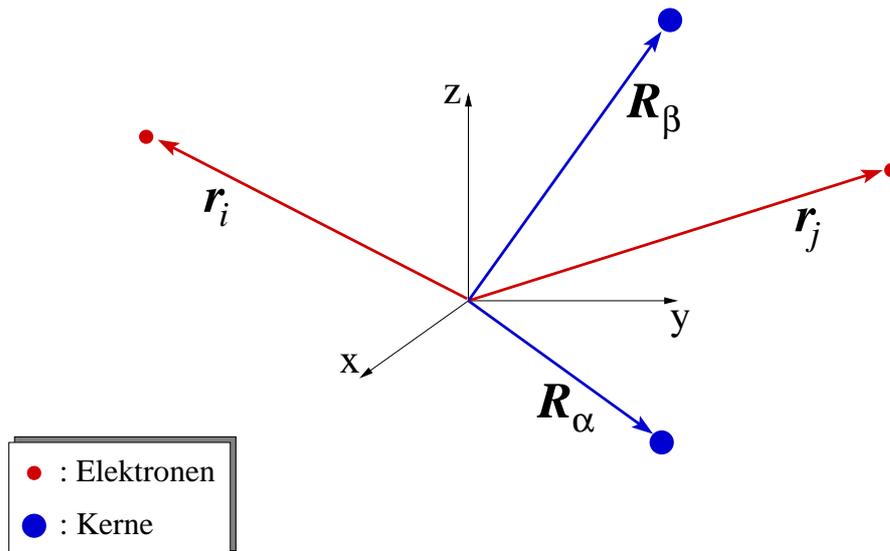


Abbildung 1.1: Ein Molekül in einem raumfesten Koordinatensystem

In der quantenmechanischen Beschreibung werden die Orte der Teilchen durch Operatoren  $\hat{\mathbf{r}}_i$  und  $\hat{\mathbf{R}}_\alpha$  repräsentiert. Die Impulsoperatoren der Elektronen werden entsprechend  $\hat{\mathbf{p}}_i$ , die der Kerne  $\hat{\mathbf{P}}_\alpha$  genannt. In der Ortsdarstellung gilt  $\hat{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i$  und  $\hat{\mathbf{p}}_i = -i\hbar\nabla_i$ , und entsprechend  $\hat{\mathbf{R}}_\alpha = \mathbf{R}_\alpha$  und  $\hat{\mathbf{P}}_\alpha = -i\hbar\nabla_\alpha$ .

Der nichtrelativistische Hamilton-Operator für das isolierte Molekül mit rein elektrostatischen Wechselwirkungen lässt sich in Analogie zur Hamilton-Funktion der klassischen Mechanik formulieren. In SI-Einheiten lautet er:

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{H}}_{Mol} = & \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_{el}}}_{\hat{T}_{el}} + \underbrace{\sum_{\alpha=1}^N \frac{\hat{\mathbf{P}}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}}}_{\hat{T}_{nu}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^i \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|}}_{\hat{V}_{el,el}} \\
 & - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{R}}_{\alpha}|}}_{\hat{V}_{el,nu}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^{\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\hat{\mathbf{R}}_{\alpha} - \hat{\mathbf{R}}_{\beta}|}}_{\hat{V}_{nu,nu}} . \quad (1.8)
 \end{aligned}$$

Dabei bezeichnen  $\hat{T}_{el}$  und  $\hat{T}_{nu}$  die kinetische Energie der Elektronen und Kerne.  $\hat{V}_{el,el}$  ist die Energie der Elektron-Elektron-Abstoßung, entsprechend  $\hat{V}_{nu,nu}$  die der Kern-Kern-Abstoßung.  $\hat{V}_{el,nu}$  steht für die Energie der Elektron-Kern-Anziehung.

In der Quantenchemie ist anstatt des SI-Systems eher das Atomare Einheitensystem üblich. Das Atomare Einheitensystem ist so konstruiert, daß die numerischen Werte der Naturkonstanten  $\hbar$ ,  $e$  und  $m$  sowie der Faktor  $4\pi\epsilon_0$  gleich eins sind. Diese Konstanten müssen dann nicht mehr in den Gleichungen mitgeführt werden. Wenn man in Gl. 1.8 die Ausdrücke für die Operatoren in der Ortsdarstellung einsetzt und dann in Atomare Einheiten umwandelt, ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{H}}_{Mol} = & - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^i \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\
 & - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^{\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} . \quad (1.9)
 \end{aligned}$$

### 1.3 Die Separation der Kern- und Elektronenbewegung und die Born-Oppenheimer-Näherung<sup>2</sup>

Um die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung Gl. 1.7 mit dem molekularen Hamilton-Operator aus Gl. 1.9 zu lösen, sind Strategien erforderlich, mit denen das hochkomplexe Gesamtproblem in kleinere Einzelprobleme zerlegt werden kann. Man muß also versuchen, einige Freiheitsgrade von den anderen zu separieren. Weil die Bewegung von Elektronen und Kernen auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfindet, scheint hier ein natürlicher Ansatzpunkt für eine solche Trennung zu liegen. Die Elektronen bewegen sich aufgrund des Massenverhältnisses  $m_{el}/M_{\alpha}$  sehr viel schneller als die Kerne. Wenn die Kerne ihre Lage ändern, werden die Elektronen sich also instantan anpassen. Deswegen erscheint es vernünftig, zunächst die Lösung des elektronischen Problems für eine feste Kerngeometrie zu suchen. Diese Lösung hängt parametrisch von den Kernkoordinaten ab. Anschließend wird eine Schrödinger-Gleichung für die Kernfreiheitsgrade formuliert. Dabei stellt sich allerdings heraus, daß in der exakten Behandlung die elektronischen Lösungen nicht unabhängig voneinander sind, sondern miteinander koppeln. Indem man diese Kopplungen vernachlässigt, gelangt man zur adiabatischen Näherung oder zur Born-Oppenheimer-Näherung. Die Berechtigung und die Grenzen dieser Näherung werden am Ende dieses Abschnitts diskutiert.

---

<sup>2</sup>Die hier gegebene Darstellung orientiert sich eng an dem Buch von May und Kühn.[MK00]

### 1.3.1 Die elektronische Schrödinger-Gleichung

Nachfolgend werden abkürzend alle elektronischen Koordinaten  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$  mit  $r$  und alle Kernkoordinaten  $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n)$  mit  $R$  bezeichnet. Zum elektronischen Hamilton-Operator  $\hat{\mathcal{H}}_{el}(R)$  gelangt man, wenn man in Gl. 1.9 alle Summanden eliminiert, die nur von  $R$ , aber nicht von  $r$  abhängen:

$$\hat{\mathcal{H}}_{el}(R) = \hat{\mathcal{T}}_{el} + \hat{\mathcal{V}}_{el,el}(r) + \hat{\mathcal{V}}_{el,nu}(r, R) \quad . \quad (1.10)$$

Der Term  $\hat{\mathcal{V}}_{el,nu}(r, R)$  verursacht eine parametrische Abhängigkeit des elektronischen Hamilton-Operators, die durch die Schreibweise  $\hat{\mathcal{H}}_{el}(R)$  zum Ausdruck gebracht wird. Die Lösungen der elektronischen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{\mathcal{H}}_{el}(R) \Phi_a(r, R) = E_a(R) \Phi_a(r, R) \quad (1.11)$$

werden üblicherweise approximativ mit quantenchemischen Methoden gesucht. Dies wird in Kap. 2 näher beschrieben. Nachfolgend werden die  $\Phi_a(r, R)$  als formale Lösungen von Gl. 1.11 aufgefaßt. Sie werden als adiabatische elektronische Wellenfunktionen bezeichnet. Ebenso wie die Eigenwerte  $E_a(R)$  hängen die  $\Phi_a(r, R)$  parametrisch von den Kernkoordinaten  $R$  ab. Sie sollen im elektronischen Hilbertraum eine Orthonormalbasis bilden

$$\int \Phi_a^*(r, R) \Phi_b(r, R) dr = \delta_{ab} \quad . \quad (1.12)$$

### 1.3.2 Die Gleichungen für die Kerne

Weil die  $\Phi_a(r, R)$  für jeden Wert von  $R$  eine vollständige Basis für das elektronische Problem bilden, läßt sich zur Lösung der molekularen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{\mathcal{H}}_{Mol} \Psi(r, R) = \mathcal{E} \Psi(r, R) \quad (1.13)$$

nun der Ansatz

$$\Psi(r, R) = \sum_a \Xi_a(R) \Phi_a(r, R) \quad (1.14)$$

verwenden. Er wird auch als Born-Huang-Entwicklung bezeichnet. Allerdings kann das Spektrum von Gl. 1.11 durchaus kontinuierliche Anteile haben, so daß in Gl. 1.14 allgemein eine Summe über das diskrete Spektrum und ein Integral über Kontinuumszustände enthalten sein sollte.[Daw92] Solche Kontinuumszustände sind z. B. bei Photodissoziationen oder dem Phänomen der Prädissoziation wichtig. Für die nachfolgende Herleitung sind sie aber nicht relevant.

Die in Gl. 1.14 auftretenden Koeffizienten  $\Xi_a(R)$  bilden die Kernwellenfunktion. Eine Bestimmungsgleichung für die  $\Xi_a(R)$  ergibt sich, wenn man in Gl. 1.13 den Ansatz Gl. 1.14 und dann Gl. 1.11 einsetzt:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}}_{Mol} \Psi(r, R) &= \left( \hat{\mathcal{H}}_{el} + \hat{\mathcal{T}}_{nu} + \hat{\mathcal{V}}_{nu,nu} \right) \sum_a \Xi_a(R) \Phi_a(r, R) \\
&= \sum_a E_a(R) \Xi_a(R) \Phi_a(r, R) + \hat{\mathcal{T}}_{nu} \sum_a \Xi_a(R) \Phi_a(r, R) \\
&\quad + \hat{\mathcal{V}}_{nu,nu} \sum_a \Xi_a(R) \Phi_a(r, R) \\
&= \mathcal{E} \sum_a \Xi_a(R) \Phi_a(r, R) \quad . \quad (1.15)
\end{aligned}$$

Nun wird von links mit  $\Phi_b^*(r, R)$  multipliziert und über alle elektronischen Koordinaten integriert. Dabei wird Gl. 1.12 verwendet. Man erhält:

$$\begin{aligned}
\int \Phi_b^*(r, R) \hat{\mathcal{H}}_{Mol} \Psi(r, R) dr &= \left( E_b(R) + \hat{\mathcal{V}}_{nu,nu} \right) \Xi_b(R) \\
&\quad + \sum_a \int \Phi_b^*(r, R) \left[ \hat{\mathcal{T}}_{nu} \Phi_a(r, R) \Xi_a(R) \right] dr \\
&= \mathcal{E} \Xi_b(R) \quad . \quad (1.16)
\end{aligned}$$

Die eckigen Klammern in Gl. 1.16 sollen andeuten, auf welche Funktionen der Operator  $\hat{\mathcal{T}}_{nu}$  angewendet wird. Es sind sowohl die  $\Phi_a(r, R)$  als auch die  $\Xi_a(R)$ . Setzt man hier den Ausdruck für  $\hat{\mathcal{T}}_{nu}$  aus Gl. 1.9 ein und wendet die Produktregel der Differentiation an, so ergibt sich (für einen Term):

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{T}}_{nu} \Phi_a(r, R) \Xi_a(R) &= \sum_{\alpha=1}^N - \frac{1}{2M_\alpha} \left\{ \Xi_a(R) [\nabla_\alpha^2 \Phi_a(r, R)] \right. \\
&\quad + 2 [\nabla_\alpha \Xi_a(R)] [\nabla_\alpha \Phi_a(r, R)] \\
&\quad \left. + \Phi_a(r, R) [\nabla_\alpha^2 \Xi_a(R)] \right\} \quad . \quad (1.17)
\end{aligned}$$

Dabei entspricht der letzte Term der kinetischen Energie der Kerne. Die beiden anderen Summanden werden nach Multiplikation von links mit  $\Phi_b^*(r, R)$  und Integration über  $r$  als nichtadiabatisches Kopplungsmatrixelement zusammengefaßt:

$$\begin{aligned}
\Theta_{ba} &= - \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \int \Phi_b^*(r, R) \nabla_\alpha^2 \Phi_a(r, R) dr \\
&\quad - \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \int \Phi_b^*(r, R) [\nabla_\alpha \Phi_a(r, R)] dr \nabla_\alpha \quad . \quad (1.18)
\end{aligned}$$

Die Summe in Gl. 1.16 nimmt dann die folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned}
 \sum_a \int \Phi_b^*(r, R) \left[ \hat{T}_{nu} \Phi_a(r, R) \Xi_a(R) \right] dr &= \sum_a \Theta_{ba} \Xi_a(R) \\
 &\quad - \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \Xi_b(R) \\
 &= \sum_a \Theta_{ba} \Xi_a(R) + \hat{T}_{nu} \Xi_b(R) \quad . \quad (1.19)
 \end{aligned}$$

Damit läßt sich Gl. 1.16 kompakt formulieren:

$$\left( \hat{T}_{nu} + \Theta_{bb} + \hat{V}_{nu,nu} + E_b(R) - \mathcal{E} \right) \Xi_b(R) = - \sum_{a \neq b} \Theta_{ba} \Xi_a(R) \quad . \quad (1.20)$$

Mit Gl. 1.20 und den analogen Bestimmungsgleichungen für die  $\Xi_a(R)$  mit  $a \neq b$  lassen sich die stationären Zustände des Moleküls bestimmen. Man kann diese Gleichungen auch als zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für die Kerne auffassen. Allerdings stellen sie tatsächlich ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen dar. Die Kopplungsterme entsprechen gerade den nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelementen auf der rechten Seite von Gl. 1.20. Wegen der Kopplungen haben die Eigenfunktionen von Gl. 1.20 zum Energie-Eigenwert  $\mathcal{E}_M$  die Struktur

$$\Psi_M(r, R) = \sum_a \Xi_{a,M}(R) \Phi_a(r, R) \quad . \quad (1.21)$$

Ein molekularer Eigenzustand  $|\Psi_M\rangle$  mit der Quantenzahl  $M$  leitet sich also nicht von einem einzelnen adiabatischen elektronischen Zustand  $|\Phi_a\rangle$  ab. Statt dessen gehen alle adiabatischen elektronischen Zustände in diesen molekularen Zustand ein. Ein physikalisch anschaulicheres Bild der Situation erhält man, wenn man für die einzelnen adiabatischen Zustände ein effektives Potential definiert:

$$\hat{U}_a(R) = E_a(R) + \hat{V}_{nu,nu} + \Theta_{aa} \quad . \quad (1.22)$$

Die adiabatischen Potentiale  $U_a(R)$  werden hauptsächlich durch die elektronische Energie und die Kern-Kern-Abstoßung bestimmt. Der Beitrag von  $\Theta_{aa}$  ist meist klein und wird in praktischen Rechnungen oft vernachlässigt. Mathematisch gesehen sind die Potentiale Hyperflächen, die auf dem  $3N$ -dimensionalen Konfigurationsraum der Kerne definiert sind. Die Kerne bewegen sich auf diesen Potentialflächen. Durch die nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelemente ist die Bewegung aber nicht auf eine einzelne Potentialfläche beschränkt. Prinzipiell bewegen sich die Kerne gleichzeitig auf allen Flächen. Allerdings kann deren Population sehr unterschiedlich sein. Infolge der nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelemente kann außerdem Population zwischen den Flächen transferiert werden. Mit anderen Worten: Die Kernbewegung kann elektronische Übergänge mit sich bringen. Das ist von weitreichender Bedeutung in der Photophysik und Photochemie.

### 1.3.3 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Die adiabatische Näherung und die Born-Oppenheimer-Näherung bestehen darin, die nicht-adiabatischen Kopplungsmatrixelemente  $\Theta_{ba}$  auf der rechten Seite von Gl. 1.20 gleich Null zu setzen. In der Born-Oppenheimer-Näherung wird zusätzlich  $\Theta_{bb}$  vernachlässigt. Man gelangt zu einem Satz von entkoppelten Gleichungen für die Kernbewegung in den einzelnen elektronischen Zuständen:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_b \Xi_b(R) &= \left( \hat{\mathcal{T}}_{nu} + \Theta_{bb} + \hat{\mathcal{V}}_{nu,nu} + E_b(R) \right) \Xi_b(R) \\ &= \left( \hat{\mathcal{T}}_{nu} + \hat{\mathcal{U}}_b \right) \Xi_b(R) \\ &= \mathcal{E}^{(adia)} \Xi_b(R) .\end{aligned}\tag{1.23}$$

Die Gl. 1.23 ist formal einer zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung völlig identisch.  $\hat{\mathcal{H}}_b$  ist der Hamilton-Operator für die Kernbewegung, *wenn* sich die Elektronen im Zustand  $|\Phi_b\rangle$  befinden. Ein solcher Hamilton-Operator existiert für jeden adiabatischen Zustand. Im Gegensatz zur formalen Lösung von Gl. 1.20 in Gl. 1.21 nimmt die adiabatische molekulare Wellenfunktion nun die folgende Gestalt an:

$$\Psi_{b,M}^{(adia)}(r, R) = \Xi_{b,M}(R) \Phi_b(r, R) .\tag{1.24}$$

Dies ist ein einfaches Produkt aus einer Kernwellenfunktion und einer elektronischen Wellenfunktion. Der Index  $M$  gibt hier den Quantenzustand der Kerne bei einem bestimmten elektronischen Quantenzustand  $b$  an. Hier bewegen sich die Kerne also nur noch auf einer einzigen adiabatischen Potentialfläche. Solange ein isoliertes Molekül in Abwesenheit äußerer Felder betrachtet wird, sind in der adiabatischen Näherung Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen nicht möglich.

### 1.3.4 Gültigkeit und Grenzen der Born-Oppenheimer-Näherung

Unter welchen Voraussetzungen die Born-Oppenheimer-Näherung gültig ist, wird deutlich, wenn man die Differenz der adiabatischen Energie  $\mathcal{E}^{adia}$  aus Gl. 1.23 und der Energie  $\mathcal{E}$  aus Gl. 1.20 mittels Störungstheorie abschätzt. Um diese Störungstheorie transparent durchführen zu können, wird zunächst für den molekularen Hamilton-Operator  $\hat{\mathcal{H}}_{Mol}$  aus Gl. 1.15 eine Matrixdarstellung in der Basis der adiabatischen Wellenfunktionen gegeben. Durch Vergleich von Gl. 1.15, Gl. 1.20 und Gl. 1.23 gewinnt man die Matrixdarstellung von  $\hat{\mathcal{H}}_{Mol}$  in der Basis der adiabatischen elektronischen Wellenfunktionen  $|\Phi_a\rangle$ :<sup>3</sup>

$$\hat{\mathcal{H}}_{Mol} = \sum_a \hat{\mathcal{H}}_a |\Phi_a\rangle \langle \Phi_a| + \sum_{\substack{a,b \\ (a \neq b)}} \Theta_{ab} |\Phi_a\rangle \langle \Phi_b| .\tag{1.25}$$

Auf der rechten Seite treten hier die Matrixelemente  $\hat{\mathcal{H}}_a$  und  $\Theta_{ab}$  auf, die noch operatorwertig bezüglich der Basis der Kerne sind. Geht man zu den Produktwellenfunktionen  $|\Psi_{a,M}^{(adia)}\rangle$  nach Gl. 1.24 über, so bekommt man die Matrixdarstellung:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Mol} = \sum_{a,M} \mathcal{E}_{a,M}^{(adia)} |\Psi_{a,M}^{(adia)}\rangle \langle \Psi_{a,M}^{(adia)}| + \sum_{M,N} \sum_{\substack{a,b \\ (a \neq b)}} \Theta_{aM,bN} |\Psi_{a,M}^{(adia)}\rangle \langle \Psi_{b,N}^{(adia)}| .\tag{1.26}$$

---

<sup>3</sup>Die diagonalen Matrixelemente  $\Theta_{aa}$  sind im adiabatischen Potential  $\hat{\mathcal{U}}_a(R)$  enthalten (vgl. Gl. 1.22).

Dabei sind die  $\mathcal{E}_{a,M}^{(adia)}$  die adiabatischen Energien der Zustände  $|\Psi_{a,M}^{(adia)}\rangle$ . Die  $\Theta_{aM,bN}$  sind wie folgt definiert:

$$\Theta_{aM,bN} = \int \Xi_{a,M}^* \Theta_{ab} \Xi_{b,N} dR \quad . \quad (1.27)$$

Der ungestörte Hamilton-Operator entspreche nun dem diagonalen Term auf der rechten Seite von Gl. 1.26. Die Gesamtheit  $\sum \Theta_{aM,bN}$  der (außerdiagonalen) nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelemente aus Gl. 1.18 bilde den Störterm. In zweiter Ordnung der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie ergibt sich die Korrektur zur adiabatischen Energie  $\mathcal{E}_{a,M}^{(adia)}$  des Zustands  $|\Psi_{a,M}^{(adia)}\rangle$ :

$$\mathcal{E}_{a,M}^{(2)} = \sum_{(b \neq a), N} \frac{|\Theta_{aM,bN}|^2}{\mathcal{E}_{a,M}^{(adia)} - \mathcal{E}_{b,N}^{(adia)}} = \sum_{(b \neq a), N} \frac{|\langle \Xi_{a,M} | \Theta_{ab} | \Xi_{b,N} \rangle|^2}{\mathcal{E}_{a,M}^{(adia)} - \mathcal{E}_{b,N}^{(adia)}} \quad . \quad (1.28)$$

Offenbar ist diese Korrektur klein, solange die adiabatischen Energien  $\mathcal{E}_{b,N}^{(adia)}$  und  $\mathcal{E}_{a,M}^{(adia)}$  wohlsepariert sind oder/und die nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelemente klein sind. In Abb. 1.2 ist schematisch eine Potentialkurve für den elektronischen Grundzustand und einen angeregten Zustand eines zweiatomigen Moleküls gezeigt. Für stabile Moleküle ist der Grundzustand nahe seines Minimums häufig energetisch weit entfernt von den angeregten Zuständen. Letztere sind entweder repulsiv oder haben Minima nahe des Dissoziationslimits wie in Abb. 1.2. Demnach wird die Korrektur nach Gl. 1.28 für den Grundzustand im Bereich seines Minimums klein sein, und die Born-Oppenheimer-Näherung ist für die unteren Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands im allgemeinen eine gute Näherung.

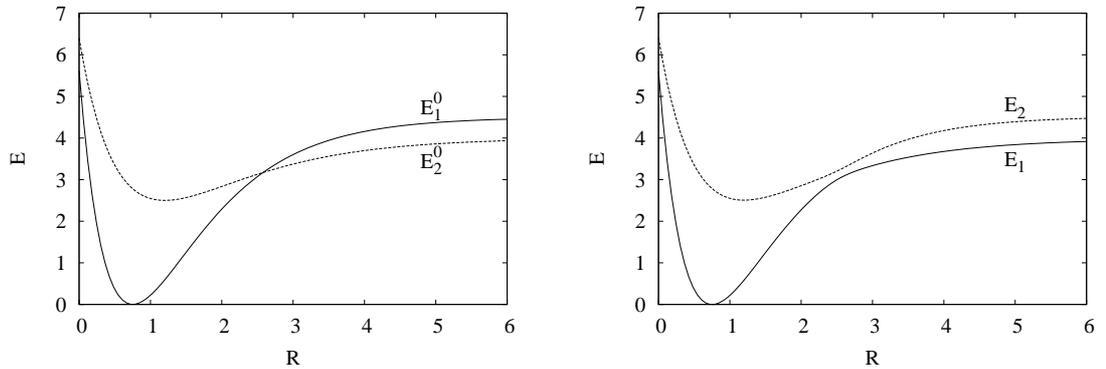


Abbildung 1.2: Schematische Potentialkurve für den elektronischen Grundzustand und einen angeregten Zustand eines zweiatomigen Moleküls: Kreuzung in der diabatischen Darstellung (rechts), vermiedene Kreuzung in der adiabatischen Darstellung (links). Die diabatischen Kurven sind in diesem Fall Morse-Potentiale; für die in die adiabatischen Kurven eingehende Kopplung gilt  $V = \text{const}$ .

Betrachtet man aber angeregte elektronische Zustände oder den Grundzustand bei höheren Energien, so stellt sich die Situation gänzlich anders dar: Geringe elektronische Energiedifferenzen sind hier mehr die Regel als die Ausnahme. Es ist dann zumindest zweifelhaft, ob

die Born-Oppenheimer-Näherung anwendbar ist. Besonders kritisch wird die Situation nahe einer vermiedenen Kreuzung zweier adiabatischer Potentialkurven (vgl. Abb. 1.2). Hier kommen zusätzlich große — unter Umständen singuläre — nichtadiabatische Kopplungsmatrixelemente hinzu, weil sich der Charakter der adiabatischen elektronischen Wellenfunktionen im Bereich der Kreuzung stark ändert. Die Born-Oppenheimer-Näherung versagt dann, wofür auch das Schlagwort ‚Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung‘ gebräuchlich ist.

Das Szenario einer vermiedenen Kreuzung wird nachfolgend anhand eines Zweiniveau-Modells skizziert. Zu diesem Zweck wird eine nicht näher spezifizierte Basis  $|\Phi_1^0\rangle, |\Phi_2^0\rangle$  eingeführt. Sie soll nicht von der Kernkoordinate  $R$  abhängen und stellt einen Spezialfall einer diabatischen Basis dar, auf die in Abschnitt 4.5 näher eingegangen wird. Der elektronische Hamilton-Operator werde in dieser Basis durch folgende Matrix repräsentiert:<sup>4</sup>

$$\mathbf{H}_{el}(R) = \begin{pmatrix} E_1^0(R) & V(R) \\ V^*(R) & E_2^0(R) \end{pmatrix} . \quad (1.29)$$

Die adiabatischen elektronischen Energien  $E_{1/2}(R)$  ergeben sich, indem die elektronische Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{H}_{el}(R) \mathbf{c}_i(R) = E_i(R) \mathbf{c}_i(R) \quad (i = 1, 2) \quad (1.30)$$

gelöst wird. Dabei sind die  $\mathbf{c}_i$  Spaltenvektoren von Koeffizienten  $c_{ji}$  ( $j = 1, 2$ ), welche die Eigenzustände als Linearkombinationen der Basisfunktionen angeben:

$$|\Phi_1(R)\rangle = c_{11}(R)|\Phi_1^0\rangle + c_{21}(R)|\Phi_2^0\rangle \quad (1.31)$$

$$|\Phi_2(R)\rangle = c_{12}(R)|\Phi_1^0\rangle + c_{22}(R)|\Phi_2^0\rangle . \quad (1.32)$$

Die Eigenwerte der adiabatischen elektronischen Energie lauten:

$$E_{1/2}(R) = \frac{1}{2} \left[ E_1^0(R) + E_2^0(R) \pm \sqrt{(E_1^0(R) - E_2^0(R))^2 + 4|V(R)|^2} \right] . \quad (1.33)$$

Solange das Wechselwirkungs-Matrixelement von Null verschieden ist, sind nach Gl. 1.33 die Energien  $E_1$  und  $E_2$  unterschiedlich. Die adiabatischen Potentialkurven können sich also für zwei elektronische Zustände nirgends kreuzen, wenn diese gleiche Symmetrie haben und damit koppeln. Eine schematische Darstellung der resultierenden vermiedenen Kreuzung der adiabatischen Potentialkurven des Zweiniveau-Systems ist in Abb. 1.2 gegeben.

Die Koeffizienten  $c_{ij}$  der Zustände  $|\Phi_1(R)\rangle$  und  $|\Phi_2(R)\rangle$  erhält man aus Gl. 1.30 und der Orthonormalitätsbedingung

$$|c_{1i}|^2 + |c_{2i}|^2 = 1 \quad (i = 1, 2) . \quad (1.34)$$

Beispielsweise ergibt sich:

$$|c_{1i}|^2 = \frac{(E_i - E_2^0)^2}{(E_i - E_2^0)^2 + |V|^2} \quad (i = 1, 2) . \quad (1.35)$$

---

<sup>4</sup>Im vereinfachten Modell wird hier kein Unterschied zwischen dem adiabatischen Potential  $\hat{U}$  und der elektronischen Energie  $E_a$  gemacht. Die Kern-Kern-Wechselwirkung  $\hat{V}_{nu,nu}$  wird also zu  $\hat{\mathcal{H}}_{el}$  gerechnet und der Term  $\Theta_{aa}$  vernachlässigt.

Mit der Abkürzung

$$\eta = \frac{E_2 - E_2^0}{|V|} \quad (1.36)$$

bekommt man für die Koeffizientenquadrate:

$$|c_{11}|^2 = \frac{\eta^2}{1 + \eta^2} \quad |c_{12}|^2 = \frac{1}{1 + \eta^2} \quad (1.37)$$

Die Entwicklung dieser Koeffizientenquadrate entlang der Potentialkurve des Zweiniveausystems ist in Abb. 1.3 dargestellt. Offenbar ändern die adiabatischen Wellenfunktionen in der Nähe der vermiedenen Kreuzung ihren Charakter drastisch. Weil in den nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelementen  $\Theta_{ab}$  nach Gl. 1.18 Ableitungen der adiabatischen elektronischen Wellenfunktionen nach der Kernkoordinate  $R$  auftreten, werden die  $\Theta_{ab}$  in der Nähe der Kreuzung also große Werte annehmen.

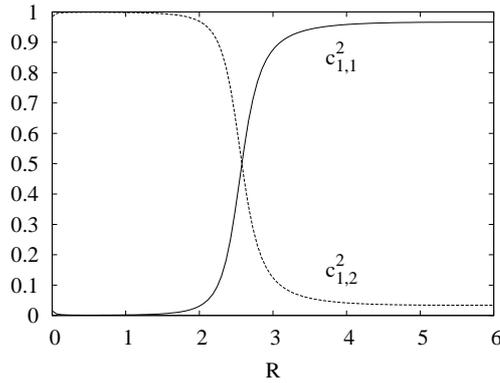


Abbildung 1.3: Änderung der elektronischen Wellenfunktion beim Passieren der vermiedenen Kreuzung aus Abb. 1.2 anhand der Koeffizientenquadrate  $|c_{11}|^2$  und  $|c_{12}|^2$ .

Das oben angesprochene Kreuzungsverbot für adiabatische Potentiale gilt allerdings nur für zweiatomige Moleküle. An einem Kreuzungspunkt  $R_c$  müssten nämlich simultan die beiden Bedingungen  $E_1^0(R_c) = E_2^0(R_c)$  und  $V(R_c) = 0$  erfüllt sein. Weil aber nur ein Kernfreiheitsgrad vorhanden ist, führen zwei Bedingungen auf ein überbestimmtes Gleichungssystem für  $R_c$ , das allgemein keine Lösung hat. Eine Ausnahme bildet mit  $V(R) = 0$  für alle  $R$  die Kreuzung zweier Zustände unterschiedlicher Symmetrie. Betrachtet man hingegen polyatomare Systeme, so können die beiden obigen Bedingungen an eine Kreuzung durchaus erfüllt sein. Hat ein System  $N$  Kernfreiheitsgrade, so können Zustände gleicher Symmetrie auf  $(N - 2)$ -dimensionalen Untermannigfaltigkeiten des  $N$ -dimensionalen Kernkonfigurationsraums identische Energien besitzen. Für Zustände unterschiedlicher Symmetrie ist dies sogar auf  $(N - 1)$ -dimensionalen Untermannigfaltigkeiten der Fall. Aufgrund ihrer Geometrie werden diese Untermannigfaltigkeiten als konische Durchschneidungen bezeichnet. In Abbildung 1.4 ist eine solche konische Durchschneidung schematisch dargestellt. Die untere Potentialfläche besitzt ein Minimum und kann beispielsweise den Grundzustand darstellen, während die obere, repulsive Fläche einem angeregten Zustand entspricht. Die

Potentialflächen sind lediglich in Abhängigkeit von zwei Freiheitsgraden abgebildet, weil Dinge, welche von höherer Dimension als unsere dreidimensionale Alltagswelt sind, uns nicht vollständig, sondern nur in Teilaspekten oder Projektionen anschaulich sind. Die konische Durchschneidung erscheint dann als Punkt.

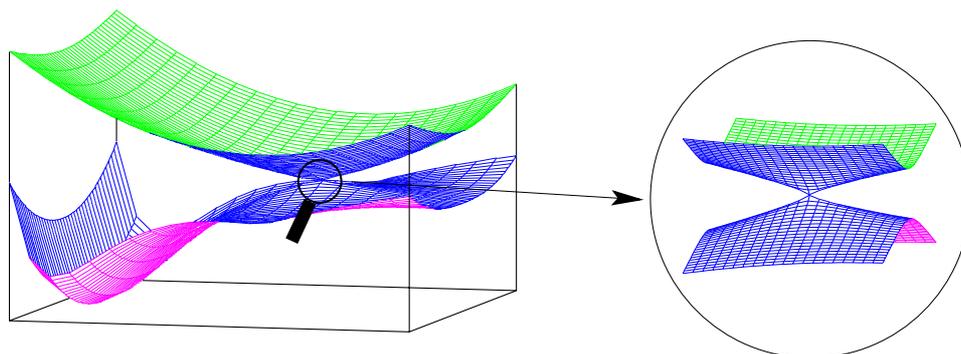


Abbildung 1.4: *Konische Durchschneidung von zwei Potentialhyperflächen. Links sind die Potentialhyperflächen in Abhängigkeit von zwei Kernfreiheitsgraden gezeigt. Der Bereich der konischen Durchschneidung ist rechts vergrößert dargestellt.*

Die Möglichkeit von konischen Durchschneidungen für Zustände gleicher Symmetrie wurde schon um 1930 von Landau postuliert. Nachdem sie lange Zeit als Kuriosum gegolten hatten, wurden in den letzten Jahren ihre ubiquitäre Verbreitung und ihre immense Bedeutung in Photochemie und Photophysik klar.[DYK04, WC04, KM95] Konische Durchschneidungen stellen gewissermaßen Durchgangsschächte (*funnel*) zwischen den elektronischen Zuständen dar, durch die angeregte Moleküle besonders rasch strahlungslos relaxieren können. Auf experimenteller Seite wurde mit der Entwicklung von Ultrakurzzeit- oder Femtosekundentechniken die direkte Beobachtung solcher Prozesse möglich. Auch die theoretische Forschung hat große Fortschritte gemacht. So sind quantenchemische Methoden, mit denen Potentialflächen angeregter Zustände berechnet und konische Durchschneidungen lokalisiert werden können, heute einsetzbar für praxisrelevante organische Systeme. Femtosekundenprozesse können mit (quanten-)dynamischen Verfahren analysiert oder sogar vorausgesagt werden.[MK00, DYK04, WC04]

## 1.4 Die Separation von Translation, Rotation und Vibration

Mit der in Abschnitt 1.3 diskutierten getrennten Lösung der Bewegungsgleichungen für die Elektronen und die Kerne wird das Gesamtproblem schon beträchtlich vereinfacht. Ist beispielsweise die Born-Oppenheimer-Näherung gültig und ist das adiabatische Potential  $\hat{U}_a(R)$  nach Gl. 1.22 bekannt, so ist die verbleibende Aufgabe, die Schrödinger-Gleichung Gl. 1.23 für die Kerne zu lösen.

Dies ist für ein System mit  $N$  Atomkernen ein Problem mit  $3N$  Freiheitsgraden. Von diesen repräsentieren drei Freiheitsgrade die Translation des Moleküls als Ganzes im Raum. Wenn das System nicht-linear ist entfallen drei weitere Freiheitsgrade auf die Rotation des Gesamtsystems, während lineare Moleküle lediglich zwei solche Rotationsfreiheitsgrade besitzen. Für die interne Bewegungen verbleiben also für ein nicht-lineares Molekül  $3N - 6$  und für ein lineares Molekül  $3N - 5$  Freiheitsgrade. Diese internen Bewegungen sind, wie unten gezeigt wird, Schwingungen der Atomkerne gegeneinander.

Ausgehend von dieser Klassifizierung der Freiheitsgrade, soll hier diskutiert werden, inwieweit das molekulare Kernproblem separiert werden kann. Diese Frage ist nicht nur im Hinblick darauf von Bedeutung, die Bewegungsgleichungen zwecks deren Lösung zunächst weitestmöglichst zu vereinfachen. Vielmehr ergeben sich aus dieser Betrachtung auch sehr wertvolle Erkenntnisse über die Physik der Moleküle. So beruht die Interpretation von Spektren ja wesentlich auf der Kenntnis der Freiheitsgrade, die in den beobachteten Übergängen angeregt werden. Für eine genauere Analyse von Spektren ist häufig unabdingbar, die Kopplung zwischen verschiedenen Freiheitsgraden zu verstehen.

Mit dem zuletzt erwähnten Begriff der Kopplung wird schon eine Schwierigkeit dieses Gebiets angerissen: Eine vollständige, exakte Separation von Rotation und Schwingung ist letztlich nicht möglich. Anschaulich wird dies schon in der klassischen Mechanik offenbar, wenn man beispielsweise an die Verformung — letztlich also die Änderung von inneren Freiheitsgraden — von deformierbaren Körpern infolge schneller Rotation denkt. Beim quantenmechanischen Pendant läßt sich die gewünschte Vereinfachung des Problems entsprechend nur erreichen, wenn man auf zusätzliche Näherungen zurückgreift.

Beim Versuch einer Separation der Rotation von den Schwingungen ergibt sich zunächst nämlich ein molekularer Hamilton-Operator, dessen Form im Vergleich zu Gl. 1.9 ausgesprochen komplex ist (vgl. Ref. [WDC55, BJ98]). Gleichzeitig sind die nötigen Umformungen auf diesem Weg langwierig und arbeitsaufwendig. Deswegen wird hier nur eine Skizze dieses Gebiets gegeben, um die für die vorliegende Arbeit — insbesondere für die Berechnung von Franck-Condon-Faktoren in Abschnitt 4.6 — relevanten Sachverhalte zu motivieren. Dazu gehören die in Abschnitt 1.4.1 und 1.4.2 behandelten Eckart-Bedingungen und die Molekülschwingungen, die in Abschnitt 1.4.3 diskutiert werden. Die Skizze basiert auf den ausführlichen Darstellungen in Ref. [WDC55] und Ref. [BJ98]. Dem Buch von Wilson, Decius und Cross (Ref. [WDC55]) darf oder muß hier wohl das Prädikat des Klassikers zugesprochen werden.

### 1.4.1 Die Wahl des Koordinatensystems

Um die Separierbarkeit von Freiheitsgraden zu untersuchen, ist es nützlich, darüber nachzudenken, welches Koordinatensystem für eine solche Separation besonders günstig sein könnte. Letztlich ist diese Frage mit dem Problem der Separierbarkeit praktisch identisch. Denn ein separierbarer Freiheitsgrad stellt nichts anderes als eine Koordinate dar, die in den Bewegungsgleichungen der anderen Koordinaten nicht auftritt und deren eigene Be-

wegungsgleichung ebenfalls von den anderen Koordinaten unabhängig ist.

In den vorangehenden Abschnitten wurden die Ortsvektoren und Koordinatensätze der Elektronen und Kerne durch Groß- und Kleinschreibung ( $r$  und  $R$ ) voneinander abgesetzt. Hier werden diese Größen für Kerne und Elektronen mit gleichen Symbolen bezeichnet. Eine Unterscheidung ist aber immer noch anhand der Indizes möglich, welche für Elektronen als lateinische Buchstaben  $i, j, \dots$  und für Kerne als griechische Buchstaben  $\alpha, \beta, \dots$  angeschrieben werden. Durchweg werden alle Teilchen als Punktteilchen betrachtet. Die Betrachtung beschränkt sich auf nicht-lineare Moleküle.

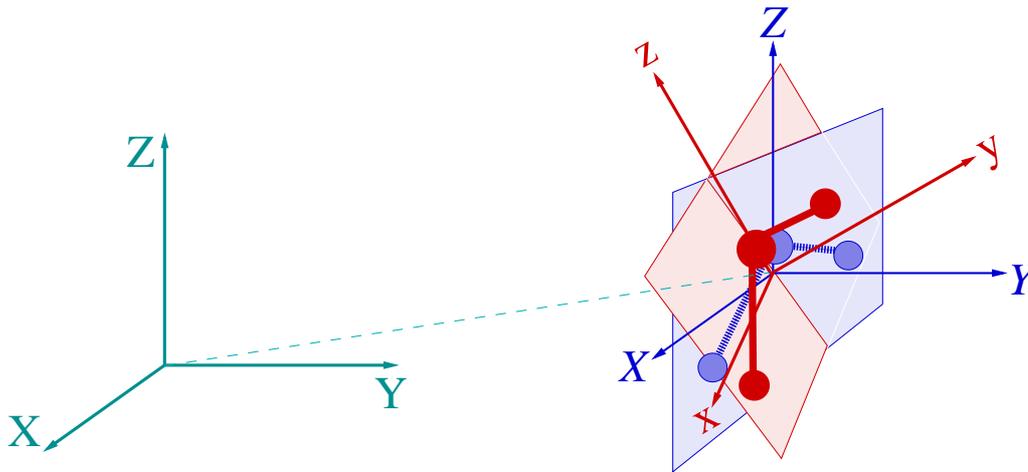


Abbildung 1.5: *Verschiedene Koordinatensysteme: Das raumfeste System (XYZ), das Schwerpunktsystem (XYZ) und das rotierende System (xyz). Die beiden Lagen des Moleküls unterscheiden sich um eine Rotation. Das eingezeichnete System (xyz) entspricht der geneigten Lage (rot bzw. dunkel).*

- (1) **Raumfestes (XYZ)-System:** Die Teilchenkoordinaten, die in dem in Gl. 1.9 aus Abschnitt 1.2 angegebenen molekularen Hamilton-Operator auftreten, sind in Bezug auf ein raumfestes kartesisches Koordinatensystem (XYZ) definiert. Dieses System wird auch als Laborsystem bezeichnet. Allerdings könnte man fordern, daß das raumfeste System ein Inertialsystem ist. Strenggenommen wäre die Bezeichnung Laborsystem dann unzutreffend, weil dieses infolge der Erdrotation nichtinertial ist.
- (2a) **(XYZ)-System, zentriert im Massenschwerpunkt des Moleküls:** Dieses System gehorcht den folgenden Bestimmungsgleichungen

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^n m_{el} X_i + \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} X_{\alpha} &= 0 \\
 \sum_{i=1}^n m_{el} Y_i + \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} Y_{\alpha} &= 0 \\
 \sum_{i=1}^n m_{el} Z_i + \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} Z_{\alpha} &= 0 \quad .
 \end{aligned}
 \tag{1.38}$$

Anschaulich ist es im Schwerpunkt des Moleküls verankert und folgt dessen Translation durch den Raum. Seine Achsen sind parallel zum System (XYZ). Dies ist in Abb. 1.5 dargestellt. Wenn zu einem festen Zeitpunkt  $t$  der Spaltenvektor<sup>5</sup>

$$\mathbf{R}_0^{(XYZ)} = \begin{pmatrix} X_0 \\ Y_0 \\ Z_0 \end{pmatrix} \quad (1.39)$$

den Vektor des Molekülschwerpunkts im System (XYZ) angibt, wird der Zusammenhang zwischen den Systemen (XYZ) und ( $X_\alpha Y_\alpha Z_\alpha$ ) durch folgende Gleichungen vermittelt:

$$X_i = X_i + X_0 \quad Y_i = Y_i + Y_0 \quad Z_i = Z_i + Z_0 \quad (1.40)$$

$$X_\alpha = X_\alpha + X_0 \quad Y_\alpha = Y_\alpha + Y_0 \quad Z_\alpha = Z_\alpha + Z_0 \quad (1.41)$$

Mittels Einsetzens von Gl. 1.40 - Gl. 1.41 und Anwenden der Kettenregel der Differentiation ist es möglich, den Hamilton-Operator Gl. 1.9 der Transformation

$$\{(X_i, Y_i, Z_i)\}, \{(X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha)\} \rightarrow \{(X_i, Y_i, Z_i)\}, \{(X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha)\} \quad (1.42)$$

zu unterwerfen. Verwendet man dabei noch Gl. 1.38, um die Koordinaten des ersten Kerns zu eliminieren, so erhält man einen Hamilton-Operator, der von  $3n$  Elektronenkoordinaten ( $X_i, Y_i, Z_i$ ) mit  $i = 1 \dots n$ , außerdem  $3N - 3$  Kernkoordinaten ( $X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha$ ) mit  $\alpha = 2 \dots N$  und den Koordinaten ( $X_0, Y_0, Z_0$ ) des Molekülschwerpunkts im raumfesten System (XYZ) abhängt. Diese Rechnung ist in Ref. [BJ98] recht ausführlich beschrieben.

Es stellt sich heraus, daß die Translation des Massenschwerpunkts des Moleküls auf diese Weise separierbar ist. Gleichzeitig ergeben sich aber im quantenmechanischen Operator der kinetischen Energie eine Reihe von Kreuztermen [BJ98], so daß das exakte Resultat der Transformation doch komplexer ist als man vielleicht erwartet.

(2b) **( $\xi\eta\zeta$ )-System, zentriert im Massenschwerpunkt der Kerne:** Dieses System ist definiert durch die Gleichungen

$$\sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \xi_\alpha = 0 \quad \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \eta_\alpha = 0 \quad \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \zeta_\alpha = 0 \quad (1.43)$$

Wie das System (XYZ) ist auch ( $\xi\eta\zeta$ ) zum raumfesten Koordinatensystem (XYZ) achsenparallel. Vergleicht man Gl. 1.38 und Gl. 1.43 und zieht das Verhältnis von Kernmassen zu Elektronenmassen in Betracht, kann man folgern, daß die Lage der Systeme (XYZ) und ( $\xi\eta\zeta$ ) im raumfesten System praktisch nur marginal unterschiedlich ist. Eine Ausnahme bilden aber Elektronenstreuprozesse, bei denen die Entfernung des Streuelektrons zum Target sehr groß sein kann. Das System ( $\xi\eta\zeta$ ) ist in Abb. 1.5 nicht eingezeichnet.

<sup>5</sup>In diesem Abschnitt werden Spaltenvektoren oder Spaltenmatrizen mit fetten Buchstaben geschrieben, um sie von originären, darstellungsunabhängigen Vektoren wie  $\vec{R}_0 = X_0\vec{e}_X + Y_0\vec{e}_Y + Z_0\vec{e}_Z$  eindeutig abzugrenzen.

Nach Ref. [BJ98] (S. 185) hat das  $(\xi\eta\zeta)$ -System den Vorteil, daß hier der Operator der kinetischen Energie wie im raumfesten System vollständig in einen nuklearen und einen elektronischen Summanden getrennt ist. Mit anderen Worten: Zwischen Elektron- und Kernkoordinaten liegen keine der in (2a) erwähnten Kreuzterme vor. Will man die Born-Oppenheimer-Näherung nach der Koordinatentransformation durchführen, so scheint das  $(\xi\eta\zeta)$ -System sich also anzubieten. Am Ende erweist sich das aber als Pyrrhus-Sieg. Beim Übergang zu dem als nächstes unter (3) zu besprechenden mitrotierenden Koordinatensystem wird diese kinetische Entkopplung von Elektronen und Kernen nämlich wieder aufgehoben (vgl. Ref. [BJ98], S. 206). Physikalisch gesehen, sind dafür Coriolis-Kräfte verantwortlich, die auf die Elektronen im mitrotierenden System wirken. ([BJ98], S. 206)

In dem Buch von Wilson (Ref. [WDC55]) wird zur Definition des Systems  $(XYZ)$  anstatt der Gl. 1.38 in (2a) eine Formulierung bevorzugt, die Atome anstatt Kerne und Elektronen als Bausteine des Moleküls voraussetzt. Damit lassen sich die erwähnten Schwierigkeiten der Elektron-Kern-Kopplung sozusagen *per definitionem* ausräumen, weil das System durch Atome und nicht durch Kerne und Elektronen repräsentiert wird. Allerdings bleibt die Frage, ob dies nicht auf Kosten der Exaktheit erfolgt. Letztlich soll ja nicht die Bewegung der Atome des Moleküls als Ganzes, sondern die Kernbewegung separiert werden. Dafür dürfte das  $(\xi\eta\zeta)$ -System geeigneter sein.<sup>6</sup>

- (3)  **$(xyz)$ -System, zentriert im Massenschwerpunkt und im Raum rotierend:** Dieses nichtinertiale System folgt der Rotation des Moleküls bzw. der Kerne und soll deren Separation dienen. Wie oben im Falle von (2a) und (2b) kann auch hier wieder unterschieden werden, ob der Schwerpunkt des Moleküls oder der Kerne als Koordinatenursprung gewählt wird. In der Literatur werden beide Möglichkeiten übrigens mitunter als  $(xyz)$ -System bezeichnet (vgl. [WDC55, BJ98]). Hier wird in erster Linie auf das im Schwerpunkt der Kerne mitrotierende System eingegangen. Für die andere Möglichkeit gelangt man aber meist zu äquivalenten Aussagen, wenn man in den Formeln die Kernmasse durch die Atommasse ersetzt.

Die ersten Bestimmungsgleichungen des Systems  $(xyz)$  sind durch die Schwerpunktsbedingung analog Gl. 1.43 bzw. Gl. 1.38 gegeben:

$$\sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} x_{\alpha} = 0 \quad \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} y_{\alpha} = 0 \quad \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} z_{\alpha} = 0 \quad . \quad (1.44)$$

Hätte das Molekül keine inneren Freiheitsgrade und wäre völlig starr, so könnte man als Koordinatenachsen für das System  $(xyz)$  einfach die Hauptträgheitsachsen<sup>7</sup> wählen. Weil die Atome bzw. die Kerne des Moleküls jedoch stets Schwingungsbewegungen ausführen, muß auf eine andere Wahl zurückgegriffen werden. Falls die Schwingungen von kleiner Amplitude sind, leisten die sogenannten Eckart-Bedingungen eine optimale Separation von Rotation und Vibration. [WDC55, BJ98] Sie sind dann gleichzeitig Bestimmungsgleichungen für das System  $(xyz)$ . Sie lauten (hier für die Kerne und nicht für Atome):

---

<sup>6</sup>Die neuere Literatur scheint eher Kerne und Elektronen als Konstituenten vorzuziehen. [BJ98]

<sup>7</sup>Eine Definition findet sich in Ref. [Jel87].

$$\begin{aligned}
 \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} (x_{\alpha}^e \Delta y_{\alpha} - y_{\alpha}^e \Delta x_{\alpha}) &= 0 \\
 \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} (y_{\alpha}^e \Delta z_{\alpha} - z_{\alpha}^e \Delta y_{\alpha}) &= 0 \\
 \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} (z_{\alpha}^e \Delta x_{\alpha} - x_{\alpha}^e \Delta z_{\alpha}) &= 0
 \end{aligned} \tag{1.45}$$

Dabei bezeichnen  $(x_{\alpha}^e, y_{\alpha}^e, z_{\alpha}^e)$  die Gleichgewichtslagen der Kerne im System  $(xyz)$ . Die  $(\Delta x_{\alpha}, \Delta y_{\alpha}, \Delta z_{\alpha}) = (x_{\alpha} - x_{\alpha}^e, y_{\alpha} - y_{\alpha}^e, z_{\alpha} - z_{\alpha}^e)$  sind momentane Auslenkungen aus der Ruhelage. Als Vektorgleichung geschrieben lautet Gl. 1.45:

$$\sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} (\vec{r}_{\alpha}^e \times (\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\alpha}^e)) = \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} (\vec{r}_{\alpha}^e \times \vec{r}_{\alpha}) = 0 \quad . \tag{1.46}$$

Differenziert man Gl. 1.46 nach der Zeit, so ergibt sich die Vektorgleichung [WDC55]:

$$\sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} (\vec{r}_{\alpha}^e \times \vec{v}_{\alpha}) = 0 \quad . \tag{1.47}$$

Die rechte Seite von Gl. 1.47 unterscheidet sich von der üblichen Definition eines Drehimpulses nur dadurch, daß anstatt der instantanen Positionen  $\vec{r}_{\alpha}$  der Kerne die Gleichgewichtslagen  $\vec{r}_{\alpha}^e$  stehen. Diese Substitution dürfte jedoch vertretbar sein, wenn die Auslenkungen in den internen Freiheitsgraden stets klein sind. Dann folgt aus den Eckart-Bedingungen also, daß der Drehimpuls der Kerne im System  $(xyz)$  ebenfalls oder im gleichen Sinne klein ist. Die zunächst klassische Formulierung in Gl. 1.47 kann ohne weiteres auf die Quantenmechanik ausgedehnt werden, wenn man zu Impulsen  $\vec{p}_{\alpha} = M_{\alpha} \vec{v}_{\alpha}$  übergeht und dann das Korrespondenzprinzip benutzt.

Die Orientierung des Systems  $(xyz)$  relativ zum System  $(XYZ)$  bzw.  $(\xi\eta\zeta)$  kann durch drei Eulerwinkel  $(\theta, \phi, \chi)$  spezifiziert werden. Näheres dazu findet sich in der Literatur (beispielsweise [WDC55, BJ98]). Eine orthogonale Transformationsmatrix  $\mathbf{O}$ , welche von den drei Eulerschen Winkeln abhängt, vermittelt den Übergang vom raumfesten System  $(XYZ)$  in das rotierende System  $(xyz)$  gemäß [Jel87]:

$$\mathbf{r}_{\alpha}^{(xyz)} = \mathbf{O}(\theta, \phi, \chi) \cdot \left( \mathbf{R}_{\alpha}^{(XYZ)} - \mathbf{R}_0^{(XYZ)} \right) \quad . \tag{1.48}$$

Dabei enthalten die Spaltenvektoren  $\mathbf{R}_{\alpha}^{(XYZ)}$  bzw.  $\mathbf{r}_{\alpha}^{(xyz)}$  die — in klassischer Denkweise momentanen — Koordinaten des Teilchen  $\alpha$  im System  $(XYZ)$  bzw.  $(xyz)$ .

Die drei Eulerwinkel repräsentieren die Rotationsfreiheitsgrade. Wie oben im Fall der Schwerpunktskoordinaten  $(X_0, Y_0, Z_0)$  können durch die Eulerwinkel drei weitere Kernfreiheitsgrade eliminiert werden. Insgesamt verbleiben auf diese Weise für ein nicht-lineares System also  $3N - 6$  innere Freiheitsgrade.

Weisen interne Freiheitsgrade Amplituden von der Größenordnung einer Bindungslänge auf, so sind die Eckart-Bedingungen Gl. 1.45 ohne weiteres nicht mehr anwendbar. Beispiele

sind Torsionen von Methylgruppen oder die Ammoniak-Inversion. Jedoch kann das Problem dann behandelt werden, wenn man die (Torsions-)Koordinaten getrennt von den anderen internen Freiheitsgraden behandelt und den Eckartbedingungen je eine sogenannte Sayvetz-Bedingung pro Torsionskoordinate hinzufügt.[BJ98]

In diesem Zusammenhang ist auch bemerkenswert, daß die Definition des Begriffs „starr“ in der Molekülphysik von dem der klassischen Mechanik verschieden ist. Nach Bunker und Jensen sind starre Moleküle dadurch gekennzeichnet, daß kein beobachtbares Tunneln auf der Potentialhyperfläche der Kerne auftritt.[BJ98] Von Null verschiedene Schwingungsamplituden und das Auftreten von Zentrifugaleffekten werden von dieser Definition jedoch keineswegs ausgeschlossen. Die oben erwähnten großen Amplituden in inneren Freiheitsgraden werden häufig durch Tunnelprozesse erst ermöglicht, womit die Motivation dieser Definition der (relativen) Starrheit von Molekülen verständlich wird.

- (4) **Interne Koordinaten  $\{\mathfrak{S}_i\}$ :** Eine Alternative zu kartesischen Koordinaten stellen interne Koordinaten dar.<sup>8</sup> Sie erlauben, von vornherein die Beschreibung auf die  $(3N - 6)$  internen Freiheitsgrade eines nichtlinearen Moleküls zu beschränken (für lineare Systeme entsprechend  $(3N - 5)$ ). Für das in Abb. 1.5 gezeigte dreiatomige Molekül wäre es beispielsweise möglich und naheliegend, als interne Koordinaten für die drei internen Bewegungen die beiden Bindungslängen und den Bindungswinkel zu wählen. Bei Systemen mit vier und mehr Atomen können auch Diederwinkel oder *Out-of-Plane*-Winkel verwendet werden.

Motiviert wird die Verwendung interner Koordinaten dadurch, daß das Potential, in dem sich die Kerne bewegen, nur von der relativen Lage der Kerne zueinander abhängt. Von der Position und Orientierung des Moleküls als Ganzes im Raum ist es hingegen unbeeinflusst. Insofern sollten interne Koordinaten gut geeignet sein, eine physikalisch sinnvolle und prägnante Formulierung der potentiellen Energie zu liefern. Für die kinetische Energie ist das allerdings ganz und gar nicht der Fall. Der kompakten Form der kinetischen Energie in kartesischen Koordinaten steht statt dessen ein recht komplexer Ausdruck in den internen Koordinaten gegenüber. Interne Koordinaten sind nämlich im allgemeinen krummlinige Koordinaten; und in solchen können Kopplungen der einzelnen Freiheitsgrade auch über die kinetische Energie vermittelt werden.[WDC55]

### 1.4.2 Die Eckart-Bedingungen und die Orientierung des körperfesten Koordinatensystems

Wie bereits in Abschn. 1.4.1 erwähnt, erlauben die Eckart-Bedingungen in Gl. 1.45, die Achsen des körperfesten  $(xyz)$ -Systems so festzulegen, daß eine maximale Separation von Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden erreicht wird. Ein in der Praxis auftretendes Problem besteht darin, die Orientierung der Achsen des körperfesten  $(xyz)$ -Systems im Bezug auf das raumfeste  $(\xi\eta\zeta)$ -System — also die Eulerschen Winkel  $\theta, \phi, \chi$  — festzulegen. Der Versuch einer analytischen Lösung scheidet für den allgemeinen Fall daran, daß sich simultane, transzendente Gleichungen für  $\theta, \phi$  und  $\chi$  ergeben.[BJ98] Man greift daher auf Näherungsmethoden zurück. Hier werden dazu zwei von Pickett beschriebene Verfahren vorgestellt.[PS70] Mit ihnen läßt sich die Transformation mit numerischen Methoden der

---

<sup>8</sup>In einem allgemeineren Kontext werden derartige Koordinaten in der klassischen Mechanik auch als generalisierte Koordinaten bezeichnet.[Jel87]

linearen Algebra finden, ohne explizit auf die Eulerwinkel Bezug zu nehmen. Daneben wird hier auch die physikalische Bedeutung der Eckart-Bedingungen genauer analysiert.

Die Aufgabe besteht darin, bei einer im  $(xyz)$ -System vorgegebenen Gleichgewichtsgeometrie  $\{\mathbf{r}_\alpha^e\}$  für eine beliebige, im System  $(\xi\eta\zeta)$  spezifizierte Geometrie  $\{\mathbf{R}_\alpha = (\xi_\alpha, \eta_\alpha, \zeta_\alpha)\}$  die Transformationsmatrix  $\mathbf{O}(\theta, \phi, \chi)$  zu finden, so daß die nach Gl. 1.48 resultierenden  $\{\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{O}(\theta, \phi, \chi)\mathbf{R}_\alpha\}$  die Eckart-Bedingungen Gl. 1.45 erfüllen. Äquivalent und praxisnäher ist die folgende, allgemeinere Formulierung: Für eine beliebige Geometrie  $\{\tilde{\mathbf{R}}_\alpha\}$ , welche bezüglich eines Schwerpunktsystems mit diesmal beliebiger Achsenorientierung gegeben ist, ist eine orthogonale Transformationsmatrix  $\mathbf{T}^T$  gesucht, so daß die  $\{\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{T}^T \tilde{\mathbf{R}}_\alpha\}$  zusammen mit den gegebenen  $\{\mathbf{r}_\alpha^e\}$  die Eckart-Bedingungen erfüllen.<sup>9</sup>

Zu diesem Zweck wird eine  $(3 \times 3)$ -Matrix  $\tilde{\mathbf{A}}$  wie folgt definiert:[PS70]

$$\tilde{\mathbf{A}} = \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \mathbf{r}_\alpha^e \tilde{\mathbf{R}}_\alpha^T = \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \begin{pmatrix} x_\alpha^e \tilde{X}_\alpha & x_\alpha^e \tilde{Y}_\alpha & x_\alpha^e \tilde{Z}_\alpha \\ y_\alpha^e \tilde{X}_\alpha & y_\alpha^e \tilde{Y}_\alpha & y_\alpha^e \tilde{Z}_\alpha \\ z_\alpha^e \tilde{X}_\alpha & z_\alpha^e \tilde{Y}_\alpha & z_\alpha^e \tilde{Z}_\alpha \end{pmatrix} . \quad (1.49)$$

Stellt man nun in Analogie zu Gl. 1.49 eine Matrix  $\mathbf{A}$  mit den Transformierten  $\{\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{T}^T \tilde{\mathbf{R}}_\alpha\}$  anstatt der Vektoren  $\{\tilde{\mathbf{R}}_\alpha\}$  auf, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \mathbf{r}_\alpha^e \mathbf{r}_\alpha^T = \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \mathbf{r}_\alpha^e \tilde{\mathbf{R}}_\alpha^T \mathbf{T} = \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{T} \\ &= \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \begin{pmatrix} x_\alpha^e x_\alpha & x_\alpha^e y_\alpha & x_\alpha^e z_\alpha \\ y_\alpha^e x_\alpha & y_\alpha^e y_\alpha & y_\alpha^e z_\alpha \\ z_\alpha^e x_\alpha & z_\alpha^e y_\alpha & z_\alpha^e z_\alpha \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (1.50)$$

Die  $\{\mathbf{r}_\alpha\}$  erfüllen nun die Eckart-Bedingungen Gl. 1.45, wenn  $\mathbf{A} = \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{T}$  symmetrisch ist:

$$\tilde{\mathbf{A}} \mathbf{T} = \mathbf{A} \quad \text{mit} \quad \mathbf{A} = \mathbf{A}^T \quad (1.51)$$

Durch Multiplizieren mit der Transponierten auf beiden Seiten ergibt sich:

$$\tilde{\mathbf{A}} \mathbf{T} (\tilde{\mathbf{A}} \mathbf{T})^T = \tilde{\mathbf{A}} \tilde{\mathbf{A}}^T = \mathbf{A}^2 \quad (1.52)$$

Nun wird die Matrix  $\mathbf{A}^2$  mittels einer Orthogonalmatrix  $\mathbf{U}$  auf die Form einer Diagonalmatrix  $\mathbf{D}$  gebracht:

$$\mathbf{U}^T \tilde{\mathbf{A}} \tilde{\mathbf{A}}^T \mathbf{U} = \mathbf{U}^T \mathbf{A}^2 \mathbf{U} = \mathbf{D} . \quad (1.53)$$

Offenbar gilt dann:

$$\mathbf{A} = \mathbf{U} \mathbf{D}^{1/2} \mathbf{U}^T \quad \text{und} \quad \mathbf{A} = \left( \tilde{\mathbf{A}} \tilde{\mathbf{A}}^T \right)^{1/2} . \quad (1.54)$$

Der Übergang von Gl. 1.53 auf Gl. 1.54 birgt allerdings das Problem, daß die Matrizen  $\mathbf{D}^{1/2}$  oder  $(\tilde{\mathbf{A}} \tilde{\mathbf{A}}^T)^{1/2}$  *a priori* nur bis auf Vorzeichen festliegen. So können in der Diagonalmatrix  $\mathbf{D}^{1/2}$  drei Vorzeichen frei gewählt werden, was auf acht mögliche Matrizen  $\mathbf{A}$  führt.

<sup>9</sup>Die Verwendung als Transponierte  $\mathbf{T}^T$  ist lediglich für die untenstehende Formulierung nützlich.

Von diesen entsprechen immerhin vier den echten Rotationen ( $|\mathbf{A}| = 1$ ), aus denen die gewünschte nach geeigneten Kriterien ausgewählt werden muß.[PS70] Beispielsweise kann in der Praxis diejenige gewählt werden, welche der geringsten Drehung entspricht.

Wenn die Matrix  $\tilde{\mathbf{A}}$  invertierbar ist, findet man die gesuchte Matrix  $\mathbf{T}$  nun, indem man in Gl. 1.51 mit  $\tilde{\mathbf{A}}^{-1}$  multipliziert und für  $\mathbf{A}$  eine der Formen aus Gl. 1.54 einsetzt. So ergibt sich beispielsweise die folgende Darstellung:[Luc73]

$$\boxed{\mathbf{T} = \tilde{\mathbf{A}}^{-1} \left( \tilde{\mathbf{A}} \tilde{\mathbf{A}}^T \right)^{1/2}} . \quad (1.55)$$

Ausgesprochen nachteilig an dieser Formulierung ist, daß die Matrix  $\tilde{\mathbf{A}}$  wegen  $|\tilde{\mathbf{A}}| = 0$  eben nicht invertierbar ist, wenn beispielsweise eine der beteiligten Geometrien  $\{\mathbf{r}_\alpha^e\}$  oder  $\{\tilde{\mathbf{R}}_\alpha\}$  planar ist.[PS70, Luc73]

Die zweite, alternative Methode geht von der folgenden Transformation der Matrix  $\tilde{\mathbf{A}}$  mit den Orthogonalmatrizen  $\mathbf{U}$  und  $\mathbf{V}$  aus:[PS70]

$$\mathbf{U}^T \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{V} = (\mathbf{D})^{1/2} . \quad (1.56)$$

Dabei ist  $\mathbf{D}^{1/2}$  wiederum eine Diagonalmatrix. Die Matrizen  $\mathbf{D}$  und  $\mathbf{U}$  müssen identisch mit denjenigen des ersten Verfahrens aus Gl. 1.53 sein:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^{1/2} \left( \mathbf{D}^{1/2} \right)^T = \mathbf{U}^T \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{V} \left( \mathbf{U}^T \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{V} \right)^{1/2} = \mathbf{U}^T \tilde{\mathbf{A}} \tilde{\mathbf{A}}^T \mathbf{U} . \quad (1.57)$$

Existiert die Zerlegung Gl. 1.56, so ergibt sich durch Einsetzen in die linke Gl. 1.54:

$$\mathbf{A} = \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{V} \mathbf{U}^T . \quad (1.58)$$

Vergleich mit Gl. 1.51 ergibt dann:

$$\boxed{\mathbf{T} = \mathbf{V} \mathbf{U}^T} . \quad (1.59)$$

Ein praktisch durchführbarer Algorithmus zur Gewinnung der Matrizen  $\mathbf{U}$  und  $\mathbf{V}$  in Gl. 1.56 ist die Singulärwertzerlegung (*singular value decomposition, SVD*).[PTVF99, BSMM01] Diese liefert für eine  $(m \times n)$ -Matrix  $\mathbf{a}$  mit  $m \geq n$  die Darstellung

$$\mathbf{a} = \mathbf{u} \mathbf{w} \mathbf{v}^T . \quad (1.60)$$

Dabei ist  $\mathbf{w}$  eine  $(n \times n)$ -dimensionale Diagonalmatrix.  $\mathbf{u}$  bzw.  $\mathbf{v}$  sind spaltenorthogonale  $(m \times n)$ - bzw.  $(n \times n)$ -Matrizen:

$$\mathbf{u}^T \mathbf{u} = \mathbf{1} \quad \text{und} \quad \mathbf{v}^T \mathbf{v} = \mathbf{1} . \quad (1.61)$$

Die Singulärwertzerlegung ist auch durchführbar, wenn die Matrix  $\mathbf{a}$  singulär ist. In diesem Fall gilt  $w_{kk} = 0$  für einen oder mehrere Werte von  $k$ . Aus Gl. 1.60 und Gl. 1.61 folgt für den Spezialfall quadratischer Matrizen sofort eine Gleichung vom Typ von Gl. 1.56. Das bereits erwähnte Problem mit den Vorzeichen bleibt allerdings bestehen.

Nach dem praktischen Aspekt, wie die Transformationsmatrix oder die Eulerschen Winkel bestimmt werden können, wird nun die zunächst prinzipielle Frage diskutiert, ob die Eckart-Bedingungen das mitrotierende System eindeutig festlegen. Rotationsbewegungen lassen

sich mit dem körperfesten Koordinatensystem besonders einfach beschreiben, wenn dort der Trägheitstensor

$$\mathbf{I}(\{\mathbf{r}_\alpha\}) = \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \begin{pmatrix} y_\alpha^2 + z_\alpha^2 & -x_\alpha y_\alpha & -x_\alpha z_\alpha \\ -y_\alpha x_\alpha & x_\alpha^2 + z_\alpha^2 & -y_\alpha z_\alpha \\ -z_\alpha x_\alpha & -z_\alpha y_\alpha & x_\alpha^2 + y_\alpha^2 \end{pmatrix} \quad (1.62)$$

Diagonalgestalt besitzt.[BJ98] Definiert man das mitrotierende System über die Eckart-Bedingungen, kann man im allgemeinen aber lediglich verlangen, daß der Trägheitstensor für eine spezielle Geometrie, beispielsweise  $\mathbf{I}^e = \mathbf{I}(\{\mathbf{r}_\alpha^e\})$  für die Gleichgewichtsgeometrie, diagonal ist.<sup>10</sup> Wie für jede andere Achsenorientierung des körperfesten Systems sind die Eckart-Bedingungen dabei für die Gleichgewichtsgeometrie trivial erfüllt.<sup>11</sup>

Zwingend ist diese Orientierung allerdings nicht: Sind für eine Geometrie  $\{\mathbf{R}_\alpha\}$  die Eckart-Bedingungen im System  $(xyz)$  erfüllt, bezüglich dessen die Gleichgewichtsgeometrie durch die Vektoren  $\{\mathbf{r}_\alpha^e\}$  gegeben ist, so gelten sie auch für jedes System  $(x'y'z')$ , bezüglich dessen die Gleichgewichtsgeometrie  $\{\mathbf{r}'_\alpha = \mathbf{C}\mathbf{r}_\alpha^e\}$  lautet, wobei die orthogonale  $(3 \times 3)$ -Matrix  $\mathbf{C}$  eine Drehung repräsentiert. Lautet die Transformation vom  $(\xi\eta\zeta)$ -System in das  $(xyz)$ -System  $\{\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{O}(\theta, \phi, \chi)\mathbf{R}_\alpha\}$ , so ist die entsprechende Transformation in das  $(x'y'z')$ -System durch  $\{\mathbf{r}'_\alpha = \mathbf{C}\mathbf{O}(\theta, \phi, \chi)\mathbf{R}_\alpha\}$  gegeben. Die Matrix  $\mathbf{C}$  soll dabei konstant und insbesondere von den  $\{\mathbf{R}_\alpha\}$  unabhängig sein.<sup>12</sup>

Um das zu zeigen, wird in Analogie zu Gl. 1.50 die Matrix  $\mathbf{A}'$  definiert:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' &= \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \mathbf{r}'_\alpha \mathbf{r}'_\alpha{}^T \\ &= \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \begin{pmatrix} x'_\alpha & x'_\alpha & x'_\alpha & x'_\alpha & x'_\alpha & x'_\alpha \\ y'_\alpha & x'_\alpha & y'_\alpha & y'_\alpha & y'_\alpha & y'_\alpha \\ z'_\alpha & x'_\alpha & z'_\alpha & y'_\alpha & z'_\alpha & z'_\alpha \end{pmatrix} = \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{T} \quad . \end{aligned} \quad (1.63)$$

Dann gilt:

$$\mathbf{A}' = \mathbf{C} \mathbf{r}_\alpha^e \mathbf{r}_\alpha^e{}^T \mathbf{C}^T = \mathbf{C} \mathbf{A} \mathbf{C}^T \quad (1.64)$$

Ist nun  $\mathbf{A}$  symmetrisch, so trifft dies wegen

$$\mathbf{A}'{}^T = (\mathbf{C} \mathbf{A} \mathbf{C}^T)^T = \mathbf{C} \mathbf{A}^T \mathbf{C}^T = \mathbf{C} \mathbf{A} \mathbf{C}^T = \mathbf{A}' \quad (1.65)$$

auch auf die Matrix  $\mathbf{A}'$  zu. Die Eckart-Bedingungen sind dann also auch im System  $(x'y'z')$  erfüllt. In leicht veränderter Form läßt sich dies auch nachweisen, wenn die Eckart-Bedingungen, welche in Gl. 1.45 als Vektorgleichung gegeben sind, in Matrixform überführt werden. Diese lautet

<sup>10</sup>In der Mechanik starrer Körper wird die Forderung der Diagonalität von  $\mathbf{I}$  häufig dazu verwendet, um das körperfeste System festzulegen. Im Falle von Molekülen, welche aufgrund der inneren Freiheitsgrade nicht-starre Systeme sind, ist das zwar möglich [Pic72], es stellt aber letztlich eine von den Eckart-Bedingungen abweichende Festlegung des rotierenden Systems dar. Über die Diagonalität des (instantanen) Trägheitstensors definierte mitrotierende Systeme torkeln im allgemeinen stärker im raumfesten System als Eckartssysteme, wenn interne Freiheitsgrade ausgeglenkt werden.[BJ98]

<sup>11</sup>Diese Wahl erlaubt zusätzlich, die infinitesimalen Rotationsfreiheitsgrade  $\mathbf{q}_R$  im  $(xyz)$ -System wie in Gl. 1.84 zu definieren.

<sup>12</sup>Die Matrix  $\mathbf{O}(\theta, \phi, \chi)$  hängt hingegen im allgemeinen von den  $\{\mathbf{R}_\alpha\}$  ab. In den vorangegangenen Konstruktionsvorschriften gehen entsprechend die  $\{\tilde{\mathbf{R}}_\alpha\}$  in die  $\tilde{\mathbf{A}}$ -Matrix in Gl. 1.49 ein, welche letztlich die  $\mathbf{T}$ -Matrix festlegt.

$$\mathbf{0} = \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} \square_{\alpha}^e \mathbf{r}_{\alpha} \quad , \quad (1.66)$$

wobei die quadratischen Matrizen  $\square_{\alpha}^e$  folgendermaßen gewählt sind:

$$\square_{\alpha}^e = \begin{pmatrix} 0 & -z_{\alpha}^e & y_{\alpha}^e \\ z_{\alpha}^e & 0 & -x_{\alpha}^e \\ -y_{\alpha}^e & x_{\alpha}^e & 0 \end{pmatrix} . \quad (1.67)$$

Auf diese Weise läßt sich die  $(xyz)$ -Darstellung des Vektorprodukts in Gl. 1.45 als Produkt einer antisymmetrischen Matrix und eines Spaltenvektors schreiben.[Jel87] Die Transformation von Gl. 1.66 mittels der Orthogonalmatrix  $\mathbf{C}$  ergibt dann, daß die Eckart-Bedingungen auch im  $(x'y'z')$ -System gelten:

$$\begin{aligned} \mathbf{0}' &= \mathbf{C}\mathbf{0} = \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} \mathbf{C} \square_{\alpha}^e \mathbf{C}^T \mathbf{C} \mathbf{r}_{\alpha} \\ &= \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} \square_{\alpha}'^e \mathbf{r}'_{\alpha} \quad , \end{aligned} \quad (1.68)$$

Das mitrotierende System läßt sich also mit den Eckart-Bedingungen nur bis auf eine konstante Drehung spezifizieren. Anders gesagt: Soweit nicht explizit die molekularen Rotationszustände benötigt werden, ist es nicht zwingend nötig, daß der Trägheitstensor  $\mathbf{I}^e$  für die Gleichgewichtsgeometrie diagonal ist.

### 1.4.3 Ein genauerer Blick auf das Schwingungsproblem

Wie bereits im letzten Abschnitt erwähnt, können die Schwingungen eines Moleküls durch Normalmoden repräsentiert werden, die näherungsweise entkoppelt sind. Um die Normalmoden zu bestimmen, wird ausgehend vom molekülfesten Koordinatensystem  $(xyz)$  ein weiteres Mal transformiert, was auf die Normalkoordinaten führt. In diesem Abschnitt werden die dazu erforderlichen Schritte skizziert. Am Ende wird die sich auf diese Weise ergebende molekulare Schwingungswellenfunktion vorgestellt, die im Hinblick auf strahlungslose Übergänge von großer Wichtigkeit ist.

Ausgangspunkt ist der Hamilton-Operator der Kernbewegung im  $(xyz)$ -System in atomaren Einheiten:<sup>13</sup>

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + V(\Delta_1, \dots, \Delta_N) \quad (1.69)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} + V(\Delta_1, \dots, \Delta_N) \quad (1.70)$$

Als unabhängige Variable werden hier anstatt der Koordinaten  $x_1, y_1, z_1, \dots$  die Abweichungen von der Gleichgewichtslage  $\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \dots$  verwendet, so daß für den Nabla-Operator entsprechend gilt:

---

<sup>13</sup>Die in Abschnitt 1.4.1 angesprochenen Kreuzterme werden vernachlässigt.

$$\nabla_{\alpha} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial(\Delta x_{\alpha})} \\ \frac{\partial}{\partial(\Delta y_{\alpha})} \\ \frac{\partial}{\partial(\Delta z_{\alpha})} \end{pmatrix} . \quad (1.71)$$

Nachfolgend erweist sich diese Schreibweise jedoch als unpraktisch. Statt dessen werden die  $3N$  kartesischen Auslenkungen  $\Delta x_1$  bis  $\Delta z_N$  fortlaufend durchnummeriert und in dem  $3N$ -dimensionalen Spaltenvektor  $\mathbf{\Delta}$  zusammengefasst. Entsprechend werden mit  $\hat{\mathbf{p}}$  der  $3N$ -dimensionale Vektoroperator des Impulses und mit  $\nabla$  der  $3N$ -dimensionale Nabla-Operator bezeichnet.

Zunächst wird nun für das Potential  $V$  die harmonische Näherung eingeführt. Dazu wird  $V$  um die Gleichgewichtslage in eine Taylor-Reihe entwickelt:

$$V - V^e = \sum_{\kappa=1}^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial \Delta_{\kappa}} \right)_{\mathbf{\Delta}=0} \Delta_{\kappa} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa,\lambda=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \Delta_{\kappa} \partial \Delta_{\lambda}} \right)_{\mathbf{\Delta}=0} \Delta_{\kappa} \Delta_{\lambda} + \dots \quad (1.72)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\kappa,\lambda=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \Delta_{\kappa} \partial \Delta_{\lambda}} \right)_{\mathbf{\Delta}=0} \Delta_{\kappa} \Delta_{\lambda} + \dots \quad (1.73)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\kappa,\lambda=1}^{3N} \Phi_{\kappa\lambda} \Delta_{\kappa} \Delta_{\lambda} + \dots \quad (1.74)$$

Die ersten Ableitungen  $(\partial V / \partial \Delta_{\kappa})_{\mathbf{\Delta}=0}$  verschwinden, weil  $V$  um sein Minimum  $V^e$  entwickelt wird. Das harmonische Potential  $V_{harm}$  ergibt sich, wenn kubische und höhere Terme in der Taylor-Reihe vernachlässigt werden. In Matrixschreibweise:

$$V_{harm} = \frac{1}{2} \mathbf{\Delta}^T \mathbf{\Phi} \mathbf{\Delta} . \quad (1.75)$$

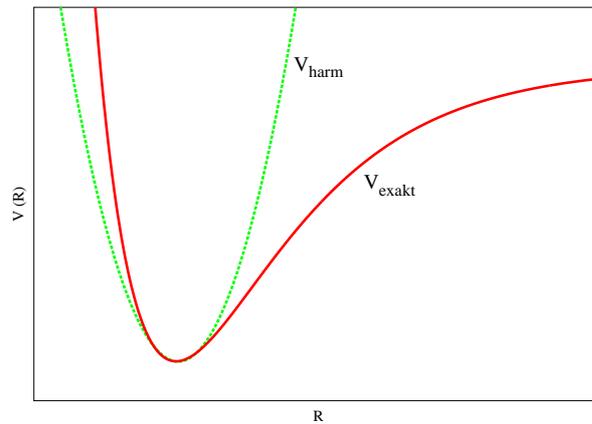


Abbildung 1.6: Die harmonische Näherung  $V_{harm}$  zur exakten Potentialkurve  $V_{exakt}$  eines zweiatomigen Moleküls. ( $V_{exakt}$  wird hier durch ein Morsepotential dargestellt, welches realen molekularen Potentialkurven sehr nahe kommt.)

Wie in Abb. 1.6 am Beispiel dargestellt, liefert die harmonische Näherung im allgemeinen in der Nähe der Gleichgewichtslage eine brauchbare Beschreibung, weicht aber mit größer werdender Auslenkung doch beträchtlich ab.

Die Matrix  $\Phi$  wird als Hesse-Matrix des Potentials bezeichnet. Nun wird das exakte Potential  $V$  in Gl. 1.70 durch das harmonische Potential ersetzt. Geht man zu der Schreibweise mit den Spaltenmatrizen über, so ergibt sich:

$$\hat{\mathcal{H}}'_{harm} = -\frac{1}{2} \nabla^T \mathbf{M}^{-1} \nabla + \Delta^T \Phi \Delta \quad . \quad (1.76)$$

$\Delta^T$  bezeichnet hier die Zeilenmatrix, die sich aus  $\Delta$  durch Transponieren ergibt.  $\mathbf{M}^{-1}$  ist die Inverse einer  $(3N \times 3N)$ -Diagonalmatrix der Kernmassen mit den Elementen  $M_{11} = M_{22} = M_{33} = M_{\alpha=1}, M_{44} = M_{55} = M_{66} = M_{\alpha=2}, \dots$ . Im nächsten Schritt werden die kartesischen Auslenkungen  $\Delta_\kappa$  durch massegewichtete kartesische Auslenkungen  $\underline{\Delta}_\kappa = \sqrt{M_\kappa} \Delta_\kappa$  ersetzt.  $M_\kappa$  ist dabei die Masse des Kerns, dem  $\Delta_\kappa$  zugeordnet ist. Der  $3N$ -dimensionale Spaltenvektor der massegewichteten Verschiebungen wird als  $\underline{\Delta}$  geschrieben. Der Unterstrich dient nachfolgend zur Kennzeichnung aller Größen, die sich auf massegewichtete Koordinaten beziehen. Der Hamilton-Operator lautet in den massegewichteten Koordinaten:

$$\hat{\mathcal{H}}'_{harm} = -\frac{1}{2} \underline{\nabla}^T \underline{\nabla} + \underline{\Delta}^T \underline{\Phi} \underline{\Delta} \quad (1.77)$$

Zwischen den Elementen der Hesse-Matrizen  $\Phi$  und  $\underline{\Phi}$  besteht der folgende Zusammenhang:

$$\underline{\Phi}_{\kappa\lambda} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \Delta_\kappa \partial \Delta_\lambda} \right)_{\underline{\Delta}=0} = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_\lambda}} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \Delta_\kappa \partial \Delta_\lambda} \right)_{\underline{\Delta}=0} = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_\lambda}} \Phi_{\kappa\lambda} \quad (1.78)$$

Wie in Gl. 1.77 offenbar wird, gewinnt die kinetische Energie in massegewichteten Koordinaten eine besonders einfache Form. Diese hat außerdem die angenehme Eigenschaft, unter orthogonalen Transformationen invariant zu sein. Eine Drehung der Achsen im  $3N$ -dimensionalen Raum der  $\underline{\Delta}_\kappa$  ändert also die Struktur des Ausdrucks nicht.<sup>14</sup> Nun führt man eine solche orthogonale Transformation der Gestalt

$$\underline{\Delta} = \boldsymbol{\ell} \mathbf{q} \quad \text{mit} \quad \boldsymbol{\ell}^T \boldsymbol{\ell} = \mathbf{E} \quad (\text{mit } \mathbf{E} = \text{Einheitsmatrix}) \quad (1.79)$$

mit dem Ziel durch, die massegewichtete Hessematrix  $\underline{\Phi}$  auf Diagonalform zu bringen. Setzt man die rechte Seite von Gl. 1.79 in Gl. 1.77 ein, so folgt:

$$\hat{\mathcal{H}}'_{harm} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{q}}^T \nabla_{\mathbf{q}} + \mathbf{q}^T \boldsymbol{\Lambda}' \mathbf{q} \quad \text{mit} \quad \boldsymbol{\Lambda}' = \boldsymbol{\ell}^T \underline{\Phi} \boldsymbol{\ell} = \boldsymbol{\ell}^{-1} \underline{\Phi} \boldsymbol{\ell} \quad . \quad (1.80)$$

Wenn die Matrix  $\boldsymbol{\Lambda}'$  eine Diagonalmatrix ist, kann man den Hamilton-Operator aus Gl. 1.80 auch schreiben als:

$$\hat{\mathcal{H}}'_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa=1}^{3N} (\hat{p}_{q_\kappa}^2 + q_\kappa^2 \Lambda'_{\kappa\kappa}) \quad . \quad (1.81)$$

Wie bereits in Abschnitt 1.4.1 erwähnt, entfallen von den insgesamt  $3N$  Freiheitsgraden eines nicht-linearen Moleküls sechs Freiheitsgrade auf die Translation und Rotation. Dies

---

<sup>14</sup>Insbesondere bleibt die kinetische Energie stets diagonal. Es treten keine gemischten Ableitungen auf.

schlägt sich hier darin nieder, daß sechs Eigenwerte der Matrix  $\mathbf{\Lambda}'$  gleich Null sind. Begründen läßt sich letzteres dadurch, daß das Potential  $V$  gegenüber Translationen und Rotationen des Gesamtsystems invariant sein muß. Anders gesagt: Verschiebt oder dreht man das Molekül als Ganzes, so wirken keine rückstellenden Kräfte.

Die Struktur der Transformationsmatrix  $\ell$  aus Gl. 1.79 wird transparenter, wenn der Spaltenvektor  $\mathbf{q}$  in einen vibratorischen ( $\mathbf{q}_V$ ), einen rotatorischen ( $\mathbf{q}_R$ ) und einen translatorischen ( $\mathbf{q}_T$ ) Anteil zergliedert wird. Dann läßt sich auch die  $\ell$ -Matrix entsprechend in Blöcke teilen:

$$\underline{\Delta} = \begin{pmatrix} \ell_V & \ell_R & \ell_T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{q}_V \\ \mathbf{q}_R \\ \mathbf{q}_T \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{pmatrix} \mathbf{q}_V \\ \mathbf{q}_R \\ \mathbf{q}_T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ell_V^T \\ \ell_R^T \\ \ell_T^T \end{pmatrix} \underline{\Delta} \quad . \quad (1.82)$$

Die Schwerpunkts- und Eckart-Bedingungen Gl. 1.44 und Gl. 1.45 implizieren, daß die Rotations- und Translationsfreiheitsgrade im mitbewegten  $(xyz)$ -Koordinatensystem verschwinden:  $\mathbf{q}_R = \mathbf{0}$  und  $\mathbf{q}_T = \mathbf{0}$ . Diese sind nämlich genau diejenigen sechs (im Falle eines nichtlinearen Systems) bezüglich des  $(xyz)$ -Systems definierten Koordinaten, welche durch die Einführung der Schwerpunktskoordinaten  $X_0, Y_0, Z_0$  und der Eulerwinkel  $\theta, \phi, \chi$  eliminiert werden. Die folgenden Definitionen werden dieser Forderung gerecht:

$$\mathbf{q}_T = \left( \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} \right)^{-1/2} \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha}^{1/2} \underline{\Delta}_{\alpha} \quad (1.83)$$

$$\mathbf{q}_R = (\mathbf{I}^e)^{-1/2} \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha}^{1/2} \square_{\alpha}^e \cdot \underline{\Delta}_{\alpha} \quad . \quad (1.84)$$

Dabei sind die  $\square_{\alpha}^e$  die antisymmetrischen Matrizen aus Gl. 1.67.  $\mathbf{I}^e$  ist der Trägheitstensor in der Gleichgewichtsgeometrie (vgl. Abschn. 1.4.2, Gl. 1.62). Aus diesen Definitionen der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade lassen sich die entsprechenden Zeilen der Matrizen  $\ell_T^T$  und  $\ell_R^T$  direkt ablesen. Die so festgelegten Spalten der  $\ell$ -Matrix sind untereinander spaltenorthogonal ( $\sum_{\kappa=1}^{3N} \ell_{\kappa\mu} \ell_{\kappa\nu} = \delta_{\mu\nu}$ ). Für die  $\mathbf{q}_R$  läßt sich das verifizieren, wenn dasjenige Eckart-System gewählt wird, in dem  $\mathbf{I}^e$  Diagonalgestalt annimmt.<sup>15</sup> Die  $\mathbf{q}_R$  stimmen allerdings nur im Limes infinitesimal kleiner  $\underline{\Delta}_{\alpha}$  mit dann ebenfalls infinitesimalen Rotationen um die  $(xyz)$ -Achsen überein.

Nachfolgend werden die 6 Freiheitsgrade der Translation und Rotation eliminiert, was auf den folgenden (ungestrichenen) Hamilton-Operator der Molekülvibration in harmonischer Näherung führt:

$$\hat{\mathcal{H}}_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa=1}^{3N-6} (\hat{p}_{q_{\kappa}}^2 + q_{\kappa}^2 \Lambda_{\kappa\kappa}) \quad (1.85)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\kappa=1}^{3N-6} (\hat{p}_{q_{\kappa}}^2 + q_{\kappa}^2 \lambda_{\kappa}) \quad . \quad (1.86)$$

<sup>15</sup>Für ein lineares Molekül verschwindet eines der Hauptträgheitsmomente, so daß die Inverse von  $\mathbf{I}$  nicht definiert ist. In diesem Fall entsprechen nur zwei Freiheitsgrade der Rotation und Gl. 1.84 muß entsprechend modifiziert werden.

In der letzten Zeile werden lediglich die Diagonalelemente der Matrix  $\mathbf{\Lambda}$  als  $\lambda_\kappa$  abgekürzt. In Gl. 1.69 war der Hamilton-Operator ursprünglich in Abhängigkeit von  $3N$  Freiheitsgraden formuliert worden, welche über das Potential  $V$  miteinander gekoppelt sind. Die Hamilton-Operatoren in Gl. 1.81 und Gl. 1.86 enthalten hingegen keine Kopplungen mehr, sondern bestehen lediglich aus Summen von Termen der einzelnen Freiheitsgrade, welche sich gemäß

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{harm}}^{(l)} = \sum_{\kappa} \hat{h}_{\kappa} \quad (1.87)$$

schreiben lassen. In der harmonischen Näherung ist das multidimensionale, gekoppelte Problem auf die ungekoppelte Bewegung einzelner Schwingungsfreiheitsgrade, die Normalmoden, zurückgeführt. Die Schrödinger-Gleichung ist damit vollständig separierbar in insgesamt  $(3N - 6)$  Schrödinger-Gleichungen für eindimensionale harmonische Oszillatoren. Die eindimensionalen Schrödinger-Gleichungen für die Normalmoden lauten (mit  $\kappa = 1, \dots, (3N - 6)$ ):

$$\hat{h}_{\kappa} \chi_{v_{\kappa}}(q_{\kappa}) = E_{v_{\kappa}} \chi_{v_{\kappa}}(q_{\kappa}) \quad \text{mit} \quad \hat{h}_{\kappa} = \frac{1}{2} (\hat{p}_{q_{\kappa}}^2 + q_{\kappa}^2 \lambda_{\kappa}) \quad (1.88)$$

Mit den Abkürzungen

$$\omega_{\kappa} = \sqrt{\lambda_{\kappa}} \quad \gamma_{\kappa} = \omega_{\kappa} \quad N_{v_{\kappa}} = \frac{\omega_{\kappa}^{1/4}}{(\pi^{1/2} 2^{v_{\kappa}} v_{\kappa}!)^{1/2}} \quad (1.89)$$

lauten die gesuchten Eigenwerte der Energie  $E_{v_{\kappa}}$  und die zugehörigen Eigenfunktionen  $\chi_{v_{\kappa}}(q_{\kappa})$  zu den Schrödinger-Gleichungen Gl. 1.88:

$$E_{v_{\kappa}} = \omega_{\kappa} \left( v_{\kappa} + \frac{1}{2} \right) \quad (1.90)$$

$$\chi_{v_{\kappa}}(q_{\kappa}) = N_{v_{\kappa}} \cdot H_{v_{\kappa}}(\gamma_{\kappa}^{1/2} q_{\kappa}) \cdot e^{-\frac{1}{2} \gamma_{\kappa} q_{\kappa}^2} \quad (1.91)$$

Dabei bezeichnet  $\omega_{\kappa}$  die Kreisfrequenz des  $\kappa$ -ten Oszillators.  $v_{\kappa}$  ist dessen Schwingungsquantenzahl, welche die Werte  $0, 1, 2, 3, \dots$  annehmen kann.  $N_{v_{\kappa}}$  ist ein Normierungsfaktor.  $H_{v_{\kappa}}(\gamma_{\kappa}^{1/2} q_{\kappa})$  steht für das Hermite-Polynom des Grades  $v_{\kappa}$  mit Argument  $\gamma_{\kappa}^{1/2} q_{\kappa}$ . Als Definition der Hermite-Polynome kann dabei die folgende, verallgemeinerte Rodriguez-Formel angesehen werden [Has99]:

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x^2}) \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (1.92)$$

Die ersten Hermite-Polynome lauten:

$$H_0(x) = 1 \quad (1.93)$$

$$H_1(x) = 2x \quad (1.94)$$

$$H_2(x) = 4x^2 - 2 \quad (1.95)$$

$$H_3(x) = 8x^3 - 12x \quad (1.96)$$

$\vdots$

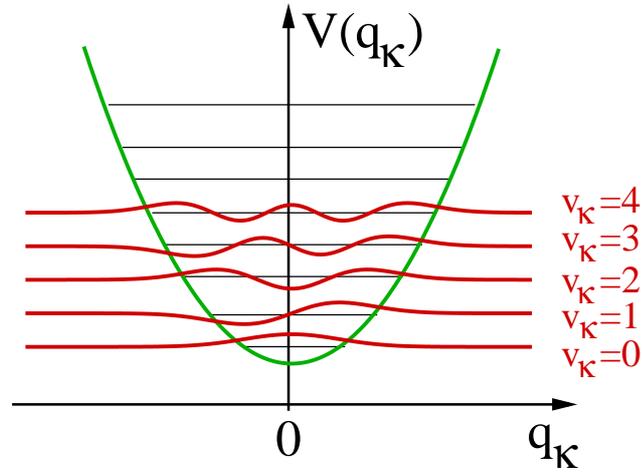


Abbildung 1.7: Das Spektrum des harmonischen Oszillators.

Wenn der Kürze halber die Quantenzahlen  $v_\kappa$  durch den Zeilenvektor  $\mathbf{v} = (v_1 v_2 \dots v_{3N-6})$  zusammengefaßt werden, lassen sich die molekulare Schwingungswellenfunktion  $X_{\mathbf{v}}(\{q\})$  und die zugehörige Schwingungsenergie  $E_{\mathbf{v}}$  unter Verwendung von Gl. 1.91 und Gl. 1.90 nun wie folgt schreiben:

$$X_{\mathbf{v}}(\{q\}) = \prod_{\kappa=1}^{3N-6} \chi_{v_\kappa}(q_\kappa) = e^{-\frac{1}{2} \sum_{\kappa} \gamma_\kappa q_\kappa^2} \cdot \prod_{\kappa=1}^{3N-6} N_{v_\kappa} H_{v_\kappa}(\gamma_\kappa^{1/2} q_\kappa) \quad (1.97)$$

$$E_{\mathbf{v}} = \sum_{\kappa=1}^{3N-6} E_{v_\kappa} = \sum_{\kappa=1}^{3N-6} \omega_\kappa \left( v_\kappa + \frac{1}{2} \right) \quad (1.98)$$



## Kapitel 2

# Nichtrelativistische Quantenchemie

Aktuelle Projekte der (experimentellen) chemischen Forschung beziehen sich in der Regel auf Systeme, die vom Standpunkt des Theoretikers hochkomplexe und ungemein schwierige Vielteilchensysteme darstellen: Hier an jedes individuelle Problem mit Bleistift und Papier herangehen zu wollen, auch nur, um nach einer näherungsweise, analytischen Lösung zu suchen, stellt oftmals ein Unterfangen von derartiger Hoffnungslosigkeit dar, daß es unter Fachleuten allenfalls als Witz aufgefaßt werden dürfte. Will man beispielsweise eine molekulare Schwingungsfrequenz zum Vergleich mit einem experimentellen IR-Spektrum berechnen, so wird man in der Born-Oppenheimer-Näherung die Schrödinger-Gleichung für die Kerne (Gl. 1.23) lösen wollen. Dafür benötigt man aber zuerst einmal das elektronische Potential, in welchem sich die Kerne bewegen, also die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung (Gl. 1.11). Allein die schiere Anzahl der Terme im elektronischen Hamilton-Operator für relativ einfache Systeme wie Wasser oder Benzol verdeutlicht schon, welche Schwierigkeiten sich in dieser Aufgabe verbergen.

Um für konkrete Fragestellungen dennoch aussagekräftige und nichttriviale Antworten — zumeist sind es Zahlen mit erheblicher Anforderung an deren Genauigkeit — liefern zu können, bedarf es daher universell anwendbarer Näherungsmethoden. Sie sollten insbesondere erlauben, des zu bewältigenden, immensen Rechenaufwands durch den routinemäßigen Einsatz von Computern Herr zu werden. Die Verfahren zur approximativen Lösung der nichtrelativistischen elektronischen Schrödinger-Gleichung bilden dabei den unverzichtbaren Grundstein, auf dem alles weitere aufbaut. Das vorliegende Kapitel gibt einen Überblick über derartige Verfahren, soweit sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden.

Die Quantenchemie hat hier in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich Fortschritte erzielt und ein Arsenal von Methoden entwickelt, die sich hinsichtlich der Genauigkeit und damit der Vorhersagekraft, aber auch des Rechenaufwands stark unterscheiden. Grob lassen sie sich in drei Klassen gliedern:

1. In den *ab-initio*-Verfahren werden — abgesehen von den Naturkonstanten und den Basissätzen — überhaupt keine Parameter verwendet, denen man nachsagen könnte, sie seien *ad hoc* gewählt. Zu dieser Klasse gehören das Hartree-Fock-Verfahren und das Konfigurationswechselwirkung-(CI)-Verfahren, die in Abschnitt 2.2 vorgestellt werden.
2. Um den Aufwand zu reduzieren, welcher mit dem hehren Ziel der *ab-initio*-Verfahren einhergeht, wurden die semiempirischen Methoden entwickelt. Anstatt alle Wechselwirkungen explizit auszurechnen, greifen sie auf parametrisierte Wechselwirkungen

zurück, welche an experimentelle Daten angepaßt worden sind. Es ist erwähnenswert, daß die Semiempirik in jüngster Zeit wieder hochaktuell wird, weil sie die Behandlung extrem großer Biosysteme zugänglich macht wie etwa ganzer Proteine oder DNA-Doppelhelices.

3. Während die beiden vorgenannten Klassen sich prinzipiell einzig im Grad der Approximation unterscheiden, liegt den in Abschnitt 2.3 beschriebenen *Dichtefunktional*-Methoden ein separates theoretisches Fundament, die Dichtefunktionaltheorie (DFT), zugrunde. In den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts konnten Hohenberg und Kohn zeigen, daß die Berechnung der elektronischen Energie nicht zwingend auch die vollständige Kenntnis der elektronischen Wellenfunktion erfordert, auch wenn das geistige Bild der elektronischen Schrödinger-Gleichung als Eigenwert-Gleichung dies zunächst nahelegt. Statt dessen kann die Energie alternativ als Funktional der Elektronendichte angesehen werden. Verglichen mit den auf Wellenfunktionen basierten Formalismen, resultieren daraus völlig neuartige Zusammenhänge. Diese müssen auf der einen Seite zunächst mit Leben gefüllt werden, indem die Gestalt des Funktionals approximiert wird. Auf der anderen Seite erlauben sie aber in der Praxis Rechnungen mit einer ansonsten ungekannten Kombination von Effizienz und Genauigkeit.

Den Abschluß dieses Kapitels bildet in Abschnitt 2.4 die Diskussion des DFT/MRCI-Verfahrens von Grimme und Waletzke. Dieser moderne Algorithmus macht theoretische Anleihen bei *ab-initio*-CI-Verfahren, der Semiempirik und der Dichtefunktionaltheorie. Er erlaubt eine effiziente und hochgenaue Berechnung elektronischer Spektren und ist in dieser Arbeit diesbezüglich durchgehend die Methode der Wahl. Bevor die einzelnen Methoden erläutert werden, werden in Abschnitt 2.1 jedoch noch einige Begrifflichkeiten und Formalismen als Fundament bereitgestellt.

## 2.1 Fundament: Struktur der Wellenfunktion und 2. Quantisierung

Die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung eines  $N$ -Elektronensystems wird nachfolgend ohne weitere Referenz auf die parametrische Abhängigkeit von den Kernkoordinaten als  $\Phi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_i, s_i, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)$  angeschrieben. Dabei bezeichnet  $\mathbf{r}_i$  den Ortsvektor des Elektrons  $i$ . Die diskrete Variable  $s_i$  mit den möglichen Werten  $\frac{1}{2}$  und  $-\frac{1}{2}$  repräsentiert den Spinzustand des Elektrons. Der Kürze halber werden Ortsvektor  $\mathbf{r}_i$  und die Spinkoordinate  $s_i$  oftmals symbolisch in einen Vektor  $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$  zusammengefaßt, so daß für die Wellenfunktion die Schreibweise  $\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N)$  resultiert. In Abschnitt 2.1.1 werden nun einige Aussagen über die mögliche mathematische Gestalt von  $\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N)$  vorgestellt, welche sich allein aus allgemeingültigen physikalischen Prinzipien ableiten lassen.

### 2.1.1 Die Struktur der elektronischen Wellenfunktion

Als Fermionen gehorchen Elektronen dem Pauli-Prinzip. Die elektronische Wellenfunktion muß somit antisymmetrisch gegenüber der Vertauschung von zwei Elektronen sein:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad . \quad (2.1)$$

Damit scheidet die einfachste denkbare Form für die Vielelektronenwellenfunktion aus, und zwar der Produktansatz (hier Hartree-Produkt genannt) aus Einteilchenfunktionen  $\varphi_i(\mathbf{x}_i)$  gemäß

$$\Phi^{HP}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{x}_i) \quad . \quad (2.2)$$

Die Einteilchenwellenfunktionen  $\varphi_i(\mathbf{x}_i)$  spielen nachfolgend aber noch eine wichtige Rolle als Konstituenten geeigneterer Kandidaten für die Wellenfunktion. Die nichtrelativistische Theorie läßt sich dabei vollständig unter Verwendung von Spinorbitalen formulieren. Das sind *per definitionem* Produktfunktionen aus einem Raumorbital  $\psi_i(\mathbf{r}_i)$  und einer Spinfunktion  $\sigma_i(s_i)$ :

$$\varphi_i(\mathbf{r}_i, s_i) = \psi_i(\mathbf{r}_i) \sigma_i(s_i) \quad \text{mit} \quad \sigma_i(s_i) = \begin{cases} \alpha \\ \text{oder} \\ \beta \end{cases} \quad . \quad (2.3)$$

Dabei haben die möglichen Spinfunktionen stets wohldefinierte Projektionen des Spins bezüglich einer Quantisierungsachse, sind also insbesondere als Eigenfunktionen von  $\hat{s}_{i,z}$  ( $z$ -Komponente des Spinoperators  $\hat{\mathbf{s}}_i$  von Teilchen  $i$ ) wählbar.<sup>1</sup> Um Formalismus und Algorithmen nicht unnötig aufzublähen, werden die Spinorbitale in den allermeisten quantenchemischen Verfahren so gewählt, daß sie eine Orthonormalbasis darstellen:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad . \quad (2.5)$$

Jenseits der Forderung nach Orthonormalität soll die Form der Spinorbitale und insbesondere die der Raumteile zunächst nicht näher diskutiert werden. Die Frage, wie ein optimaler Satz von Spinorbitalen für ein gegebenes Problem zu erhalten ist, ist Gegenstand von Abschnitt 2.2.1. Dort wird das Hartree-Fock-Verfahren behandelt, welches als die Urform aller Methoden zur Generierung von optimierten Einteilchenbasen bezeichnet werden darf.

Einen wichtigen formalen Spezialfall stellen die beschränkten Spinorbitale dar. Aus einem Satz von  $K$  Raumorbitalen  $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$  kann ein Satz von  $2K$  beschränkten Spinorbitalen  $\{\phi_i(\mathbf{x})\}$  erzeugt werden, indem jedes Raumorbital  $\psi_i(\mathbf{r})$  einmal mit der Spinfunktion  $\alpha$  und einmal mit der Spinfunktion  $\beta$  kombiniert wird:

$$\left. \begin{aligned} \phi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r}) \alpha \\ \phi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r}) \beta \end{aligned} \right\} (i = 1, \dots, K) \quad . \quad (2.6)$$

Nun aber zurück zur Vielelektronenwellenfunktion  $\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ : Konform mit der Forderung nach Antisymmetrie und damit auch dem Pauli-Prinzip ist eine Determinante, die aus Spinorbitalen aufgebaut wird. Multipliziert mit einem zusätzlichen Normierungsfaktor, wird sie als Slater-Determinante bezeichnet:

<sup>1</sup>Die allgemeinste denkbare Gestalt von  $\varphi_i(\mathbf{x}_i)$  ist die eines Zweierspinors oder auch generalisierten Spinorbitals

$$\varphi_i(\mathbf{r}_i, s_i) = \begin{pmatrix} \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}_i) \\ \varphi_{i\beta}(\mathbf{r}_i) \end{pmatrix} = \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}_i) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \varphi_{i\beta}(\mathbf{r}_i) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}_i) \alpha + \varphi_{i\beta} \beta \quad . \quad (2.4)$$

Sie spielt allerdings nur in zweikomponentigen relativistischen Theorien eine wirkliche Rolle. Aufgrund der Anwesenheit der Spin-Bahn-Terme vertauscht hier der relativistische Hamilton-Operator im Gegensatz zum nichtrelativistischen nicht mit den Spin-Operatoren. Die Einteilchenwellenfunktion ist daher im allgemeinen auch nicht mehr als Eigenfunktion von  $\hat{s}_{i,z}$  wählbar.

$$D(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(\mathbf{x}_1) & \varphi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_i(\mathbf{x}_2) & \varphi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_i(\mathbf{x}_N) & \varphi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} . \quad (2.7)$$

Als Kurzform zur Bezeichnung von Slater-Determinanten ist die Angabe der Diagonalelemente üblich:

$$D(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = |\varphi_i(\mathbf{x}_1), \varphi_j(\mathbf{x}_2), \dots, \varphi_k(\mathbf{x}_N)\rangle . \quad (2.8)$$

Aus einer Einteilchenbasis von  $M$  orthonormierten Spinorbitalen  $\varphi_i$  lassen sich

$$\binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!}$$

verschiedene Slaterdeterminanten  $D_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  mit  $N$  Elektronen erzeugen, welche wegen der Orthonormalität der konstituierenden Spinorbitale untereinander ebenfalls orthogonal sind. Im Raum der  $N$ -Elektronenwellenfunktionen bilden die Slaterdeterminanten somit eine Orthonormalbasis, in der die elektronische Wellenfunktion entwickelt werden kann

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_i c_i D_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) . \quad (2.9)$$

Sind die verwendete Einteilchenbasis und demzufolge auch die Vielteilchenbasis vollständig<sup>2</sup>, läßt sich auf diese Weise die exakte Wellenfunktion des Vielteilchensystems darstellen. Der Satz der Slater-Determinanten  $D_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  in Gl. 2.9 kann aus einer Referenz-Determinante  $D_0(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  erzeugt werden, indem sukzessive in der Referenz besetzte Spinorbitale  $a, b, \dots$  gegen unbesetzte  $r, s, \dots$  ausgetauscht werden. Auf diese Weise entstehen einfach, doppelt usw. angeregte Determinanten, deren Gesamtheit zusammen mit der Referenz den Satz der  $D_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  in Gl. 2.9 bildet. Diese Idee führt auf die folgende intuitive Formulierung:

$$|\Phi\rangle = c_0|D_0\rangle + \sum_{r,a} c_a^r |D_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |D_{ab}^{rs}\rangle + \cdots . \quad (2.10)$$

Mit der Summationsgrenze  $a < b$  ist gemeint, daß über alle  $a$  und über alle  $b$  mit  $b > a$ , insgesamt also über alle geordneten Paare  $(a, b)$  summiert wird.

Die Wellenfunktion auch in der Praxis nach Gl. 2.9 in Slater-Determinanten zu entwickeln, genießt im nichtrelativistischen Gebiet tatsächlich aber eher ein Ansehen, das mit dem englischen Attribut *brute force* treffend wiedergegeben wird. Die Determinanten-Entwicklung zieht nämlich keinerlei Vorteil daraus, daß der nichtrelativistische Hamilton-Operator mit den beiden Operatoren

$$\hat{S}^2 = \left( \sum_{i=1}^N \hat{s}_i \right)^2 \quad \text{und} \quad \hat{S}_z = \sum_{i=1}^N \hat{s}_{i,z}$$

---

<sup>2</sup>Dafür müssen insbesondere die Raumorbitale eine vollständige, unendlichdimensionale Basis des Raums der quadratintegrablen Funktionen bilden, was wiederum zu einem Satz von unendlich vielen Slater-Determinanten führt. In der Praxis rechnet man jedoch mit endlichdimensionalen Basen, mit deren Hilfe die exakte Wellenfunktion approximiert wird.

vertauscht, die das Quadrat des Gesamtpins und dessen  $z$ -Komponente repräsentieren. Die Wellenfunktion kann deswegen stets als Eigenfunktion sowohl von  $\hat{S}^2$  als auch von  $\hat{S}_z$  mit den Eigenwerten  $S(S+1)$  und  $M_S$  gewählt werden. Die Slater-Determinanten entsprechen diesen Eigenfunktionen im allgemeinen aber nicht: Sie sind zwar Eigenfunktionen von  $\hat{S}_z$ , aber abgesehen von Sonderfällen nicht Eigenfunktionen von  $\hat{S}^2$ .

Basisfunktionen, welche  $\hat{S}^2$ - und  $\hat{S}_z$ -Eigenfunktionen darstellen, werden als symmetrieadaptierte Funktionen (*symmetry-adapted functions*, SAFs) oder Konfigurationszustandsfunktionen (*configuration state functions*, CSFs) bezeichnet. Die Hamilton-Matrix ist in dieser Basis nach den Quantenzahlen  $S$  und  $M_S$  geblockt. Das reduziert den Rechenaufwand gegenüber der Determinantenbasis erheblich, und der Übergang in die CSF-Basis lohnt von der Rechenzeitersparnis allemal.<sup>3</sup>

Die CSFs lassen sich aus einem Satz von Slaterdeterminanten durch geeignete Linearkombinationen erzeugen.  $\tilde{D}_j(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  bezeichnet nachfolgend Determinanten, welche aus beschränkten Spinorbitalen aufgebaut sind, identischen Raumteil aufweisen und sich demzufolge lediglich im Spinteil (repräsentiert durch den Index  $j$ ) unterscheiden:

$$\Phi_{\omega}^{S, M_S}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_j \kappa_{\omega j}^{S, M_S} \tilde{D}_j(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad \text{mit } (\omega = 1, \dots, f(N, S)). \quad (2.11)$$

Der Index  $\omega$  numeriert dabei die möglichen Spinfunktionen bei festgehaltenen Quantenzahlen  $S$  und  $M_S$  durch. Der Entartungsgrad  $f(N, S)$  gibt an, wie viele linear unabhängige Spinfunktionen bei einer gegebenen Teilchenzahl zu einer gegebenen  $S$ -Quantenzahl bzw. genauer zu einem gegebenen Paar von Quantenzahlen  $S$  und  $M_S$  korrespondieren:

$$f(N, S) = \frac{(2S+1)N!}{\left(\frac{N}{2} + S + 1\right)! \left(\frac{N}{2} - S\right)!} \quad (2.12)$$

Diese Zahl kann aus dem bekannten *Branching*-Diagramm abgelesen werden.[Pau79] Entscheidend ist hier im Grunde die Zahl der Elektronen in den einfach besetzten, offenen Orbitalen, weil alle Elektronen in doppelt besetzten oder geschlossenen Orbitalen zu einem Singulett koppeln.

Trivial ist der Übergang auf die CSFs, also das Auffinden der Koeffizienten  $\kappa_{\omega j}^{S, M_S}$  in den Linearkombinationen Gl. 2.11, allerdings nicht. Es gibt hier eine Reihe von Ansätzen wie die Projektionsmethode, die genealogische Konstruktion oder die gruppentheoretisch motivierten Formulierungen nach irreduziblen Darstellungen der Symmetrischen oder Unitären Gruppe, die in der Spezialliteratur (vor allem Ref. [Pau79]) ausführlich diskutiert werden.

## 2.1.2 Der Formalismus der zweiten Quantisierung<sup>4</sup>

Will man mit Entwicklungen der Vielelektronenwellenfunktion vom Typ Gl. 2.10 oder einer entsprechenden Variante in CSFs arbeiten, so ist der Formalismus der zweiten Quantisierung sehr nützlich, weil er eine sehr kompakte Schreibweise erlaubt. Während in der ersten

<sup>3</sup>Ein Vorzug der Konstruktion der  $N$ -Elektronenwellenfunktion aus Determinanten ist aber sicherlich die relative Einfachheit der Konzeption, welche unter Umständen auch algorithmisch gegenüber den CSF-basierten Verfahren erhebliche Vereinfachung mit sich bringen kann. Insbesondere trifft dies für den relativistischen Bereich zu. Dort sind aus der CSF-Formulierung ohnehin weniger Vorteile zu ziehen, weil die Wellenfunktion nicht Eigenfunktion von  $\hat{S}^2$  und  $\hat{S}_z$  ist. Einige quantenchemische Programme operieren daher durchaus mit einer Basis von Slater-Determinanten.

<sup>4</sup>Dieser Abschnitt orientiert sich an Ref. [Ols99].

Quantisierung der Zustand des Systems durch die Wellenfunktion repräsentiert wird, geschieht dies in der zweiten Quantisierung durch einen Vektor, der die Besetzungszahlen der Einteilchenzustände angibt. Für eine Einteilchenbasis von  $M$  Spinorbitalen lautet dieser Besetzungszahlvektor

$$|\mathbf{n}\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_M\rangle \quad , \quad (2.13)$$

wobei die einzelnen Besetzungszahlen  $n_i$  aufgrund des Pauli-Prinzips lediglich die Werte 0 und 1 annehmen dürfen. Die Besetzungszahlvektoren sind nicht Elemente des Hilbertraums der ersten Quantisierung. Sie bilden statt dessen einen sogenannten Fockraum, auf dem ein inneres Produkt wie folgt definiert ist:

$$\langle \mathbf{n} | \mathbf{k} \rangle = \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{k}} = \prod_{i=1}^M \delta_{n_i, n_k} \quad . \quad (2.14)$$

Ein spezieller Besetzungszahlvektor ist der Vakuumzustand  $|vac\rangle$ , in dem alle Einteilchenzustände unbesetzt sind ( $n_i = 0$ ):

$$|vac\rangle = |\mathbf{0}\rangle = |n_1 = 0, n_2 = 0, \dots, n_M = 0\rangle \quad \text{mit} \quad \langle vac | vac \rangle = 1. \quad (2.15)$$

Aus dem Vakuumzustand lassen sich die möglichen besetzten Zustände  $|\mathbf{n}\rangle$  mit Besetzungszahlen  $n_i$  gewinnen, indem sukzessive sogenannte Erzeugungsoperatoren  $\hat{a}_i^\dagger$  jeweils  $n_i$ -mal auf ihn angewandt werden:

$$|\mathbf{n}\rangle = \prod_{i=1}^M \left( \hat{a}_i^\dagger \right)^{n_i} |vac\rangle \quad . \quad (2.16)$$

Genauer kann die Wirkung eines einzelnen Erzeugungsoperators  $\hat{a}_i^\dagger$  auf einen gegebenen Besetzungszahlvektor wie folgt dargestellt werden:

$$\hat{a}_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, 0_i, \dots, n_M\rangle = \Gamma(\mathbf{n}, i) |n_1, n_2, \dots, 1_i, \dots, n_M\rangle \quad (2.17)$$

$$\hat{a}_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, 1_i, \dots, n_M\rangle = 0 \quad . \quad (2.18)$$

Ist der Einteilchenzustand  $i$  wie in Gl. 2.17 leer, so erzeugt  $\hat{a}_i^\dagger$  ein Elektron in diesem Zustand. Die Erzeugung eines weiteren Elektrons in  $i$  ist nach dem Pauli-Prinzip verboten, so daß nochmalige Anwendung von  $\hat{a}_i^\dagger$  wie in Gl. 2.18 die völlige Auslöschung von  $|\mathbf{n}\rangle$  bewirkt.  $\Gamma(\mathbf{n}, i)$  in Gl. 2.17 ist ein Phasenfaktor, welcher notwendig ist, um die Antisymmetrie der Wellenfunktion zu gewährleisten:

$$\Gamma(\mathbf{n}, i) = \prod_{j=1}^{i-1} (-1)^{n_j} \quad . \quad (2.19)$$

Die Erzeugungsoperatoren  $\{\hat{a}_i^\dagger\}$  sind Adjungierte der Operatoren  $\{\hat{a}_i\}$ , welche Vernichtungsoperatoren genannt werden. Wie man durch Adjungieren von Gl. 2.17 und Gl. 2.18 und Multiplikation mit verschiedenen Ket-Vektoren nachprüfen kann, liefert die Anwendung eines einzelnen Vernichters auf einen gegebenen Besetzungszahlvektor:

$$\hat{a}_i |n_1, n_2, \dots, 1_i, \dots, n_m\rangle = \Gamma(\mathbf{n}, i) |n_1, n_2, \dots, 0_i, \dots, n_m\rangle \quad (2.20)$$

$$\hat{a}_i |n_1, n_2, \dots, 0_i, \dots, n_m\rangle = 0 \quad . \quad (2.21)$$

Speziell gilt für alle Vernichter  $\hat{a}_i$ :

$$\hat{a}_i |vac\rangle = 0 \quad . \quad (2.22)$$

Man kann zeigen (Ref. [Ols99]), daß die Erzeuger und Vernichter die Antikommutator-Relationen

$$\left[ \hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j \right]_+ = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger = \delta_{ij} \quad (2.23)$$

$$\left[ \hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger \right]_+ = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger = 0 \quad (2.24)$$

$$\left[ \hat{a}_i, \hat{a}_j \right]_+ = \hat{a}_i \hat{a}_j + \hat{a}_j \hat{a}_i = 0 \quad (2.25)$$

erfüllen müssen, wenn die Besetzungszahlvektoren im Fockraum die Antisymmetrie der Wellenfunktion in erster Quantisierung repräsentieren sollen. Häufig werden die Beziehungen Gl. 2.23 - Gl. 2.25 auch als Definition der Algebra von Erzeugern und Vernichtern für ein fermionisches System betrachtet.<sup>5</sup>

Weil ein Erzeugungsoperator  $\hat{a}_i^\dagger$  und der zugehörige Vernichtungsoperator  $\hat{a}_i$  durch Adjungieren ineinander überführt werden können, sind beide für sich genommen keine hermiteschen Operatoren. Wenn aber Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren in geeigneter Weise kombiniert werden, ergeben sich hermitesche Operatoren, welche physikalischen Observablen entsprechen können. Zu den wichtigsten derartigen hermiteschen Operatoren gehören die Besetzungszahloperatoren

$$\hat{n}_i |\mathbf{n}\rangle = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i |\mathbf{n}\rangle = n_i |\mathbf{n}\rangle \quad \text{mit } (i = 1, \dots, M) \quad . \quad (2.26)$$

Offenbar sind die Besetzungszahlvektoren Eigenvektoren dieser Operatoren mit den möglichen Eigenwerten von 0 oder 1 im Fall von Fermionen.

Der Übergang eines gegebenen Operators aus der ersten Quantisierung in die zweitquantisierte Form wird bewerkstelligt, indem gefordert wird, daß das Matricelement der zweitquantisierten Form zwischen zwei Besetzungszahlvektoren stets gleich dem Matricelement zwischen den entsprechenden Slater-Determinanten in der ersten Quantisierung ist. Dies führt auf folgende Regel für die Umwandlung eines beliebigen Einelektronen-Operators  $\hat{F}_{(1q)}$  in erster Quantisierung auf sein zweitquantisiertes Pendant  $\hat{F}_{(2q)}$ :

$$\hat{F}_{(1q)} = \sum_{r=1}^N \hat{f}_{(1q)}(\mathbf{x}_r) \quad \mapsto \quad \hat{F}_{(2q)} = \sum_{ij=1}^M \langle i | \hat{f}_{(1q)} | j \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j = \sum_{ij=1}^M f_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \quad . \quad (2.27)$$

Die entsprechende Regel für einen Zweielektronen-Operator  $\hat{G}$  lautet:

<sup>5</sup>Für Bosonen tritt jeweils der übliche Kommutator  $[A, B] = AB - BA$  an die Stelle des Antikommutators.

$$\begin{aligned}
 \hat{G}_{(1q)} &= \frac{1}{2} \sum_{r \neq s}^N \hat{g}_{(1q)}(\mathbf{x}_r, \mathbf{x}_s) \quad \mapsto \\
 \hat{G}_{(2q)} &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl=1}^M \langle ik | \hat{g}_{(1q)} | jl \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j = \frac{1}{2} \sum_{ijkl=1}^M g_{ijkl} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j.
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

Die Darstellungen der Operatoren in zweiter Quantisierung nach Gl. 2.27 und Gl. 2.28 erlauben, Matrixelemente wie  $\langle \mathbf{n} | \hat{F} | \mathbf{k} \rangle$  zwischen zwei in der Form von Gl. 2.16 gegebenen Besetzungszahlvektoren  $|\mathbf{n}\rangle$  und  $|\mathbf{k}\rangle$  auszurechnen. Dabei werden mit den Antikommutator-Relationen Gl. 2.23 - Gl. 2.25 die Vernichtungsoperatoren sukzessive nach rechts gebracht, um schließlich von Gl. 2.22 Gebrauch machen zu können.

Besteht die Einteilchenbasis aus einem Satz von beschränkten Spinorbitalen, so ist in der zweiten Quantisierung eine sogenannte spinfreie Formulierung der nichtrelativistischen Theorie möglich. Hintergrund: Der nichtrelativistische Hamilton-Operator enthält den Spin nicht. Die Spinintegration ist trivial, weil nur die Orthonormiertheit von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Funktion zu berücksichtigen ist. Im spinfreien Formalismus wird diese Spinintegration schon vorweg erledigt. Ausgehend von der Formulierung in Spinorbitalen, wird dazu zunächst die Indizierung der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren wie folgt geändert:

$$\begin{aligned}
 \{ \hat{a}_i^\dagger \}, \{ \hat{a}_i \} \quad \text{mit } (i = 1, \dots, M) &\longrightarrow \\
 \{ \hat{a}_{i,\sigma_i}^\dagger \}, \{ \hat{a}_{i,\sigma_i} \} \quad \text{mit } (i = 1, \dots, M/2) \text{ und } (\sigma_i = \alpha, \beta) &\quad .
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

Mit den neuen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren lassen sich dann spinfreie Einfach- und Zweifachanregungsoperatoren anschreiben:

$$\hat{E}_{ij} = \sum_{\sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} \tag{2.30}$$

$$\hat{e}_{ijkl} = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} a_{i\sigma_1}^\dagger a_{k\sigma_2}^\dagger a_{l\sigma_2} a_{j\sigma_1} = \hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il} \tag{2.31}$$

Der Operator  $\hat{E}_{ij}$  beschreibt beispielsweise die Anregung vom Raumorbital  $j$  in das Raumorbital  $i$  unter Erhaltung des Spins des entsprechenden Elektrons. In der spinfreien Form lauten die zu Gl. 2.27 und Gl. 2.28 analogen Darstellungen der Ein- und Zweielektronenoperatoren:

$$\hat{F}_{(2q)} = \sum_{ij} f_{ij} \hat{E}_{ij} \quad \text{und} \quad \hat{G}_{(2q)} = \sum_{ijkl} g_{ijkl} \left( \hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il} \right) = \sum_{ijkl} g_{ijkl} \hat{e}_{ijkl} \quad . \tag{2.32}$$

Die zugrunde liegende Einteilchenbasis besteht im Gegensatz zu Gl. 2.27 und Gl. 2.28 nun aus Raumorbitalen. Entsprechend ist hier auch die Basis, in der die Integrale  $f_{ij}$  und  $g_{ijkl}$  gegeben sind, im Gegensatz zu Gl. 2.27 und Gl. 2.28 keine Basis von Spinorbitalen, sondern von Raumorbitalen.

## 2.2 Ab-initio-Methoden

*Ab initio*-Methoden wurden im Verlaufe dieser Arbeit nur sporadisch angewendet, und zwar hauptsächlich zu Testzwecken an Kleinstmolekülen. Weil aber die ausgiebig genutzte DFT/MRCI-Methode in der Formulierung stark an das *ab initio*-MRCI angelehnt ist, erscheint eine — knappe — Beschreibung dieser Methoden der logischen Vollständigkeit halber dennoch erforderlich. Die straffe Behandlung des Hartree-Fock-Verfahrens mittels zweiter Quantisierung in Abschnitt 2.2.1 lehnt sich an Ref. [Sch00] und [McW01] an. Der Abschnitt über das MRCI-Verfahren konzentriert sich auf den Formalismus nach Wetmore und Segal (Ref. [WS75, SWW78]), auf dem das Programm MRCI von Grimme und Waletzke basiert ist.

Einen umfassenderen Überblick über die heute verfügbaren *ab-initio*-Methoden findet man in Ref. [RW99, Yar95, Gro00]. Für eher klassische Themenkomplexe wie beispielsweise die Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen aus dem Variationsprinzip mittels Funktionalableitungen und Lagrangeschen Multiplikatoren sei auf die Lehrbücher verwiesen, insbesondere auf Ref. [SO96, McW01].

### 2.2.1 Das Hartree-Fock-Verfahren

Das Hartree-Fock-Verfahren besteht im wesentlichen darin, die elektronische Wellenfunktion als eine einzige Slaterdeterminante anzusetzen und deren Einteilchenwellenfunktionen — also die Orbitale — so zu optimieren, daß die elektronische Energie extremal (minimal) wird. Der elektronische Hamilton-Operator (vgl. Gl. 1.10) lautet in erster Quantisierung und in atomaren Einheiten:

$$\hat{\mathcal{H}}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.33)$$

$$= \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad . \quad (2.34)$$

In Gl. 2.34 werden die Terme der kinetischen Energie und der Elektron-Kern-Anziehung im Einelektronen-Operator  $\hat{h}_i$  des Teilchens  $i$  zusammengefaßt. Der Zweielektronen-Term der Elektron-Elektron-Abstoßung ist bereits symmetrisiert angeschrieben, so daß beide Indices  $i$  und  $j$  die gleiche obere Summationsgrenze  $N$  haben. Der elektronische Hamilton-Operator  $\hat{\mathcal{H}}_{el}$  läßt sich daher direkt unter Verwendung von Gl. 2.27 und Gl. 2.28 in zweitquantisierte Form bringen:

$$\hat{\mathcal{H}}_{el} = \sum_{r,s=1}^M \langle r|\hat{h}|s\rangle \hat{a}_r^{\dagger} \hat{a}_s + \frac{1}{2} \sum_{rstu=1}^M \langle rt|su\rangle \hat{a}_r^{\dagger} \hat{a}_t^{\dagger} \hat{a}_u \hat{a}_s \quad . \quad (2.35)$$

Dabei bezeichnet  $\langle rt|su\rangle$  in der Physiker-Schreibweise ein Zweielektronen-Integral gemäß

$$\langle rt|su\rangle = \int \int \phi_r^*(\mathbf{x}_1) \phi_t^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_s(\mathbf{x}_1) \phi_u(\mathbf{x}_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad . \quad (2.36)$$

Wenn Gl. 2.35 und ein Ansatz für die Wellenfunktion als zweitquantisierte Form einer einzelnen Slaterdeterminante gemäß

$$|\Psi\rangle = \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger \cdots \hat{a}_N^\dagger |vac\rangle = \prod_{i=1}^N \hat{a}_i^\dagger |vac\rangle \quad (2.37)$$

kombiniert werden, ergibt sich für den Erwartungswert der elektronischen Energie:

$$E_{HF}[\Psi] = \sum_{i=1}^N \langle i|\hat{h}|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle ij||ij\rangle \quad . \quad (2.38)$$

Die Indices  $i$  und  $j$  laufen dabei über alle besetzten Spinorbitale. Die Bestimmungsgleichungen für diese Orbitale (die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen) werden unten diskutiert. Das Symbol  $\langle rs|tu\rangle = \langle rs|tu\rangle - \langle rs|ut\rangle$  bezeichnet ein sogenanntes antisymmetrisiertes Zweielektronen-Integral. Das in Gl. 2.38 auftretende  $\langle ij||ij\rangle$  setzt sich aus einem Coulomb-Integral  $\langle ij|ij\rangle$  und einem Austausch-Integral  $\langle ij|ji\rangle$  zusammen. Im Gegensatz zum Coulomb-Term, welcher die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen repräsentiert, besitzt der Austausch-Term kein klassisches Pendant. Daß in der elektronischen Energie (hier der Hartree-Fock-Energie  $E_{HF}$ ) Austausch-Beiträge manifest werden, kann ursächlich mit der Antisymmetrie der elektronischen Wellenfunktion und allgemein mit der Forderung nach Ununterscheidbarkeit der Teilchen in Verbindung gebracht werden. Insofern ist es typisch für die Quantenmechanik. Ein wesentliches Charakteristikum der Austauschwechselwirkung ist ihre Nichtlokalität.

Die Bestimmungsgleichungen für die optimalen Einteilchenwellenfunktionen  $i, j, \dots$  in Gl. 2.38 ergeben sich aus der Forderung, daß die Hartree-Fock-Energie extremal wird. In der Sprache der Variationsrechnung:

$$\delta E_{HF} = \delta \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \Psi \rangle = \langle \delta \Psi | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \delta \Psi \rangle \stackrel{!}{=} 0 \quad . \quad (2.39)$$

Unter den möglichen Variationen  $\delta\phi_n$  in der Einteilchenbasis, welche der Variation  $\delta E_{HF}$  zugrunde liegen, sollen aber nur solche zugelassen sein, welche die Orthonormalitätsrelationen erhalten. Dies sind unitäre Transformationen im Raum der Spinorbitale. Weil die Hartree-Fock-Energie  $E_{HF}$  aber invariant gegenüber unitären Transformationen allein im Unterraum der besetzten oder der virtuellen Spinorbitale ist, sind nur solche Transformationen relevant, welche besetzte Orbitale mit virtuellen mischen. Eine spezielle infinitesimale Transformation dieser Art lautet:

$$\phi_i \mapsto \phi_i + \eta_{im} \phi_m, \quad |\eta_{im}| \ll 1, \quad i \leq N, \quad m > N \quad . \quad (2.40)$$

Die zugehörigen Variationen  $\delta\langle\Psi|$  und  $\delta|\Psi\rangle$  lassen sich in zweiter Quantisierung unter Anwendung von Gl. 2.27 wie folgt schreiben:

$$\delta\langle\Psi| = \eta_{im}^* \langle\Psi| \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \quad \text{und} \quad \delta|\Psi\rangle = \eta_{im} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i |\Psi\rangle \quad (2.41)$$

Gl. 2.39 führt damit auf:

$$\eta_{im}^* \langle\Psi| \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{\mathcal{H}}_{el} |\Psi\rangle + \eta_{im} \langle\Psi| \hat{\mathcal{H}}_{el} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i |\Psi\rangle \stackrel{!}{=} 0 \quad \implies \quad \langle\Psi| \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{\mathcal{H}}_{el} |\Psi\rangle \stackrel{!}{=} 0. \quad (2.42)$$

Setzt man in die rechte der Gl. 2.42 die Definitionen aus Gl. 2.35 und Gl. 2.37 ein und folgt dann den üblichen Strategien zur Auswertung zweitquantisierter Ausdrücke mittels der Antikommutator-Relationen Gl. 2.23 - Gl. 2.25, so erhält man schließlich:

$$\langle m|\hat{f}|i\rangle \equiv \langle m|\hat{h}|i\rangle + \sum_{j=1}^N \langle mj||ij\rangle = 0, \quad i, j \leq N, \quad m > N \quad . \quad (2.43)$$

In Worten besagt Gl. 2.43, daß die Hartree-Fock-Energie  $E_{HF}$  dann extremal ist, wenn die Integrale eines gewissen (Einelektronen-)Operators  $\hat{f}$ , genannt Fock-Operator, über je ein besetztes Spinorbital  $i$  und ein virtuelles Spinorbital  $m$  verschwinden. Weil die Hartree-Fock-Energie wie bereits erwähnt invariant gegenüber Transformationen in den besetzten und virtuellen Unterräumen ist, kann in diesen Unterräumen der Operator  $\hat{f}$  bzw. seine Matrixdarstellung stets in Diagonalform gehalten werden. Ist das der Fall, so kommen die Extremalbedingungen Gl. 2.43 der Forderung nach völliger Diagonalgestalt der Matrixdarstellung von  $\hat{f}$  gleich:

$$\langle r|\hat{f}|s\rangle = \langle r|\hat{h}|s\rangle + \sum_{i=1}^N \langle ri||si\rangle = \epsilon_r \delta_{rs} \quad . \quad (2.44)$$

Die Gl. 2.44 werden als die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen bezeichnet. Sie sind die gesuchten Bestimmungsgleichungen für die optimalen Spinorbitale, welche in der Ein-Determinanten-Näherung auf eine extremale (minimale) elektronische Energie führen. Ein genauerer Blick auf den in Gl. 2.43 eingeführten Fock-Operator erhellt das physikalische Wesen der Hartree-Fock-Näherung. Der Fock-Operator ist ein Einelektronen-Operator, der in erster Quantisierung auf ein Spinorbital  $\phi_a(1) \doteq \phi_a(\mathbf{x}_1)$  in folgender Weise wirkt:

$$\hat{f}(1)\phi_a(1) = \hat{h}(1)\phi_a(1) + \sum_{i=2}^N \int \phi_{b(i)}^*(i) \frac{1}{r_{1i}} \phi_{b(i)}(i) d\tau_i \phi_a(1) \quad (2.45)$$

$$+ \sum_{i=2}^N \int \phi_{b(i)}^*(i) \frac{1}{r_{1i}} \phi_a(i) d\tau_i \phi_{b(i)}(1) \\ = \hat{h}(1)\phi_a(1) + \hat{v}_{HF}(1)\phi_a(1) \quad . \quad (2.46)$$

In Gl. 2.45 tauchen neben dem echten Einelektronen-Operator  $\hat{h}$  zwei Summen von Integralen auf, in denen Zweielektronen-Operatoren über die Koordinaten des zweiten Teilchens integriert werden. Nach Vollendung dieser Integration wirken diese Operatoren als Einelektronen-Operatoren. Sie lassen sich wie in Gl. 2.46 in einem effektiven Einelektronen-Operator zusammenfassen, dem Hartree-Fock-Potential  $\hat{v}_{HF}$ . Anschaulich ist das Hartree-Fock-Potential ein Einteilchen-Potential, welches die auf Elektron 1 ausgeübte, überlagerte Auswirkung der restlichen Elektronen  $2, 3, \dots, N$  in ihren Spinorbitalen  $\phi_{b(2)}, \phi_{b(3)}, \dots, \phi_{b(N)}$  widerspiegelt. Auf diese Weise gelangt man zu einem Bild von unabhängigen Teilchen. Das wird an der Summe der Fock-Operatoren gerade in der zweitquantisierten Form deutlich, die wegen der formalen Analogie zu Gl. 2.27 als Hamilton-Operator wechselwirkungsfreier Teilchen interpretierbar ist:

$$\hat{\mathcal{H}}_{1-el} = \sum_{i=1}^N \hat{f}(i) \quad \text{und} \quad \hat{\mathcal{H}}_{1-el} = \sum_{r,s=1}^M \langle r|\hat{f}|s\rangle \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s \quad (2.47)$$

Diese Interpretation kann allerdings nur mit zwei — gravierenden — Einschränkungen aufrecht erhalten werden:

- Weil in Gl. 2.37 eine mit dem Pauli-Prinzip verträgliche Vielteilchen-Wellenfunktion als Grundlage gewählt wurde, kann die Bewegung von zwei Elektronen im Raum zumindest dann nicht unabhängig voneinander sein, wenn sie identische Spineinstellungen haben.
- Über das Hartree-Fock-Potential  $\hat{v}_{HF}$  werden stets ein Spinorbital  $a$  und die restlichen besetzten Spinorbitale  $b \neq a$  gekoppelt.

Letztere Kopplungen erschweren auch die Lösung von Gl. 2.44. In der Praxis hat sich hier ein iteratives Vorgehen durchgesetzt. Dabei wird im allgemeinen mit einer Matrixdarstellung  $\langle r|\hat{f}|s\rangle$  des Fock-Operators in einer endlichen Basis gearbeitet, was auf die berühmten Roothaan-Hall-Gleichungen führt.[AA99] Ausgehend von einem Versuchsansatz für die Spinorbitale wird das erste Hartree-Fock-Potential  $\hat{v}_{HF}$  und damit die erste Matrixdarstellung des Fock-Operators konstruiert. Diese wird diagonalisiert. Mit der Lösung wird ein aktualisiertes Hartree-Fock-Potential und damit eine aktualisierte Matrixdarstellung des Fock-Operators gewonnen, welche wiederum diagonalisiert wird. Auf diese Weise wird die Lösung des jeweils vorangehenden Zyklus in den aktuellen Zyklus eingebracht, bis weitere Iterationen die Lösung nicht mehr signifikant ändern. Das wird auch als Verfahren des selbstkonsistenten Feldes oder *SCF-Verfahren* (*self consistent field*) bezeichnet, weil die in das Hartree-Fock-Potential eingehenden Spinorbitale am Ende mit den Lösungen im Einklang sind.

Die Eigenwerte  $\epsilon_r$  des Fock-Operators aus Gl. 2.44 werden als Orbitalenergien bezeichnet. Für den Zusammenhang zwischen der Hartree-Fock-Energie  $E_{HF}$  und der Summe der Orbitalenergien gilt:

$$E_{HF}[\Psi] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle ij||ij\rangle \quad . \quad (2.48)$$

Die Summe der Orbitalenergien entspricht nicht der elektronischen Energie einer Slater-Determinante, weil in den Orbitalenergien die Elektron-Elektron-Wechselwirkung „doppelt gezählt“ wird.

### 2.2.2 Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren

Das Hartree-Fock-Verfahren liefert als Hartree-Fock-Energie  $E_{HF}$  (Gl. 2.38 oder Gl. 2.48) nicht die wahre elektronische Energie  $E_{exakt}$ . Statt dessen erhält man einen Näherungswert, welcher nach dem Variationsprinzip oberhalb des exakten Werts  $E_{exakt}$  liegt. Das gilt selbst für den Grenzfall einer vollständigen Einteilchenbasis, dessen resultierende Hartree-Fock-Energie mit  $E_{HF-Lim}$  bezeichnet wird. Letztere weicht von der exakten nichtrelativistischen Energie  $E_{exakt}$  um die Korrelationsenergie ab:

$$E_{corr} = E_{exakt} - E_{HF-Lim} \quad . \quad (2.49)$$

Aufgrund des Variationsprinzips ist diese Korrelationsenergie  $E_{corr}$  immer positiv. Die Definition Gl. 2.49 impliziert, daß das in der Hartree-Fock-Theorie entworfene Bild effektiv unabhängiger Elektronen deren Interaktion untereinander nur unzutreffend erfassen kann. Die Pauli-Repulsion, nach der sich Elektronen gleichen Spins nicht am selben Ort aufhalten dürfen, berücksichtigt das Hartree-Fock-Verfahren zwar vermöge der antisymmetrisierten Wellenfunktion. Es vernachlässigt aber die Coulomb-Korrelation, die auch dynamische Korrelation genannt wird. Ebenso versagt es in der Beschreibung der statischen Korrelation.

Letztere bezeichnet die Wechselwirkung nahe-entarteter Zustände, wie sie beispielsweise bei vermiedenen Kreuzungen auftreten. Das Paradebeispiel stellt hier die Bindungsdissoziation dar, die vom Hartree-Fock-Verfahren qualitativ völlig falsch beschrieben wird. Um die Korrelationsenergie  $E_{corr}$  zu erfassen, sind *Post*-Hartree-Fock-Methoden oder Korrelationsmethoden entwickelt worden. Zu diesen zählen die Konfigurationswechselwirkungsverfahren oder CI-Verfahren (CI für *configuration interaction*). Ausgehend von einer Hartree-Fock-Einteilchenbasis operieren sie mit einem Ansatz der Wellenfunktion, der im Prinzip der Entwicklung aus Gl. 2.10 entspricht. Neben dem Hartree-Fock-Grundzustand (Hartree-Fock-Referenz) werden also auch angeregte Konfigurationen einbezogen, welche sich aus erster durch Promotion eines oder mehrerer Elektronen in virtuelle Orbitale ergeben. Nachfolgend wird anstatt der Determinantenformulierung aus Gl. 2.10 allerdings immer auf ihr in der Praxis wichtigeres Pendant mit CSFs Bezug genommen. Weitestgehend analog dem Formalismus von Wetmore und Segal wird angesetzt:[WS75]

$$|\Phi, S, M_S = S\rangle = \sum_{\{\mathbf{n}\}} \sum_{\omega(\mathbf{n})} c_{\mathbf{n},\omega(\mathbf{n})} |S, M_S = S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n})\rangle \quad . \quad (2.50)$$

Die  $|S, M_S = S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n})\rangle$  sind nichts anderes als die CSFs aus Gl. 2.11 in der Besetzungszahldarstellung. Die Formulierung  $\omega(\mathbf{n})$  soll symbolisieren, daß der Spinfunktionsindex  $\omega$  bzw. seine möglichen Werte vom Besetzungszahlvektor  $\mathbf{n}$  abhängen.<sup>6</sup>

Konzeptionell geradlinig, wird in den CI-Verfahren nun eine Matrixdarstellung des elektronischen Hamilton-Operators aus Gl. 2.35 aufgebaut und anschließend diagonalisiert. In der Praxis werden alle Diagonalterme relativ zur Hartree-Fock-Energie  $E_{HF}$  angegeben. Das zu lösende Eigenwertproblem lautet dann:

$$(\mathbf{H} - E_{HF} \mathbf{1}) \mathbf{c}_i = E_i^{CI} \mathbf{c}_i \quad . \quad (2.51)$$

Der Vektor  $\mathbf{c}_0$  beschreibt nun die Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands. Der zugehörige Betrag des untersten Energie-Eigenwerts  $E_0^{CI}$  stellt eine Näherung zur Korrelationsenergie  $E_{corr}$  des Grundzustands dar. In Gestalt der höheren Eigenvektoren und Eigenwerte liefert die Diagonalisierung von Gl. 2.51 aber auch elektronisch angeregte Zustände und deren (Anregungs)-Energien. Mit geeigneten CI-Verfahren lassen sich also elektronische Anregungsspektren untersuchen, was in der Praxis das Hauptanwendungsgebiet der Methode sein dürfte.

Etwas salopp gesprochen, unterscheiden sich die verschiedenen CSF-basierten CI-Verfahren darin, welche Art von CSF-Basis generiert wird **(1)** und wie in dieser Basis die Hamilton-Matrix aufgebaut wird **(2)**.

**(1) CSF-Basis:** Grundsätzlich sind überhaupt nur Matrixelemente zwischen solchen Konfigurationen von Null verschieden, welche sich um nicht mehr als eine Doppelanregung unterscheiden. Das *Singles-Doubles*-(SD)-CI bezieht lediglich alle Einfach- und Doppelanregungen zur Hartree-Fock-Referenz in die CSF-Basis ein. Wesentlich besser auf angeregte Zustände zugeschnitten sind *Multireference*-(MR)-CI-Verfahren (oder auch *Multireference-Single-Double*-(MRSD)-CI-Verfahren), welche Einfach- und Doppelanregungen zu einem ganzen Satz von Referenzkonfigurationen konstruieren. Als Referenzkonfigurationen werden dabei diejenigen Konfigurationen gewählt, welche in den interessierenden Zuständen hohe Gewichte haben. Das in dieser Arbeit verwendete MRCI-Programm von Grimme

<sup>6</sup>Diese Formulierung trägt dem in dieser Arbeit verwendeten MRCI-Programm von Grimme und Waletzke Rechnung, welches für die Spinquantenzahl  $M_S$  die Setzung  $M_S = S$  vornimmt.

und Waletzke erlaubt es, den Referenzraum diesbezüglich in aufeinander folgenden CI-Rechnungen iterativ zu verbessern.

Eine spezielle Klasse bilden die selektierenden CI-Verfahren. Sie nehmen nicht alle generierbaren Einfach- und Doppelanregungen zu einer Referenz unbesehen in den variationell behandelten CI-Raum auf. Statt dessen wird anhand eines störungstheoretischen Kriteriums zunächst überprüft, ob die jeweilige Konfiguration bzw. die entsprechenden CSF(s) energetisch überhaupt einen nennenswerten Einfluß haben. Das eröffnet eine Möglichkeit, ohne grobe Fehler die Dimension der Hamilton-Matrix in Grenzen zu halten. Die störungstheoretisch abgeschätzten Beiträge der verworfenen Konfigurationen zur Energie können außerdem ohne weiteres zur CI-Energie hinzugeschlagen werden. Auf diese Weise sind hochgenaue Anregungsenergien selbst dann zugänglich, wenn das volle MRCI-Problem den Rahmen der vorhandenen Computerressourcen sprengen würde. Prototypen dieser Methode dürften die MRD-CI-Implementation von Buenker und Peyerimhoff [BP74, BP75, BPB78, BP85] sowie das CIPSI-Programm von Malrieu *et al.* [EDM83, CM92] sein.

**(2) Hamilton-Matrix:** Die Berechnung der Matrixelemente zwischen CSFs hängt eng mit der in Abschnitt 2.1.1 angesprochenen Konstruktion der Spinfunktionen zusammen. Hier werden lediglich die Grundzüge der *Pattern*-Technik von Wetmore und Segal [WS75, SWW78] angesprochen, welche im MRCI-Programm von Grimme und Waletzke implementiert ist. Ausgegangen wird von Matrixelementen von Ein- und Zweielektronenoperatoren in der spinfreien Variante der zweiten Quantisierung laut Gl. 2.32. Unterdrückt man die (identischen) Spinquantenzahlen in den CSFs, lauten die Matrixelemente:

$$\langle \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}) | \hat{h} | \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}') \rangle = \sum_{ij} h_{ij} \langle \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}) | \hat{E}_{ij} | \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}') \rangle \quad \text{und} \quad (2.52)$$

$$\langle \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}) | \frac{1}{r_{12}} | \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}') \rangle = \sum_{ijkl} (ij|kl) \langle \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}) | \hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il} | \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}') \rangle . \quad (2.53)$$

Neben den jeweiligen Integralen benötigt man nur die Spinkopplungs- oder  $\eta$ -Koeffizienten

$$\eta(S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}), \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}')) = \langle \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}) | \hat{E}_{ij} | \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}') \rangle . \quad (2.54)$$

Die zunächst aufwendig erscheinenden Zweiteilchen-Terme  $\langle \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}) | \hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} | \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}') \rangle$  lassen sich nämlich auf die  $\eta$ -Koeffizienten zurückführen:

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}) | \hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} | \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}') \rangle \\ &= \sum_{\{\omega''(\mathbf{n}'')\}} \langle \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}) | \hat{E}_{ij} | \mathbf{n}'', \omega''(\mathbf{n}'') \rangle \cdot \langle \mathbf{n}'', \omega''(\mathbf{n}'') | \hat{E}_{kl} | \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}') \rangle \quad (2.55) \\ &= \sum_{\{\omega''(\mathbf{n}'')\}} \eta(S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}), \mathbf{n}'', \omega''(\mathbf{n}'')) \cdot \eta(S, \mathbf{n}'', \omega''(\mathbf{n}''), \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}')) . \end{aligned}$$

Die Summe in Gl. 2.55 läuft dabei über alle möglichen Spinfunktionen  $\omega''(\mathbf{n}'')$  der intermediären Konfiguration  $\mathbf{n}''$ . Die  $\eta$ -Koeffizienten werden vorausberechnet und in einer Programmbibliothek gespeichert. Eine speziell von Wetmore und Segal ersonnene *Pattern*-Technik ermöglicht eine schnelle Zuordnung der  $\eta$ -Koeffizienten zu den Matrixelementen. Die Adresse (*Pattern*) der  $\eta$ -Koeffizienten ergibt sich aus dem Vergleich der Besetzungszahlvektoren der beteiligten Konfigurationen durch eine einfache Binärzahl-Operation (näheres in Ref. [WS75, SWW78]).

Hinsichtlich der Leistungsfähigkeit eines MRCI-Codes ist ferner von nicht zu überschätzender Bedeutung, wie die Zweielektronen-Integrale gehandhabt werden. Eine moderne Methode stellt die RI-Technik (RI für *resolution of the identity*) dar.[VAF93] Diese wird auch im MRCI-Programm von Grimme und Waletzke benutzt.

## 2.3 Dichtefunktionaltheorie<sup>7</sup>

In den in Abschnitt 2.2 vorgestellten Methoden wird ein Testansatz für die elektronische Wellenfunktion  $\Psi_N$  hergenommen und nach dem Variationsprinzip optimiert, wobei die elektronische Energie minimiert wird. Grundgedanke der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist hingegen, anstatt der Wellenfunktion die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  zur zentralen Größe zu machen und diese zu optimieren. Für ein  $N$ -Elektronensystem ist die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  gegeben durch:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad . \quad (2.56)$$

Mathematisch stellt die Elektronendichte ein wesentlich einfacheres Objekt als die Wellenfunktion dar. Erstere ist eine skalare Funktion im dreidimensionalen Raum. Letztere hingegen stellt für ein  $N$ -Teilchensystem eine Funktion auf dem hochdimensionalen Produktraum der  $3N$  räumlichen elektronischen Freiheitsgrade und der  $N$  Spinfreiheitsgrade dar.<sup>8</sup> Wenn es gelingt, die Energie allein mit der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  zu bestimmen, kann womöglich ein Großteil der Komplexität vermieden werden, mit der Verfahren zu kämpfen haben, die auf Wellenfunktionen basieren.

Theoretisches Fundament und Rechtfertigung für die Dichtefunktionaltheorie sind die Hohenberg-Kohn-Theoreme. Sie werden nachfolgend kurz dargelegt (für Beweise vgl. Ref. [PY89]). Die Theoreme nehmen zunächst ausschließlich auf einen nicht entarteten elektronischen Grundzustand Bezug. Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem stellt das überkommene Denken des Quantenchemikers auf den Kopf, nach welchem sich aus einem elektronischen Hamilton-Operator wie in Gl. 1.10 die molekulare Wellenfunktion  $\Psi_N$  durch Lösen der Schrödinger-Gleichung und aus ihr schließlich die Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  ergeben. Statt dessen wird konstatiert:

1. Hohenberg-Kohn Theorem: Die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  bestimmt das externe Potential  $v(\mathbf{r})$  bis auf eine additive Konstante.

Das externe Potential  $v(\mathbf{r})$  kann beispielsweise durch  $\hat{V}_{el,nu}$  aus Gl. 1.10 gegeben sein. Etwas anders formuliert, lautet das Theorem: Es gibt keine zwei Hamilton-Operatoren  $\hat{H}$  und  $\hat{H}'$ , welche auf verschiedene Wellenfunktionen  $\Psi$  und  $\Psi'$  aber gleichzeitig auf ein und dieselbe Dichte  $\rho = \rho'$  führen.

Dann kann die molekulare Energie als Funktional der Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  angeschrieben werden:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{el,nu}[\rho] + V_{el,el}[\rho] \quad (2.57)$$

$$= T[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + V_{el,el}[\rho] \quad . \quad (2.58)$$

<sup>7</sup>Der vorliegende Abschnitt basiert wesentlich auf Ref. [Han99]. Das Standardwerk für Dichtefunktionaltheorie ist das Buch von Parr und Yang (Ref. [PY89]).

<sup>8</sup>Das setzt genau genommen die Ortsdarstellung voraus. Primär ist  $\Psi_N$  lediglich Element des Hilbert-Raums.

$T[\rho]$  steht hier für das Funktional der kinetischen Energie,  $V_{el,el}[\rho]$  für das der Elektron-Elektron-Wechselwirkung.  $V_{el,el}[\rho]$  enthält die klassische Coulomb-Wechselwirkung

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad , \quad (2.59)$$

aber auch noch einen nichtklassischen Term.

Das Energiefunktional  $E[\rho]$  aus Gl. 2.58 gibt mit der exakten Dichte  $\rho_{exakt}$  die exakte Energie  $E_{exakt}$ . Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem liefert nun in Analogie zum üblichen Variationsprinzip eine Aussage über Testdichten  $\tilde{\rho}$ :

2. Hohenberg-Kohn Theorem: Für jeden Testansatz der Elektronendichte  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  mit  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  für alle  $\mathbf{r}$  und  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$  gilt:

$$E_{exakt} \leq E[\tilde{\rho}] \quad .$$

Am zweiten Hohenberg-Kohn-Theorem läßt sich nun ansetzen, um Prozeduren zur Minimierung der approximativen Energie  $E[\tilde{\rho}]$  zu erarbeiten. Für molekulare Anwendungen spielt in diesem Kontext das Kohn-Sham-Verfahren eine herausragende Rolle, das nachfolgend grob skizziert wird. Im Kohn-Sham-Verfahren werden Orbitale  $\phi_i$  eingeführt, um die Dichte zu repräsentieren:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad . \quad (2.60)$$

Das Energiefunktional aus Gl. 2.58 wird dann wie folgt modifiziert:

$$E[\tilde{\rho}] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \int v(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\tilde{\rho}] + E_{xc}[\tilde{\rho}] \quad (2.61)$$

$$= T_s[\tilde{\rho}] + \int v(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\tilde{\rho}] + E_{xc}[\tilde{\rho}] \quad . \quad (2.62)$$

Das Austausch-Korrelations-Energiefunktional  $E_{xc}[\tilde{\rho}]$  enthält dabei sowohl den nichtklassischen Teil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung als auch die Differenz zwischen dem ursprünglichen Funktional der kinetischen Energie  $T[\tilde{\rho}]$  und dem orbitalbasierten Ausdruck  $T_s[\tilde{\rho}]$ :

$$E_{xc}[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] - T_s[\tilde{\rho}] + V_{el,el}[\tilde{\rho}] - J[\tilde{\rho}] \quad . \quad (2.63)$$

Die optimalen Kohn-Sham-Orbitale ergeben sich als Eigenfunktionen eines Kohn-Sham-Operators  $\hat{f}_{KS}$ :

$$\hat{f}_{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.64)$$

$$= \epsilon_{i,KS} \phi_i(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.65)$$

Die Eigenwerte  $\epsilon_{i,KS}$  werden als Kohn-Sham-Orbitalenergien bezeichnet. Das Austausch-korrelationspotential  $v_{xc}(\mathbf{r})$  im Kohn-Sham-Operator  $\hat{f}_{KS}$  stellt die Funktionalableitung von  $E_{xc}[\tilde{\rho}]$  nach  $\tilde{\rho}$  dar:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\tilde{\rho}]}{\delta \tilde{\rho}} \quad (2.66)$$

Die Kohn-Sham-Gleichungen Gl. 2.64 - 2.65 sind strukturell den kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen in Gl. 2.44 ausgesprochen ähnlich. Im wesentlichen unterscheiden sie sich von letzteren darin, daß der Austauschterm im Hartree-Fock-Potential  $\hat{v}_{HF}$  (vgl. 2.46) durch das Austausch-Korrelationspotential  $v_{xc}(\mathbf{r})$  ersetzt ist.

Entsprechend können die Strategien zur Bestimmung von optimalen Hartree-Fock-Orbitalen direkt auf die Kohn-Sham-Gleichungen übertragen werden. Computerprogramme, welche Hartree-Fock-Rechnungen dienen, können mit geringen Modifikationen für Kohn-Sham-DFT-Rechnungen adaptiert werden.

Die Dichtefunktionaltheorie macht zwar zunächst nur Aussagen über den Grundzustand. Angeregte Zustände können aber in einer zeitabhängigen Variante (*Time-Dependent*-DFT oder TDDFT) behandelt werden (beispielsweise Ref. [BA96b]). Grundgedanke dieses *Response*-Formalismus ist, die Antwort (*Response*) des Grundzustands auf externe elektromagnetische Felder zu untersuchen. Die elektronischen Anregungsenergien ergeben sich dabei als die Polstellen der frequenzabhängigen Polarisierbarkeiten.

Einen Haken hat das Ganze aber: Die exakte funktionale Gestalt des Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}$  und damit des Austausch-Korrelations-Potentials  $v_{xc}(\mathbf{r})$  sind und bleiben unbekannt. Man behilft sich deswegen mit approximativen Austausch-Korrelations-Funktionalen. Sie werden kontinuierlich weiterentwickelt. Üblicherweise werden die verschiedenen Funktionale durch Akronyme bezeichnet, wobei Austausch-Funktional  $E_x$  und Korrelations-Funktional  $E_c$  separat spezifiziert werden können.

Den Prototyp bilden *Local-Density-Approximation*- oder LDA-Funktionale wie Diracs Austausch-Funktional D oder das Korrelations-Funktional VWN von Vosko, Wilk und Nusair. Sie wurden anhand des homogenen Elektronengases oder *Jellium*-Modells entwickelt. Der Siegeszug der Dichtefunktionale in der Quantenchemie begann aber erst mit der Entwicklung der genaueren, gradientenkorrigierten Funktionale. Sie hängen nicht nur von der Dichte  $\rho(\mathbf{r})$ , sondern auch von deren Gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  ab, um der Inhomogenität molekularer Elektronendichteverteilungen besser gerecht zu werden. Als wichtigste Vertreter sind hier Beckes Austausch-Korrektur B zum Dirac-Funktional und das von Lee, Yang und Parr entworfene Korrelations-Funktional LYP [LYP88] zu nennen. Anschließend wurde in den Hybrid-Funktionalen ein Teil des exakten Austausch-Terms der Hartree-Fock-Theorie in das Austausch-Funktional aufgenommen. Das BLYP-Funktional [Bec93a] und das sehr populäre B3LYP-Funktional [Bec93b, SDCF94] gehören dieser Klasse an.

Das Korrelations-Funktional LYP wurde so modelliert, daß es die Korrelationsenergie von Helium korrekt reproduziert.[Han99] Es eignet sich deswegen sehr gut, um die dynamische Korrelation zu beschreiben. Wenn das LYP-Funktional wie im B3LYP-Funktional mit einem geeigneten Austausch-Funktional kombiniert wird, entstehen höchst brauchbare und effiziente Werkzeuge, um etwa Grundzustandsgeometrien vorauszusagen. So beträgt der mittlere Fehler des B3LYP-Funktional für Bindungslängen zweiatomiger Molekülverbindungen der ersten und zweiten Periode nicht mehr als 0.6 pm, während die Hartree-Fock-Methode bei etwa gleichen Kosten im Mittel etwa um 2 pm unterschätzt.[Han99] Allerdings sieht die Lage weniger rosig aus, was die statische Korrelation angeht. Wie das Hartree-Fock- beruht auch das Kohn-Sham-Verfahren auf einem Eindeterminanten-Ansatz. Zustände mit inhärentem Multikonfigurations-Charakter sind deswegen stets problematisch.[GW99]

## 2.4 Das dichtefunktionalbasierte Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren DFT/MRCI

Der große Erfolg der konventionellen Kohn-Sham-Theorie auf dem Gebiet der dynamischen Korrelation und ihre verbleibenden Defizite in der Erfassung der statischen Korrelation lassen folgende Frage ins Blickfeld rücken: Kann die Dichtefunktionaltheorie erweitert werden, so daß ein Multikonfigurations-Zustand korrekt beschrieben wird? In der aktuellen Forschung gibt es hierzu einige Ansätze. Neben anderen (beispielsweise Ref. [PSLS02, GC00]) gehört dazu das DFT/MRCI-Verfahren von Grimme und Waletzke [GW99], von dem in dieser Arbeit ausgiebig Gebrauch gemacht wurde.

Der Zweck der DFT/MRCI-Methode ist aber nicht allein, Grundzustände mit Multikonfigurations-Charakter zu beschreiben. Statt dessen wurde das DFT/MRCI insbesondere auch darauf hin entwickelt, elektronisch angeregte Zustände berechnen zu können. Die Methode soll von der Effizienz der Dichtefunktionaltheorie im Bereich der dynamischen Korrelation profitieren, gleichzeitig aber universeller anwendbar sein als das TDDFT-Verfahren. Letztere ist nicht nur durch beträchtliche Fehlerbalken in den elektronischen Anregungsenergien (bis zu 1 eV für Valenzzustände) gekennzeichnet, sondern leidet auch unter systematischen Mängeln im Bezug auf bestimmte Klassen angeregter Zustände.[GW99, TAH<sup>+</sup>99] Dazu zählen notorisch solche Zustände, die zu erheblichen Teilen auf Doppelanregungen zurückzuführen sind.[GW99] Auch Rydberg-Zustände und *Charge-Transfer*-Zustände sind für TDDFT problematisch, wenn das verwendete Funktional die asymptotische Entwicklung des Potentials nicht korrekt als  $1/r$  wiedergibt.[GW99, TAH<sup>+</sup>99] (Hinsichtlich langreichweitiger *Charge-Transfer*-Zustände schließen Dreuw *et al.*, daß erst nichtlokale Austausch-Terme der Wechselwirkung gerecht werden.[DWHG03])

Der Grundgedanke der DFT/MRCI-Methode ist, die statische Korrelation mit einer kompakten MRCI-Entwicklung zu erfassen, während die dynamische Korrelation mittels Informationen aus konventioneller Kohn-Sham-DFT einbezogen wird. Das gelingt, indem man von einer Einteilchenbasis aus Kohn-Sham-Orbitalen ausgeht und im MRCI auf die Kohn-Sham-Orbitalenergien  $\epsilon_{i,KS}$  aus Gl. 2.65 als Einteilchen-Energien zurückgreift. Die Grenze zwischen statischer und dynamischer Korrelation ist nun allerdings fließend. Wenn die Elemente der Hamilton-Matrix mit den konventionellen *ab-initio*-Ausdrücken (insbesondere aus Ref. [WS75, SWW78]) bestimmt werden, entsteht so die Gefahr, daß Teile der bereits in dem  $\epsilon_{i,KS}$  enthaltenen Korrelationsenergie mit der CI-Entwicklung noch einmal berücksichtigt werden. Grimme und Waletzke modifizieren deswegen die Hamilton-Matrix hin zu einer effektiven, semiempirisch parametrisierten Hamilton-Matrix. Dazu ist die Einführung fünf globaler Parameter erforderlich.<sup>9</sup> Eine erfolgreiche Parametrisierung ist gegenwärtig in Verbindung mit dem BHLYP-Funktional verfügbar.

Hinsichtlich der Vermeidung der Doppelzählung der Korrelationsenergie nehmen solche Außerdiagonalmatrixelemente der Hamilton-Matrix eine Schlüsselstellung ein, welche zwischen CSFs  $|\mathbf{n}, \omega(\mathbf{n})\rangle$  und  $|\mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}')\rangle$  aus unterschiedlichen Konfigurationen  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{n}'$  entstehen. Aus diesen rekrutieren sich nämlich die hochenergetischen Doppelanregungen, welche im *ab-initio*-MRCI für die dynamische Korrelation verantwortlich sind. Deren Beitrag muß im DFT/MRCI eliminiert werden. Dazu wird ein parametrisierter Dämpfungsfaktor für diese Außerdiagonal-Matrixelemente eingeführt, welcher exponentiell mit der Energiedifferenz  $\Delta E_{nn'}$  der CSFs skaliert. Die DFT/MRCI-Außerdiagonal-Matrixelemente

<sup>9</sup>Globale Parameter sind in vielen approximativen Funktionalen ohnehin enthalten. So enthält auch das LYP-Funktional fünf solche Parameter.[Han99]

ergeben sich wie folgt aus den *ab-initio*-Matrixelementen:

$$\langle \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}) | \mathcal{H} | \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}') \rangle_{DFT/MRCI} = \langle \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}) | \mathcal{H} | \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}') \rangle p_1 e^{-p_2 \Delta E_{nn'}^4} \quad (2.67)$$

Mit den von Grimme und Waletzke erhaltenen Parametern  $p_1$  und  $p_2$  ist die Skalierung so effektiv, daß gleichzeitig auch umfangreiche Konfigurationsselektion betrieben werden kann. Diese erfolgt anders als im *ab-initio*-MRCI nicht anhand der störungstheoretischen Energiebeiträge. Statt dessen wird entschieden, ob eine CSF einbezogen oder verworfen wird, indem ihre Anregungsenergie relativ zur Referenz anhand der Differenz der Orbitalenergien abgeschätzt wird. Wenn diese Differenz kleiner als die höchste angeforderte Referenzraumenergie plus einen Selektionsschwellwert  $E_{sel}$  ist, wird die CSF einbezogen.

## 2.5 Reduzierte (Übergangs-)Dichtematrizen, Matrixelemente und Moleküleigenschaften

Reduzierte (Übergangs-)Dichtematrizen sind ein ausgezeichnetes Instrument, um die Berechnung von quantenmechanischen Matrixelementen und Erwartungswerten transparent zu machen und zu ökonomisieren. Behandelt werden hier insbesondere reduzierte (Übergangs-)Dichtematrizen für spinreine MRCI-Wellenfunktionen. Damit stellt dieser Abschnitt eine Vorbereitung für die Formulierung reduzierter (Übergangs-)Dichtematrizen zwischen MRSOCI-Wellenfunktionen in Abschnitt 3.3.4 dar.

Mit Hilfe der reduzierten (Übergangs-)Dichtematrizen lassen sich spinunabhängige Moleküleigenschaften — beispielsweise Oszillatorstärken spinerlaubter Dipolübergänge — ermitteln. Dabei sind die interessierenden Operatoren in der Regel spinfreie Eielektronen-Operatoren, so daß in erster Linie spinfreie Eiteilchen-Dichtematrizen erforderlich sind. Im Falle spinabhängiger Operatoren muß man hingegen auf Spindichtematrizen zurückgreifen, auf die hier nicht eingegangen wird. Die reduzierten Übergangs-Dichtematrizen ergeben sich als formale Verallgemeinerung der zunächst diskutierten reduzierten Dichtematrizen.

Allgemein sind für ein  $N$ -Elektronensystem mit Wellenfunktion  $\Psi_N$  die reduzierte Eiteilchen-Dichtematrix gemäß

$$\gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = N \int \cdots \int \Psi_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (2.68)$$

und ihr spinfreie Variante gemäß

$$\rho(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) = \int \gamma(\mathbf{r}'_1 s_1, \mathbf{r}_1 s_1) ds_1 \quad (2.69)$$

$$= N \int \cdots \int \Psi_N(\mathbf{r}'_1 s_1, \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N) ds_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (2.70)$$

definiert.[McW01, PY89] Wenn Gl. 2.68 - 2.70 für prinzipielle Fragestellungen auch recht ergiebig sind, so eignen sie sich doch nicht so recht für quantenchemische Rechnungen. Letztere werden mit diskreten MO-Basen durchgeführt; und ist es vorteilhaft, anstatt der kontinuierlichen Darstellung  $\rho(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1)$  in den Variablen  $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1$  eine Matrixdarstellung  $\rho_{ij}$  in der MO-Basis zu verwenden. Die reduzierten Dichtematrizen sind dann in erster Linie ein formales Hilfsmittel in den Rechnungen - und genau so sollen sie hier auch verwendet werden. Am leichtesten und ganz ohne Rückgriff auf Gl. 2.68 - 2.70 gelingt der Zugang

auf diese Form über die zweite Quantisierung. Dazu wird mit der zweitquantisierten Form eines spinfreien Eielektronen-Operators aus Gl. 2.32 der Erwartungswert bezüglich  $\Psi_N$  gebildet:

$$\langle \Psi_N | \hat{F} | \Psi_N \rangle = \sum_{ij} f_{ij} \langle \Psi_N | \hat{E}_{ij} | \Psi_N \rangle = \sum_{ij} f_{ij} \rho_{ji} = \text{tr} \{ \mathbf{f} \boldsymbol{\rho} \} \quad . \quad (2.71)$$

Dabei bedeutet  $\text{tr} \{ \mathbf{A} \}$  die Spur der Matrix  $\mathbf{A}$ . Aus Gl. 2.71 entnimmt man die gesuchte MO-Darstellung der spinfreien Eiteilchen-Dichtematrix als

$$\rho_{ji} = \langle \Psi_N | \hat{E}_{ij} | \Psi_N \rangle \quad . \quad (2.72)$$

Die Matrix  $\boldsymbol{\rho}$  ist hermitesch. Ihre Spur entspricht der Teilchenzahl:<sup>10</sup>

$$\begin{aligned} \rho_{ij}^* &= \langle \Psi_N | \hat{E}_{ji} | \Psi_N \rangle^* = \langle \Psi_N | \hat{E}_{ji}^\dagger | \Psi_N \rangle = \langle \Psi_N | \hat{E}_{ij} | \Psi_N \rangle = \rho_{ji} & (2.73) \\ \text{tr} \{ \boldsymbol{\rho} \} &= \sum_i \rho_{ii} = N \quad . & (2.74) \end{aligned}$$

1-Übergangs-Dichtematrizen  $\boldsymbol{\rho}^{[\Psi\Phi]}$  zwischen zwei Zuständen  $\Phi$  und  $\Psi$  werden in Verallgemeinerung zu Gl. 2.71 und 2.72 eingeführt:

$$\langle \Phi_N | \hat{F} | \Psi_N \rangle = \sum_{ij} f_{ij} \langle \Phi_N | \hat{E}_{ij} | \Psi_N \rangle = \sum_{ij} f_{ij} \rho_{ji}^{[\Psi\Phi]} = \text{tr} \{ \mathbf{f} \boldsymbol{\rho}^{[\Psi\Phi]} \} \quad . \quad (2.75)$$

Daß die Reihenfolge der oberen Zustandsindizes an der Matrix  $\boldsymbol{\rho}^{[\Psi\Phi]}$  hier gegenläufig zu derjenigen im Matricelement gewählt wird, kann mittels Gl. 2.68 motiviert werden: Dort wird die rechte (hier  $\Phi_N$ ) und nicht die linke Wellenfunktion (hier  $\Psi_N$ ) komplex konjugiert (vgl. auch Ref. [McW01], S. 129). Gl. 2.75 kann als allgemeingültige Definition der 1-Übergangs-Dichtematrix angesehen werden, unabhängig von der konkreten Gestalt der eingehenden Wellenfunktionen (Slaterdeterminanten, spinreine oder spingemischte Linearkombinationen von CSFs usw.). Die Gl. 2.73 - 2.74 gelten für 1-Übergangs-Dichtematrizen im allgemeinen nicht, sondern nur für den (diagonalen) Spezialfall der 1-Dichtematrizen  $\boldsymbol{\rho}^{[\Psi\Psi]}$ .

Nun wird untersucht, welche Form die 1-Übergangs-Dichtematrix  $\boldsymbol{\rho}^{[\Psi\Phi]}$  unter der speziellen Voraussetzung annimmt, daß die Zustände  $\Psi$  und  $\Phi$  durch spinreine MRCI-Wellenfunktionen repräsentiert werden, also durch Linearkombinationen von CSFs vom Typ in Gl. 2.50 mit identischen Spinquantenzahlen  $S$  und  $M_S$  (mit  $M_S = S$ ). In der Diracschen Bra-Ket-Schreibweise lauten die entsprechende Linearkombinationen für  $\Phi$  und  $\Psi$

$$|\Phi\rangle = |\Phi, S, M_S = S\rangle = \sum_{\{\mathbf{n}\}} \sum_{\omega(\mathbf{n})} a_{\mathbf{n}, \omega(\mathbf{n})} |S, M_S = S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n})\rangle \quad (2.76)$$

$$|\Psi\rangle = |\Psi, S, M_S = S\rangle = \sum_{\{\mathbf{n}'\}} \sum_{\omega'(\mathbf{n}')} b_{\mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}')} |S, M_S = S, \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}')\rangle \quad . \quad (2.77)$$

---

<sup>10</sup>Gl. 2.74 läßt sich auch als Spezialfall von Gl. 2.71 mit Einheitsoperatoren (genauer  $\hat{E} = \sum_{i=1}^N \hat{E}(i)$ ) motivieren, also letztlich als Produkt  $N\langle \Psi | \Psi \rangle$ . In einer orthonormierten Eiteilchenbasis ist die Matrixdarstellung von  $\hat{E}$  gerade die Einheitsmatrix und die Spur  $\text{tr} \{ \boldsymbol{\rho} \mathbf{E} \}$  reduziert sich auf  $\sum_i \rho_{ii}$ .

Dabei sollen die Symbole  $\Phi$  und  $\Psi$  innerhalb der Kets für spinunabhängige Quantenzahlen des Gesamtzustands und möglicherweise für Symmetrieeigenschaften stehen. Durch Einsetzen in Gl. 2.75 und Koeffizientenvergleich folgt nun:

$$\rho_{ji}^{[\Psi\Phi]} = \sum_{\substack{\{\mathbf{n}\} \\ \{\mathbf{n}'\}}} \sum_{\substack{\omega(\mathbf{n}) \\ \omega'(\mathbf{n}')}} a_{\mathbf{n},\omega(\mathbf{n})}^* b_{\mathbf{n}',\omega'(\mathbf{n}')} \langle S, S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}) | \hat{E}_{ij} | S, S, \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}') \rangle \quad . \quad (2.78)$$

Verwendet man nun noch die  $\eta$ -Koeffizienten aus Gl. 2.54, so ergibt sich die spinfreie 1-Übergangs-Dichtematrix in Abhängigkeit von den CSF-Koeffizienten  $a_{\mathbf{n},\omega(\mathbf{n})}$  und  $b_{\mathbf{n}',\omega'(\mathbf{n}')}$  sowie den  $\eta$ -Koeffizienten:

$$\rho_{ji}^{[\Psi\Phi]} = \sum_{\substack{\{\mathbf{n}\} \\ \{\mathbf{n}'\}}} \sum_{\substack{\omega(\mathbf{n}) \\ \omega'(\mathbf{n}')}} a_{\mathbf{n},\omega(\mathbf{n})}^* b_{\mathbf{n}',\omega'(\mathbf{n}')} \eta(S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}), \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}')) \quad . \quad (2.79)$$

Die in die  $\eta$ -Koeffizienten einfließenden Spinfunktionen und dem zufolge auch die  $\eta$ -Koeffizienten selbst sind reell. Wenn der Hamilton-Operator spinunabhängig ist und keine externen Felder anliegen, können auch die MO-Basis und die MRCI-Wellenfunktionen reell gewählt werden. Dann können die  $a_{\mathbf{n},\omega(\mathbf{n})}$  in Gl. 2.79 anstelle ihrer Komplex-Konjugierten benutzt werden, und auch die 1-Übergangs-Dichtematrizen sind rein reell. Gl. 2.79 ist die gesuchte Form der 1-Übergangs-Dichtematrix zwischen spinreinen MRCI-Wellenfunktionen.



## Kapitel 3

# Die Spin-Bahn-Wechselwirkung und ihre quantenchemische Beschreibung

Wie in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, vertauschen die Operatoren des elektronischen Spins  $\hat{s}_i$  und Gesamtspins  $\hat{S}$  mit dem nichtrelativistischen Hamilton-Operator  $\mathcal{H}$ . Im relativistischen Bereich gilt das aber nicht: Die Quantenzahlen  $S$  und  $M_S$  sind entsprechend keine guten Quantenzahlen mehr. Das ist beispielsweise der Grund für das Auftreten spinverbotener optischer Übergänge, deren Beschreibung eines der Ziele dieser Arbeit ist. Zugrunde liegt dem — in gewissem Sinne (vgl. Abschnitt 3.1) — die Spin-Bahn-Wechselwirkung, die im vorliegenden Kapitel diskutiert wird.

In Abschnitt 3.1 wird die Struktur von Spin-Bahn-Operatoren für Mehrteilchensysteme diskutiert. Den Ausgangspunkt bilden sogenannte volle Operatoren mit Ein- und Zweiteilchen-Termen. Im Anschluß werden mit dem *Mean-Field*-Operator und der Einzentren-Näherung Approximationen vorgestellt, die sich in praktischen Rechnungen als eminent wichtig erwiesen haben. Abschnitt 3.2 präsentiert mit der Quasientarteten Störungstheorie (*quasi-degenerate perturbation theory*, QDPT) und dem Multireferenz-Spin-Bahn-CI (*multi-reference spin-orbit CI*, MRSOCI) zwei Methoden, mit denen sich Energien spingemischter Zustände quantitativ bestimmen lassen. In Abschnitt 3.3 wird ein Überblick über spinabhängige molekulare Eigenschaften und deren Berechnung gegeben.

### 3.1 Der Hamilton-Operator der Spin-Bahn-Wechselwirkung

Von einem formalen und prinzipiellen Standpunkt aus gesehen ist es nicht ganz zulässig, die Spin-Bahn-Wechselwirkung als Ursache physikalischer Effekte sehen zu wollen. Statt dessen sind nur die Bewegungsgleichungen der relativistischen Quantentheorie wirklich fundamental. Ein einzelnes Elektron wird etwa lorentzkovariant durch die Dirac-Gleichung [Dir28] unter Annahme einer vierkomponentigen Wellenfunktion (Viererspinor) beschrieben. Erst wenn diese vierkomponentige Gleichung durch eine Transformation auf eine zweikomponentige reduziert wird, fällt ein Spin-Bahn-Term im Hamilton-Operator an.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>In der Regel existieren diese Transformationen außer für das freie Teilchen nicht in geschlossener Form. Statt dessen werden approximativ entkoppelnde Transformationen hintereinander ausgeführt, worauf hier aber nicht eingegangen wird. Explizit durchgeführte Rechnungen dazu finden sich beispielsweise in Ref. [Mos73, DF02].

Der Hamilton-Operator zerfällt dann in den spinunabhängigen Term  $\mathcal{H}_{\text{sf}}$  (Index sf für *spin-free*) und den Spin-Bahn-Term  $\mathcal{H}_{\text{SO}}$ :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{sf}} + \mathcal{H}_{\text{SO}} \quad . \quad (3.1)$$

Der spinunabhängige Term  $\mathcal{H}_{\text{sf}}$  enthält dabei in der Regel neben dem nichtrelativistischen Operator noch weitere Terme wie eine skalarrelativistische Korrektur zur kinetischen Energie.

Nun existieren allerdings mehrere solche Reduktionsschemata (eine Übersicht geben Ref. [HM99, DF02]). Entsprechend gibt es nicht *den* Spin-Bahn-Hamilton-Operator schlechthin, sondern verschiedene Versionen. Für Mehrteilchensysteme werden die Verhältnisse noch komplizierter [Mar01]: Eine vollrelativistische Mehrteilchen-Wellengleichung ist hier gar nicht bekannt. Man geht deswegen von der Dirac-Coulomb-Breit-Gleichung aus. Sie enthält aber die relativistische Elektron-Elektron-Wechselwirkung lediglich genähert als Summe aus dem nichtrelativistischen Coulomb-Term und dem Breit-Term [Bre29], der in Teilen auf Retardierungseffekte infolge der endlichen Lichtgeschwindigkeit zurückgeht. [Mar01] Spin-Bahn-Operatoren für Mehrteilchen-Systeme, welche sich durch Transformation der Dirac-Coulomb-Breit-Gleichung auf zwei Komponenten ergeben, werden dennoch als vollständige Spin-Bahn-Hamilton-Operatoren bezeichnet. [Mar01]

### 3.1.1 Der Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator

Der sogenannte Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator [Pau27] ist historisch wahrscheinlich der erste Spin-Bahn-Operator für Mehrteilchen-Systeme. Er wurde 1927 von Pauli formuliert noch bevor Dirac die nach ihm benannte, vierkomponentige Wellengleichung veröffentlichte. Der Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator lautet:

$$\mathcal{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \left\{ \sum_i \left[ -\nabla_i \left( \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\hat{r}_{i\alpha}} \right) \times \hat{p}_i \right] \cdot \hat{s}_i \right. \quad (3.2)$$

$$+ \sum_i \sum_{j \neq i} \left[ \nabla_i \left( \frac{1}{\hat{r}_{ij}} \right) \times \hat{p}_i \right] \cdot \hat{s}_i \quad (3.3)$$

$$+ \sum_i \sum_{j \neq i} \left[ \nabla_j \left( \frac{1}{\hat{r}_{ij}} \right) \times \hat{p}_j \right] \cdot \hat{s}_i \quad (3.4)$$

$$\left. + \sum_j \sum_{i \neq j} \left[ \nabla_i \left( \frac{1}{\hat{r}_{ji}} \right) \times \hat{p}_i \right] \cdot \hat{s}_j \right\} \quad . \quad (3.5)$$

Der Index  $i$  läuft dabei über die Elektronen, während der Index  $\alpha$  die Kerne bezeichnet. Die ersten beiden Terme des Operators (Gl. 3.2 und Gl. 3.3) werden *Spin-Same-Orbit*-Terme genannt, die anderen beiden (Gl. 3.4 und Gl. 3.5) *Spin-Other-Orbit*-Terme.

Formal stringent kann der Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator aus der Dirac-Coulomb-Breit-Gleichung durch eine Foldy-Wouthuysen-Transformation [FW50] gewonnen werden. Pauli leitete den Operator ab, indem er von einer nichtrelativistischen, zweikomponentigen Wellengleichung (Pauli-Gleichung) mit externen elektrischen und magnetischen Feldern ausging. Der Elektronenspin trägt in diesem Ansatz ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}_e = 2(e\hbar/2mc)\vec{s}$ . Die einzelnen Terme Gl. 3.2 - Gl. 3.5 ergeben sich, wenn für das externe elektrische Feld die Coulomb-Felder der molekularen Umgebung, also der Kerne und

Elektronen, eingesetzt werden.[Mar01, Mos73] Bewegt sich ein Elektron in einem elektrischen Feld, so erfährt es in seinem eigenen Ruhesystem ein magnetisches Feld.[Mos73] Der erste der *Spin-Same-Orbit*-Terme (Gl. 3.2) kann so als Wechselwirkung des spinmagnetischen Moments mit demjenigen Magnetfeld interpretiert werden, welches durch die Bewegung des Elektrons im elektrischen Feld der Kerne hervorgerufen wird.[Mar01, Mos73] Der andere *Spin-Same-Orbit*-Term (Gl. 3.3) entsteht entsprechend dadurch, daß sich jedes Elektron auch im elektrischen Feld der anderen Elektronen bewegt. Die *Spin-Other-Orbit*-Terme (Gl. 3.4 und Gl. 3.5) repräsentieren die Kopplung des Spinmoments eines Elektrons  $i$  mit dem Bahnmoment eines Elektrons  $j$  und den sich durch Vertauschung von  $i$  und  $j$  ergebenden Term.

Es ist allgemein üblich, anstatt der Terme in Gl. 3.2 - Gl. 3.5 den Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator in einer kompakteren Formulierung anzugeben. Eine solche Form ergibt sich, wenn man in Gl. 3.4 die Indizes  $i$  und  $j$  vertauscht und dann die Terme Gl. 3.3 - Gl. 3.5 zusammenfasst:

$$\mathcal{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \sum_i \left\{ \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \left( \frac{\hat{r}_{i\alpha}}{\hat{r}_{i\alpha}^3} \times \hat{p}_i \right) \cdot \hat{s}_i - \sum_{j \neq i} \left( \frac{\hat{r}_{ij}}{\hat{r}_{ij}^3} \times \hat{p}_i \right) \cdot \left( \hat{s}_i + 2\hat{s}_j \right) \right\} \quad (3.6)$$

$$= \sum_i \mathcal{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}}(i) + \sum_i \sum_{j \neq i} \mathcal{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}}(i, j) \quad (3.7)$$

In dieser Form besteht der Operator aus einer Summe von Einelektronen-Termen  $\mathcal{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}}(i)$  und einer Summe von Zweielektronen-Termen  $\mathcal{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}}(i, j)$ , was in Gl. 3.7 angedeutet ist.

Es ist bekannt, daß der Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator, bedingt durch die singulären Terme  $1/\hat{r}_{i\alpha}^3$  und  $1/\hat{r}_{ij}^3$ , variationell nicht stabil ist.[Mar01] Strenggenommen darf er deswegen zwar im Rahmen einer Störungstheorie erster Ordnung eingesetzt werden, aber nicht in variationellen Verfahren wie dem MRSOCI. Wenn lediglich relativ leichte Elemente bis zur ersten oder zweiten Übergangsmetallreihe behandelt werden, ist dieses Problem aber in der Praxis nicht akut.[HM99] So wird der Breit-Pauli-Operator in dieser Arbeit auch für MRSOCI-Rechnungen an organischen Thio- und Selenverbindungen eingesetzt. Die kontrahierten Atomorbitalbasen für leichte Elemente stellen keine derart kompakten Basisfunktionen zur Verfügung, daß der gefürchtete variationelle Kollaps eintreten kann. In Rechnungen an Schwerelementen wie Thallium oder Blei zeigt er sich hingegen sehr wohl.[Mar, RM96]

### 3.1.2 Die Spin-Bahn-Terme des *No-Pair*-Douglas-Kroll-Operators

Durch eine Douglas-Kroll-Transformation [DK74, Hes86, JH89] des Dirac-Coulomb-Breit-Operators gelangt man auf einen zweikomponentigen Formalismus, welcher nicht unter den oben erwähnten Schwierigkeiten der Breit-Pauli-Theorie mit singulären Operatoren leidet. Der spinabhängige Anteil des sich ergebenden Douglas-Kroll- oder auch Douglas-Kroll-Hess-Operators lautet:[Sam91, SH91, SHJ92]

$$\begin{aligned}
 H_{\text{SO}}^+ = & e^2 \hbar^2 \sum_i \left\{ \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \frac{A_i}{E_i + mc^2} \left[ \left( \frac{\hat{r}_{i\alpha}}{\hat{r}_{i\alpha}^3} \times \hat{p}_i \right) \cdot \hat{s}_i \right] \frac{A_i}{E_i + mc^2} \right. \\
 & \left. - \sum_{i \neq j} \frac{A_i A_j}{E_i + mc^2} \left[ \left( \frac{\hat{r}_{ij}}{\hat{r}_{ij}^3} \times \hat{p}_i \right) \cdot \left( \hat{s}_i + 2\hat{s}_j \right) \right] \frac{A_i A_j}{E_i + mc^2} \right\} \quad (3.8)
 \end{aligned}$$

mit

$$E_i = \sqrt{m^2 c^4 + p_i^2 c^2} \quad \text{und} \quad A_i = \sqrt{\frac{E_i + mc^2}{2E_i}} \quad (3.9)$$

Dabei bezeichnet  $\hat{E}_i$  den Operator der relativistischen kinetischen Energie.

Der Operator in Gl. 3.8 ist analog dem Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator aus Ein- und Zweielektronen-Termen aufgebaut. Er unterscheidet sich von diesem jedoch durch die kinematischen Faktoren. Sie dämpfen die  $1/\hat{r}_{i\alpha}^3$ - und  $1/\hat{r}_{ij}^3$ -Singularitäten, so daß der Douglas-Kroll-Operator nach unten beschränkt und variationell stabil ist. Er hat sich mittlerweile in der Quantenchemie bewährt.[HM99]

### 3.1.3 Die Mean-Field- und Einzentren-Näherungen

Die vollständigen Spin-Bahn-Operatoren aus Gl. 3.6 oder Gl. 3.8 sind sehr unhandlich. Wie der spinfreie Coulomb-Operator erfordern auch die Zweielektronen-Terme  $\mathcal{H}_{\text{SO}}(1, 2)$  in Spin-Bahn-Rechnungen große Ressourcen. Die Anzahl der zu berechnenden Integrale  $\langle i(1)j(2) | \mathcal{H}_{\text{SO}}(1, 2) | k(1)l(2) \rangle$  hat die Größenordnung der vierten Potenz der Anzahl  $M$  der Basisfunktionen; der Aufwand für deren Transformation von der AO- in die MO-Basis skaliert sogar etwa mit  $M^5$ . [DF02] Der Speicherbedarf für die Integrale erreicht schon für ein relativ kleines System wie das Triacetylen-Kation mit einer Basis von TZVP-Qualität den Gigabyte-Bereich. [Tat99] Um quantenchemische Anwendungen an praxisrelevanten Systemen durchführen zu können, werden daher approximative Spin-Bahn-Operatoren gebraucht.

Einen erheblichen Fortschritt in diese Richtung stellt die *Mean-Field*-Näherung [HMWG96, MW96] dar. Das Konzept des Spin-Bahn-*Mean-Field*-Operators ist eine Weiterentwicklung des *Frozen-Core*-Spin-Bahn-Operators. [Mar01]

Um den *Frozen-Core*-Operator zu motivieren, werden zunächst modifizierte Slater-Condon-Regeln für Matrixelemente des vollständigen Spin-Bahn-Operators bestimmt. [Mar01] Sie unterscheiden analog den spinfreien Slater-Condon-Regeln nach Diagonalterm, Einfachanregung und Doppelanregung. Wenn die MO-Basis reell ist, verschwinden die Diagonalterme. Die *Core-Orbitale* tragen dann einzig in den Einfachanregungen bei und zwar über die Zweielektronen-Integrale. Die Zweielektronen-Integrale mit *Core*-Beteiligung werden summiert und dem Einelektronenintegral zugeschlagen. Die explizite Evaluierung der *Core*-Beiträge muß dann nicht jedes Mal wiederholt werden, wenn ein Matrixelement zwischen zwei CSFs berechnet wird.

Wenn diese Strategie auf den Valenzraum ausgedehnt wird, resultiert die *Mean-Field*-Näherung. Es wird angenommen, daß in den Matrixelementen zwischen Einfachanregungen eine fixe, mittlere Besetzung (*Mean-Field*) der restlichen Orbitale stets eine gute Näherung ist, unabhängig davon, welches Konfigurationspaar gerade betrachtet wird. Wenn nun noch

die weniger wichtigen Zweielektronen-Integrale zwischen Doppelanregungen vernachlässigt werden, entsteht ein effektiver Einelektronen-Operator  $\mathcal{H}_{\text{SO}}^{\text{eff}}(1)$ , welcher sich aus dem originären Einelektronen-Term und dem *Mean-Field*-Anteil zusammensetzt:

$$\mathcal{H}_{\text{SO}}^{\text{eff}} = \sum_i \mathcal{H}_{\text{SO}}(i) + \sum_i \mathcal{H}_{\text{SO}}^{\text{mf}}(i) \quad . \quad (3.10)$$

Die Matrixdarstellung des *Mean-Field*-Anteils in der Basis der Valenz-MOs lautet:

$$\begin{aligned} \langle i(1) | \mathcal{H}_{\text{SO}}^{\text{mf}}(1) | j(1) \rangle = \frac{1}{2} \sum_k n_k \{ & 2 \langle i(1)k(2) | \mathcal{H}_{\text{SO}}(1,2) | j(1)k(2) \rangle \\ & - 3 \langle k(1)i(2) | \mathcal{H}_{\text{SO}}(1,2) | j(1)k(2) \rangle \\ & - 3 \langle i(1)k(2) | \mathcal{H}_{\text{SO}}(1,2) | k(1)j(2) \rangle \} \quad . \end{aligned} \quad (3.11)$$

Der Index  $k$  bezeichnet dabei ein besetztes Orbital aus dem Valenzbereich oder dem *Core*. Die Besetzungszahl  $n_k$  kann Werte zwischen 0 und 2 annehmen. Weiterentwickelte Ansätze für MCSCF- oder DFT-Verfahren greifen anstelle der Besetzungszahlen auf tatsächliche Dichtematrixelemente zurück.[MPT03, Nee05] Das ist in Störungstheorie oder in selbstkonsistenten Verfahren praktikabel, aber nicht im MRSOCI-Verfahren.

Weil mit der *Mean-Field*-Näherung aus Gl. 3.11 ein effektiver Einelektronen-Operator vorliegt, ist der Speicherbedarf für die Integrale in der MO-Basis drastisch reduziert. Ebenso entfallen zahlreiche Rechenoperationen, welche bei der Evaluierung des vollständigen Operators zwischen korrelierten Wellenfunktionen (CI-Vektoren) anfallen.

Eine erhebliche zusätzliche Effizienzsteigerung ist jedoch noch möglich, wenn alle Multi-zentren-Beiträge vernachlässigt werden. So wird die Zahl der zu berechnenden Integrale in der AO-Basis nämlich zusätzlich drastisch reduziert. Rechtfertigen läßt sich dieses Vorgehen mit der  $1/r^3$ -Abhängigkeit des Spin-Bahn-Operators. Ursprünglich für Schweratomverbindungen entwickelt [MW96], ergibt die Einzentren-Näherung auch für Verbindungen von ausschließlich leichten Elementen sehr gute Resultate. Testrechnungen am Triacetylen-Kation ergaben, daß die Spin-Bahn-Matrixelemente in der Einzentren-Näherung nur etwa 5% vom Resultat des vollständigen Operators abweichen.[TM99]

Ein Programm, das Spin-Bahn-Integrale in der Einzentren-Näherung erzeugt, ist das Programm AMFI von B. Schimmelpfennig [Sch96]. Um den Rechenaufwand zusätzlich zu reduzieren, nutzt AMFI die sphärische Symmetrie der Atome. Insbesondere läßt sich das Wigner-Eckart-Theorem [Wig59] gewinnbringend anwenden, wenn die Drehimpulsoperatoren als sphärische Tensoroperatoren erster Stufe formuliert werden.

## 3.2 Quantenchemische Berechnungen an spin-bahn-gekoppelten Systemen

Verglichen mit der nichtrelativistischen, spinfreien Quantenchemie entstehen bei der Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung zwei zusätzliche Herausforderungen: Zum einen wird die zu berücksichtigende Mehrteilchenbasis umfangreicher, weil der Spin-Bahn-Operator unterschiedliche Multiplizitäten und  $M_S$ -Quantenzahlen entsprechend den Auswahlregeln  $\Delta S = 0, \pm 1$  und  $\Delta M_S = 0, \pm 1$  koppelt. Zum anderen ist der Spin-Bahn-Operator komplexwertig. Dadurch sind der Speicherbedarf für die Hamilton-Matrix und der Rechenaufwand für deren Diagonalisierung relativ zum nichtrelativistischen, reellen Pendant erhöht.

Wenn der Spin-Bahn-Term gleichzeitig mit dem Korrelationsproblem in einer Ein-Schritt-Prozedur variationell behandelt werden soll, müssen die eingesetzten Algorithmen daher besonders effizient sein. Alternativ kann die Spin-Bahn-Wechselwirkung für leichte Systeme aber auch in einem zweiten Schritt mittels störungstheoretischer Methoden behandelt werden.

Der vorliegende Abschnitt umreißt die in dieser Arbeit benutzten quantenchemischen Methoden für die Berechnung von spin-bahn-gekoppelten Systemen. Nachdem in Abschnitt 3.2.1 und 3.2.2 einige rechen-technische Aspekte angesprochen worden sind, stellt Abschnitt 3.2.3 mit der QDPT-Methode eine Zwei-Schritt-Prozedur vor. In Abschnitt 3.2.4 folgt mit dem MRSOCI-Verfahren eine Ein-Schritt-Prozedur. Den Fokus bilden dabei stets Martin Kleinschmidts Implementierungen im SPOCK-Paket, welche speziell auf die Behandlung des Spin-Bahn-*Mean-Field*-Operators zugeschnitten sind.[KTM02, KM05, KTM05] Tiefer gehende Analysen sowie ein umfassender Überblick über die Literatur finden sich in Ref. [Mar01] und der Dissertation von Martin Kleinschmidt [Kle05].

### 3.2.1 Grundlegende Konzepte

Das Wigner-Eckart-Theorem [Wig59] ermöglicht, Spin-Bahn-Rechnungen erheblich zu ökonomisieren. Der Spin-Bahn-Operator ist jeweils ein Tensoroperator erster Stufe bezüglich des Raum- und des Spinteils.[Mar01] Als Basis des Spinteils werden nun sphärische Spin-funktionen verwendet, welche  $\hat{S}_0$ -Eigenfunktionen bzw.  $\hat{S}_z$ -Eigenfunktionen sind. Ist ein nicht verschwindendes Spin-Bahn-Matrixelement zwischen zwei Multipllettkomponenten  $|\Phi, S, M_S\rangle$  und  $|\Phi', S', M'_{S'}\rangle$  bekannt, so ergeben sich allein aus dem Wigner-Eckart-Theorem auch alle anderen der insgesamt  $(2S + 1)(2S' + 1)3$  Matrixelemente<sup>2</sup> zwischen diesen beiden Multiplletts.[Mar01] Zweckmäßig geschieht die Umrechnung mittels der skalierten  $3j$ -Symbole nach McWeeny.[McW65]

Nun sind in niedrigen Punktgruppen wie etwa  $C_{2v}$  oder  $C_s$  die oben angesprochenen sphärischen Spinfunktionen nicht symmetrieadaptiert.[Mar01] Nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe transformieren sich hier statt dessen die kartesischen Spinfunktionen. Die kartesischen Spinfunktionen sind als nullte Näherung für die spin-bahn-aufgespaltenen Feinstrukturlevels deswegen eigentlich geeigneter. Weil die kartesischen Spinfunktionen sich bei „angeschalteter“ Spin-Bahn-Wechselwirkung aus den Rechnungen jedoch ohne weiteres in Gestalt der Eigenvektoren ergeben, stellt die Basis der sphärischen Spinfunktionen keinen echten Nachteil dar. Für einen Triplettzustand lautet der Zusammenhang zwischen sphärischen und kartesischen Spinfunktionen:[Mar01]

$$T_{+1} = -\frac{T_x + iT_y}{\sqrt{2}} \quad T_0 = T_z \quad T_{-1} = \frac{T_x - iT_y}{\sqrt{2}} \quad (3.12)$$

$$T_x = -\frac{T_{-1} - T_{+1}}{\sqrt{2}} \quad T_z = T_0 \quad T_y = \frac{i(T_{-1} + T_{+1})}{\sqrt{2}} \quad (3.13)$$

Für die Algorithmen und die Diskussion ist es nützlich, wenn man den Spin-Bahn-*Mean-Field*-Operator aus Gl. 3.10 gemäß

---

<sup>2</sup>Der Faktor 3 rührt von den drei Tensor-komponenten des Spin-Bahn-Operators her.

$$\mathcal{H}_{\text{SO}}^{\text{eff}} = \sum_{i=1}^N \hat{\ell}(i) \cdot \hat{s}(i) = \sum_{\xi \in \{x,y,z\}} \sum_{i=1}^N \hat{\ell}_{\xi}(i) \cdot \hat{s}_{\xi}(i) \quad (3.14)$$

$$= \mathcal{H}_{\text{SO},x}^{\text{eff}} + \mathcal{H}_{\text{SO},y}^{\text{eff}} + \mathcal{H}_{\text{SO},z}^{\text{eff}} \quad (3.15)$$

in kartesische Summanden zerlegt. Wird eine reelle Orbitalbasis verwendet, so sind die Integrale über die Raumteile  $\langle i(1)|\ell_{\xi}|j(1)\rangle$  in den kartesischen Summanden sämtlich rein imaginär. Nun wählt man die Phasen der Spinoperatoren nach der üblichen Konvention für die Pauli-Spinmatrizen mit reellen Darstellungen von  $\hat{S}_x$  und  $\hat{S}_z$ , aber rein imaginärem  $\hat{S}_y$ . Dann sind Matrixelemente zwischen zwei CSFs oder  $LS$ -Zuständen von  $\mathcal{H}_{\text{SO},x}^{\text{eff}}$  und  $\mathcal{H}_{\text{SO},z}^{\text{eff}}$  rein imaginär, während solche von  $\mathcal{H}_{\text{SO},y}^{\text{eff}}$  reell sind.[Mar01] Außerdem verschwinden zwischen reellen Basisfunktionen alle Diagonalmatrixelemente. Die Rechnungen können weiter ökonomisiert werden, wenn die molekulare Symmetrie ausgenutzt wird: Welche der Summanden aus Gl. 3.15 jeweils nicht verschwinden und daher zu evaluieren sind, richtet sich nach dem Transformationsverhalten der Operatoren und beteiligten Zustände bezüglich der molekularen Punktgruppe oder auch der entsprechenden Doppelgruppe.[Mar01]

### 3.2.2 Berechnung von Spin-Bahn-Matrixelementen

Um die Spin-Bahn-Wechselwirkung in Mehrteilchensystemen quantenchemisch beschreiben zu können, muß man Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators zwischen Determinanten, CSFs oder auch ganzen  $LS$ -Zuständen bestimmen können. Von Martin Kleinschmidt wurde dazu eine Verallgemeinerung der in Abschnitt 2.2.2 dargestellten *Pattern*-Technik von Wetmore und Segal entwickelt.[KM05] Sie findet im SPOCK-Paket durchgängig Verwendung und wird hier deswegen kurz skizziert.

Gesucht sind Matrixelemente eines spinabhängigen Einelektronen-Operators, welcher insbesondere durch den Spin-Bahn-*Mean-Field*-Operator in Gl. 3.10 gegeben sein soll. Im Formalismus der zweiten Quantisierung hat er folgende Gestalt:

$$\mathcal{H}_{\text{SO}}^{\text{eff}} = \sum_{m,n} \ell_{mn} \left( \sum_{\mu,\nu} s_{\mu,\nu} \hat{a}_{m\mu}^{\dagger} \hat{a}_{n\nu} \right) \quad (3.16)$$

Die Indices  $m$  und  $n$  repräsentieren hier Raumorbitale, während  $\mu$  und  $\nu$  Einteilchen-Spinfunktionen darstellen.

Nachfolgend wird angenommen, daß vom Wigner-Eckart-Theorem (Abschnitt 3.2.1) reger Gebrauch gemacht wird. Matrixelemente zwischen zwei CSFs  $|S, M_S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n})\rangle$  und  $|S', M'_{S'}, \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}')\rangle$  werden nur explizit evaluiert, wenn speziell  $M_S = S$  und  $M'_{S'} = S'$  gilt. Die Matrixelemente für die anderen  $M_S$ - und  $M'_{S'}$ -Quantenzahlen sind dann aus dem Wigner-Eckart-Theorem zugänglich. Die durch Konvention festgelegten  $M_S$ -Quantenzahlen müssen nicht mehr unbedingt angegeben werden, und anstelle des Symbols  $|S, M_S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n})\rangle$  kann die Kurzschreibweise  $|S, \mathbf{n}, \omega\rangle$  treten.

Der Einelektronen-Operator aus Gl. 3.16 koppelt nur CSFs, welche relativ zueinander einfach angeregt sind. Unterscheiden sich die Konfigurationen  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{n}'$  um die Einfachanregung  $b \rightarrow a$ , so gilt für das gesuchte Matrixelement:[KM05]

$$\langle S', \mathbf{n}', \omega' | \mathcal{H}_{\text{SO}}^{\text{eff}} | S, \mathbf{n}, \omega \rangle = \ell_{ab} \cdot \left\langle S', \mathbf{n}', \omega' \left| \sum_{\mu, \nu} s_{\mu\nu} \hat{a}_{a\mu}^\dagger \hat{a}_{b\nu} \right| S, \mathbf{n}, \omega \right\rangle \quad (3.17)$$

$$=: \ell_{ab} \cdot \eta(S, S', \mathbf{n}, \omega, \mathbf{n}', \omega') \quad . \quad (3.18)$$

Das Matrixelement reduziert sich auf ein Produkt aus einem räumlichen Integral  $\ell_{ab}$  und dem Spinteil  $\eta(S, S', \mathbf{n}, \omega, \mathbf{n}', \omega')$ , der als Spinkopplungskoeffizient bezeichnet wird. Die Spinkopplungskoeffizienten lassen sich ähnlich wie die  $\eta$ -Koeffizienten für die spinfreien Operatoren von Wetmore und Segal handhaben. Sie können vorausberechnet und in einer Programmbibliothek gespeichert werden. Der Zugriff erfolgt über eine modifizierte *Pattern*-Technik.[KM05] In Gl. 3.17 sind zunächst Matrixdarstellungen  $s_{\mu\nu}$  aller drei Spinoperatoren  $\hat{s}_0$ ,  $\hat{s}_{+1}$  und  $\hat{s}_{-1}$  möglich. Wenn die Beziehung  $\hat{s}_{-1} = -\hat{s}_{+1}^\dagger$  ausgenutzt wird, brauchen jedoch lediglich Spinkopplungskoeffizienten von  $\hat{s}_0$  und  $\hat{s}_{+1}$  explizit bestimmt werden.[KM05]

### 3.2.3 Die Quasientartete Störungstheorie (QDPT)

In der Quasientarteten Störungstheorie wird eine spinabhängige Hamilton-Matrix in einer Basis aus *LS*-Zuständen aufgestellt und anschließend diagonalisiert.[Mar01] Die *LS*-Zustände werden vorher in spinfreien korrelierten Rechnungen erzeugt. In dieser Arbeit kommt dabei vor allem die DFT/MRCI-Methode [GW99] zum Einsatz. Die *LS*-Zustände gehen mit allen Multiplett-komponenten ( $|^S\Phi_{M_S=-S}\rangle, \dots, |^S\Phi_{M_S=+S}\rangle$ ) in die QDPT-Basis ein. Die Diagonalelemente der QDPT-Hamilton-Matrix sind die spinfreien Energien. In den Außerdiagonalbereichen treten die Spin-Bahn-Matrixelemente auf. Üblicherweise beläuft sich die Dimension der QDPT-Hamilton-Matrix auf weniger als hundert *LS*-Zustände. Matrizen dieser Größe können mit Routinen für komplexe Eigenwertprobleme aus Standardbibliotheken diagonalisiert werden.

Die QDPT-Methode ähnelt in gewisser Weise der entarteten Störungstheorie in 1. Ordnung. Im Unterschied zu letzterer sind die Zustände in der Basis nicht notwendigerweise alle entartet. Statt dessen können auch Zustände zusammen behandelt werden, die energetisch weit separiert sind. Werden im Extremfall alle aus einer gegebenen CSF-Basis hervorgehenden *LS*-Zustände in die QDPT-Basis aufgenommen, wird die QDPT einem MRSOCI voll äquivalent. Manche Autoren kehren diesen Zusammenhang heraus, indem sie QDPT-artige Methoden mit Terminologien wie Zwei-Schritt-Spin-Bahn-CI (*two-step spin-orbit CI*, Ref. [TPS83, VMTF00]) oder *LS*-kontrahiertes SO-CI (*LS-contracted SO-CI*, Ref. [BALH98]) belegen.

Die QDPT arbeitet jedoch in der Praxis stets mit trunkierten Basissätzen. Was die Berechnung spinabhängiger molekularer Eigenschaften angeht, besteht für sie deshalb dieselbe Gefahr wie für den *Sum-Over-States*-Ansatz in der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie: Es ist unsicher, ob die trunkierte Basis konvergierte Resultate ergibt. Speziell im Bezug auf spinverbotene strahlende Übergänge (Phosphoreszenz) ist bekannt, daß das Übergangsmoment nur langsam mit zunehmender Länge der Störentwicklung konvergiert.[LK77, VÅJ+92b] Vorteilhaft ist an der QDPT allerdings, daß ohne großen technischen Aufwand modifizierte Hamilton-Matrizen eingesetzt werden können.[Mar01] So können extrapolierte CI-Energien in der QDPT-Matrix verwendet werden. Außerdem können Spin-Bahn-Matrixelemente aus kostengünstigen *Singles*-CI-Rechnungen mit *High-Level*-CI-Energien kombiniert werden.[Mar01, TPS83, BALH98]

### 3.2.4 Das Multireferenz-Spin-Bahn-CI (MRSOCI)

In Spektren von Schweratomverbindungen ist die Nullfeldaufspaltung der Multipletts durchaus von der Größenordnung der Korrelationsenergie.[Mar01] Entsprechend kann für solche Systeme die Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht als kleine Störung angesehen werden, die nach der Bestimmung der Elektronenkorrelation beispielweise mittels der QDPT evaluiert werden kann. Statt dessen ist es geboten, die Spin-Bahn-Wechselwirkung variationell und auf dem gleichen Niveau wie die Korrelation zu behandeln. Wenn man in der intermediären Kopplung arbeitet, welche auf einer einkomponentigen, skalaren Einteilchenbasis beruht, ist das Spin-Bahn-CI (*spin-orbit CI*, SOCI) die Methode der Wahl. Auch was die Bestimmung spinabhängiger molekularer Eigenschaften angeht, sind SOCI-Verfahren von Interesse (vgl. Abschnitt 3.3). Der Grundgedanke des SOCI besteht darin, eine Matrixdarstellung des spinabhängigen Hamilton-Operators aus Gl. 3.1 in einer Determinanten- oder CSF-Basis aufzustellen und zu diagonalisieren.

In Abschnitt 3.2.4 wurde bereits der Begriff Zwei-Schritt-Spin-Bahn-CI im Bezug auf die QDPT-Methode erwähnt. In der Literatur existieren nun zwischen der QDPT und dem wirklichen Ein-Schritt-SOCI verschiedene Zwischenstufen. Sie reduzieren meist die Größe der Hamilton-Matrix, indem Konfigurationsselektion betrieben wird oder effektive Hamilton-Operatoren eingeführt werden. Auch diese Verfahren können als Zwei-Schritt-SOCI bezeichnet werden.[Mar01] Im EPCISO-Algorithmus von Vallet *et al.* [VMTF00] erfolgt beispielsweise die SOCI-Rechnung nach der korrelierten Rechnung in einem Modellraum. In diesen gehen neben den Referenzen der spinfreien Rechnung Konfigurationen ein, welche im Hinblick auf Spin-Bahn-Wechselwirkung oder Korrelation besonders wichtig sind.

Mit dem MRSOCI-Zweig des SPOCK-Pakets können Multireferenz-SOCI-Rechnungen als echte Ein-Schritt-Prozedur ausgeführt werden.[KTM05, Kle05] Für den Spin-Bahn-Operator wird dabei stets die Einzentren-*Mean-Field*-Näherung aus Gl. 3.1 herangezogen. Die Verwaltung der Konfigurationen nach dem Formalismus der zweiten Quantisierung baut auf dem MRCI-Programm [GW99, Wal01] von Grimme und Waletzke auf. Ähnliches gilt für die Behandlung der spinfreien Diagonalblöcke der Hamilton-Matrix, welche wahlweise auf *ab-initio*- oder DFT/MRCI-Niveau bestimmt werden können.

Die gewünschten Eigenwerte und Eigenvektoren des MRSOCI-Problems werden mit einem *Multi-Root*-Davidson-Algorithmus [Dav75, CPS94] bestimmt. Entweder wird dabei die komplexwertige Hamilton-Matrix oder eine doppelt so große reelle, symmetrische Matrix approximativ diagonalisiert.[KTM05] Letztere ist aus den Real- und Imaginärteilen der komplexen Matrix zusammengefügt. Sie liefert dieselben Eigenwerte wie die komplexe Matrix. Allerdings treten jeder Eigenwert und auch jeder Eigenvektor doppelt auf. Diese rein technisch bedingte Verdoppelung der Zahl der Eigenvektoren kann zu Problemen führen, wenn auch wirkliche physikalische Entartung vorliegt.[KTM05] So wurde bei MRSOCI-Rechnungen an Dublett-Zuständen beobachtet, daß die Eigenvektoren der reellen Matrix zwar unter dem reellen, aber nicht unter dem komplexen Skalarprodukt orthogonal aufeinander sind. Das war der Grund, auch eine komplexe Variante des Davidson-Algorithmus zu implementieren.[KTM05]

### 3.3 Spin-Bahn-Kopplung und molekulare Eigenschaften

Die Spin-Bahn-Kopplung wirkt sich in Gestalt der Feinstrukturaufspaltung auf die energetische Lage der elektronischen Zustände im Spektrum aus. Daneben ruft sie aber auch andere Phänomene hervor, die in dieser Arbeit unter dem Begriff spinabhängige molekulare Eigenschaften zusammengefaßt werden.

Da sind zunächst die spinverbotenen Übergänge wie Phosphoreszenz und *Intersystem-Crossing*. Spinverbotene Übergänge sind nichtrelativistisch infolge der Spinauswahlregel  $\Delta S = 0$  strikt verboten. Wird aber die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt, so sind die molekularen elektronischen Zustände keine reinen Spinzustände mehr, sondern sie sind spingemischt. Zwischen spingemischten Zuständen sind nichtverschwindende Übergangsmomente auch dann möglich, wenn der koppelnde Operator selbst spinunabhängig ist. Das ist typischerweise bei der Phosphoreszenz der Fall, wenn diese wie bei den meisten organischen Molekülen durch den spinunabhängigen elektrischen Dipoloperator vermittelt wird.

Zu den spinabhängigen Eigenschaften kann außerdem aber auch das Verhalten elektronischer Zustände in externen magnetischen Feldern gezählt werden, das in der Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie) mittels des  $g$ -Tensors oder des  $g$ -Tensor-Shifts beschrieben wird. Diese Größen beschreiben, grob gesagt, wie sich die energetische Aufspaltung eines Multipletts mit der Stärke und Orientierung des externen Magnetfelds ändert.

Der vorliegende Abschnitt befasst sich mit den spinabhängigen Eigenschaften und ihrer quantenchemischen Berechnung. Dabei werden die spinabhängigen Eigenschaften auf Matrixelemente der zugrunde liegenden Operatoren zwischen spingemischten Zuständen zurückgeführt. Gegenstand von Abschnitt 3.3.1 und Abschnitt 3.3.2 ist die Phosphoreszenz. Diese wird zunächst mit Hilfe der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie entwickelt. Abschnitt 3.3.3 diskutiert Schwächen der Störungstheorie und mögliche Alternativen, wobei ein Überblick über die aktuelle Literatur gegeben wird. Abschnitt 3.3.4 zeigt wie, Matrixelemente für spinabhängige Eigenschaften zwischen MRSOCI-Wellenfunktionen berechnet werden.

Das strahlungslose *Intersystem-Crossing* bildet eine gewisse Ausnahme, insofern in dieser Arbeit die zugrunde liegende Kopplung ausschließlich störungstheoretisch durch das Matrixelement des Spin-Bahn-Operators zwischen spinreinen Zuständen repräsentiert wird. Dieser Prozess wird nicht hier, sondern in Kapitel 4 beschrieben.

#### 3.3.1 Die Phosphoreszenz

Solange die Spin-Bahn-Wechselwirkung eine kleine Störung darstellt, tritt in einem spingemischten Zustand zu einem dominierenden  $LS$ -Zustand nur eine kleine Beimischung von Zuständen anderer Multiplizitäten hinzu. Sie kann mittels der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie beschrieben werden. Nachfolgend bezeichnen die Symbole  $S_i$  und  $T_{j\zeta}$  spinreine Singulett- bzw. Triplettzustände, wobei  $\zeta = x, y, z$  die kartesischen Triplettsublevels indiziert. Für den spingemischten Grundzustand und die Feinstrukturniveaus des untersten Triplettzustands werden hingegen  $S_0$  und  $T_{1\zeta}$  mit  $\zeta = \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  verwendet. Unter Umständen sind die Feinstrukturniveaus nicht eindeutig auf die kartesischen Triplettsublevels  $T_{1x}$ ,  $T_{1y}$  und  $T_{1z}$  zurückzuführen, sondern gehen statt dessen aus diesen erst durch eine Rotation hervor. Dann wird verallgemeinernd  $T_{1\zeta}$  mit  $\zeta = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  geschrieben.

In Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie erster Ordnung gilt nun für den spingemischten

Grundzustand  $\mathbf{S}_0$ :

$$|\mathbf{S}_0\rangle = |\mathbf{S}_0^{(0)}\rangle + |\mathbf{S}_0^{(1)}\rangle \quad (3.19)$$

$$= |\mathbf{S}_0\rangle + \sum_j \sum_\zeta \frac{\langle T_{j\zeta} | \mathcal{H}_{\text{SO}} | \mathbf{S}_0 \rangle}{E(T_j) - E(\mathbf{S}_0)} |T_{j\zeta}\rangle \quad (3.20)$$

Die Störwellenfunktion erster Ordnung stellt also eine Summe (*Sum-Over-States*) von Triplettzuständen dar. Prinzipiell können in Gl. 3.20 alle drei kartesischen Triplettsublevels  $\zeta = x, y, z$  eingehen. Die Auswahlregeln der molekularen Punktgruppe können aber dazu führen, daß bestimmte Kombinationen aus der räumlichen Symmetrie des Triplets und der Symmetrie seiner Spinsublevels wegfallen.[Mar01] Für die gestörten Wellenfunktionen der Triplettsublevels des untersten Triplettzustands gilt ähnlich:

$$|\mathbf{T}_{1\zeta}\rangle = |\mathbf{T}_{1\zeta}^{(0)}\rangle + |\mathbf{T}_{1\zeta}^{(1)}\rangle \quad (\zeta = x, y, z) \quad (3.21)$$

$$= |\mathbf{T}_{1\zeta}\rangle + \sum_i \frac{\langle S_i | \mathcal{H}_{\text{SO}} | \mathbf{T}_{1\zeta} \rangle}{E(S_i) - E(\mathbf{T}_1)} |S_i\rangle + \dots \quad (3.22)$$

In Gl. 3.22 bedeuten die Auslassungszeichen (...) Beimischungen von höheren Triplett- und Quintettzuständen. Das elektrische Dipolübergangsmoment  $|\vec{\mu}_{el}(\mathbf{S}_0 \leftarrow \mathbf{T}_{1\zeta})|$  für die Phosphoreszenzemission eines Photons aus einem der Triplettsublevels  $\mathbf{T}_{1\zeta}$  lautet nun:

$$|\vec{\mu}_{el}(\mathbf{S}_0 \leftarrow \mathbf{T}_{1\zeta})| = \left| \langle \mathbf{S}_0 | \hat{\vec{\mu}}_{el} | \mathbf{T}_{1\zeta} \rangle \right| \quad (3.23)$$

$$= \left| \left( \langle \mathbf{S}_0^{(0)} | + \langle \mathbf{S}_0^{(1)} | \right) \sum_m e\vec{r}_m \left( |\mathbf{T}_{1\zeta}^{(0)}\rangle + |\mathbf{T}_{1\zeta}^{(1)}\rangle \right) \right| \quad (3.24)$$

$$\approx \left| \langle \mathbf{S}_0^{(0)} | \sum_m e\vec{r}_m | \mathbf{T}_{1\zeta}^{(1)} \rangle + \langle \mathbf{S}_0^{(1)} | \sum_m e\vec{r}_m | \mathbf{T}_{1\zeta}^{(0)} \rangle \right| \quad (3.25)$$

Gl. 3.25 gilt bis auf den Term  $\langle \mathbf{S}_1^{(1)} | \sum_m e\vec{r}_m | \mathbf{T}_{1\zeta}^{(1)} \rangle$ , welcher erst mit den höheren, in Gl. 3.22 nur angedeuteten Triplets entsteht. Er ist sozusagen von höherer Ordnung, wenn auch formal kein Störparameter definiert wurde. Wichtig wird dieser Term, wenn der  $\mathbf{T}_1$ -Zustand und höhere Triplets nahe-entartet sind.[Mar01] Die Rayleigh-Schrödinger-Theorie erster Ordnung ist dann aber ohnehin inadäquat.[Mar01]

Einsetzen von  $|\mathbf{S}_0^{(1)}\rangle$  aus Gl. 3.20 bzw. zu  $|\mathbf{T}_{1\zeta}^{(1)}\rangle$  aus Gl. 3.22 ergibt:

$$|\vec{\mu}_{el}(\mathbf{S}_0 \leftarrow \mathbf{T}_{1\zeta})| \approx \left| \sum_i \langle S_0 | \sum_m e\vec{r}_m | S_i \rangle \frac{\langle S_i | \mathcal{H}_{\text{SO}} | \mathbf{T}_{1\zeta} \rangle}{E(S_0) - E(\mathbf{T}_1)} + \sum_j \langle T_{j\zeta} | \sum_m e\vec{r}_m | \mathbf{T}_{1\zeta} \rangle \frac{\langle T_{j\zeta} | \mathcal{H}_{\text{SO}} | \mathbf{S}_0 \rangle}{E(T_j) - E(\mathbf{S}_0)} \right| \quad (3.26)$$

Das spingemischte Übergangsmoment geht also aus Summen von Übergangsmomenten für spinerlaubte Übergänge hervor, welche mit Störkoeffizienten gewichtet sind. Das wird auch

als Borgen von Intensität (*intensity borrowing*) bezeichnet.[Mar01] Das vektorielle Übergangsmoment  $\vec{\mu}_{el}(\mathbf{S}_0 \leftarrow \mathbf{T}_{1\zeta})$  und seine einzelnen kartesischen Komponenten  $\mu_{el,x}(\mathbf{S}_0 \leftarrow \mathbf{T}_{1\zeta})$ ,  $\mu_{el,y}(\mathbf{S}_0 \leftarrow \mathbf{T}_{1\zeta})$  und  $\mu_{el,z}(\mathbf{S}_0 \leftarrow \mathbf{T}_{1\zeta})$  sind dabei zunächst komplex, weil die eingehenden spingemischten Wellenfunktionen komplex sind. Dabei können sich in Gl. 3.26 einzelne Terme nicht nur gegenseitig verstärken, sondern sich bei gegenläufigen Phasen auch kompensieren.

Aus dem Übergangsmoment in Gl. 3.25 und der Energiedifferenz  $\Delta E_{\mathbf{S}_0 \rightarrow \mathbf{T}_{1\zeta}} \approx \Delta E_{\mathbf{S}_0 \rightarrow \mathbf{T}_{1\zeta}}$  ergibt sich die Phosphorezenzrate  $k_{P\zeta}$  für ein Sublevel wie folgt:[Mar01]

$$k_{P\zeta} = \frac{4e^2}{3c^3\hbar^4} (\Delta E_{\mathbf{S}_0 \rightarrow \mathbf{T}_{1\zeta}})^3 |\vec{\mu}_{el}(\mathbf{S}_0 \leftarrow \mathbf{T}_{1\zeta})|^2 \quad (\zeta = \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \quad . \quad (3.27)$$

In den praktischen Rechnungen werden die Energiedifferenz in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ), das Dipolübergangsmoment in atomaren Einheiten ( $ea_0$ ) und die Rate in inversen Sekunden ( $\text{s}^{-1}$ ) angegeben. Der Vorfaktor in Gl. 3.27 beträgt mit diesen Einheiten  $2.0261 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1} \text{cm}^{-3} e^{-2} a_0^{-2}$ . [Mar01]

Die Feinstrukturaufspaltung beträgt in organischen Verbindungen nicht selten weniger als  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Dann sind schon bei Temperaturen von 77 K alle drei Feinstruktur-niveaus nennenswert besetzt. Unter solchen Bedingungen können die Phosphoreszenzlebensdauern  $\tau_{P\zeta} = 1/k_{P\zeta}$  mit  $\zeta = \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  nicht individuell gemessen werden. Statt dessen wird tatsächlich eine Boltzmann-gemittelte Verteilung der Strahlungslebensdauern von allen drei Feinstruktur-niveaus erhalten. Wenn der Einfachheit halber anstelle einer Boltzmann-Verteilung für alle Niveaus eine gleichmäßige Population von  $1/3$  angenommen wird, ergibt sich der Hochtemperaturgrenzwert der Phosphoreszenzrate ( $\bar{k}_P$ ) bzw. der Strahlungslebensdauer ( $\bar{\tau}_P$ ):[Mar01]

$$\frac{1}{\bar{\tau}_P} = \bar{k}_P = \frac{1}{3} (k_{P,x} + k_{P,y} + k_{P,z}) \quad . \quad (3.28)$$

Von Lohr sowie von Goodman und Laurenzi ist betont worden, daß in Gl. 3.23 die Längsform des elektrischen Dipoloperators eingesetzt werden darf, jedoch nicht die übliche nichtrelativistische Geschwindigkeitsform.[Loh66, GL68] Das gilt selbst dann, wenn der Basissatz vollständig ist. Die Diskrepanz zwischen beiden Formen entsteht im relativistischen Bereich, wenn von der vierkomponentigen Darstellung auf eine zweikomponentige transformiert wird. Korrekterweise müssen dann auch die Operatoren transformiert werden. Dabei wird anstelle der üblichen Geschwindigkeitsform des elektrischen Dipoloperators eine modifizierte Form erhalten.[Mar01] Wie folgenreich die Wahl des Operators mitunter sein kann, wird das Beispiel aus Abschnitt 3.3.2 verdeutlichen.

#### 3.3.2 Beispiel: Die Phosphoreszenz $X^1A' \leftarrow a^3A'$ in $C_s$ -Symmetrie

Planare aromatische oder heteroaromatische Systeme haben häufig einen ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-artigen  $T_1$ -Zustand  $a^3A'$ . Das ist auch für die Psoralene der Fall, deren Phosphoreszenz in Abschnitt 8.5 behandelt wird. Als Vorbereitung werden an dieser Stelle allgemeine störungstheoretische Formeln für die Phosphoreszenzübergänge aus den drei spingemischten Sublevels des  $a^3A'$ -Zustands abgeleitet. Dabei wird angenommen, daß das planare Molekül in der  $xy$ -Ebene liegt.

Zunächst gilt für den spingemischten Grundzustand  $\mathbf{S}_0$ , wenn man Gl. 3.20 und die Auswahlregeln der Punktgruppe  $C_s$  anwendet:

$$\begin{aligned}
 |S_0\rangle &= |X^1A'\rangle + \sum_i \frac{\langle i^3A', T_z | \mathcal{H}_{SO,z} | X^1A'\rangle}{E(i^3A') - E(X^1A')} |i^3A', T_z\rangle \\
 &+ \sum_j \frac{\langle j^3A'', T_x | \mathcal{H}_{SO,x} | X^1A'\rangle}{E(j^3A'') - E(X^1A')} |j^3A'', T_x\rangle \\
 &+ \sum_k \frac{\langle k^3A'', T_y | \mathcal{H}_{SO,y} | X^1A'\rangle}{E(k^3A'') - E(X^1A')} |k^3A'', T_y\rangle \\
 &= |X^1A'\rangle + \sum_i a_i |i^3A', T_z\rangle + \sum_j b_j |j^3A'', T_x\rangle + \sum_k c_k |k^3A'', T_y\rangle
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

Dabei sind die Koeffizienten  $a_i$ ,  $b_j$  und  $c_k$  lediglich Abkürzungen für die oben aufgeführten Störkoeffizienten. Ähnlich ergibt sich aus Gl. 3.22 für die spingemischten Triplettsublevels:

$$|T_{1x}\rangle = |1^3A', T_x\rangle + \sum_l A_{x,l} |l^1A''\rangle + \dots \tag{3.30}$$

$$|T_{1y}\rangle = |1^3A', T_y\rangle + \sum_l A_{y,l} |l^1A''\rangle + \dots \tag{3.31}$$

$$|T_{1z}\rangle = |1^3A', T_z\rangle + \sum_l A_{z,l} |l^1A'\rangle + \dots \tag{3.32}$$

Die Sublevels  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$  koppeln also mit Singulettz der Symmetrie  $A''$ , das dritte Sublevel  $T_{1z}$  aber mit  $A'$ -Singulettzuständen.

Wenn in den spingemischten Übergangsmomenten wie in Gl. 3.25 Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden, folgt:

$$\langle S_0 | \mu_z | T_{1x} \rangle \approx \sum_l A_{x,l} \langle X^1A' | \mu_z | l^1A'' \rangle + \sum_j b_j^* \langle j^3A'', T_x | \mu_z | 1^3A', T_x \rangle \tag{3.33}$$

$$\langle S_0 | \mu_z | T_{1y} \rangle \approx \sum_l A_{y,l} \langle X^1A' | \mu_z | l^1A'' \rangle + \sum_k c_k^* \langle k^3A'', T_y | \mu_z | 1^3A', T_y \rangle \tag{3.34}$$

$$\langle S_0 | \mu_{x/y} | T_{1z} \rangle \approx \sum_l A_{z,l} \langle X^1A' | \mu_{x/y} | l^1A' \rangle + \sum_i a_i^* \langle i^3A', T_z | \mu_{x/y} | 1^3A', T_z \rangle \tag{3.35}$$

Die elektrischen Dipolübergänge aus den spingemischten Niveaus  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$  sind also beide  $z$ -polarisiert. Die Polarisationsrichtung des dritten Übergangs  $S_0 \leftarrow T_{1z}$  liegt in der Molekülebene. Hier trägt auch die Differenz der Dipolmomente von  $S_0$ - und  $T_1$ -Zustand bei. Es gilt nämlich für die entsprechenden Koeffizienten  $A_{z,1} = -a_1^*$ .

Anhand der Differenz der Dipolmomente in Gl. 3.35 zeigt sich, wie wichtig es ist, den Dipoloperator in der Längenform einzusetzen. Mit reellen Wellenfunktionen würden nämlich alle Diagonalmatrixelemente des nichtrelativistischen Dipoloperators in der Geschwindigkeitsform verschwinden. Also wäre auch die Differenz der Dipolmomente gleich Null.[Mar01]

### 3.3.3 Probleme des Sum-Over-States-Ansatzes und Alternativen

Bereits in den 70er Jahren bestimmten Langhoff *et al.* mit Hilfe eines *Sum-Over-States*-Ansatzes die Phosphoreszenzrate des  $T_1$ -Zustands von Formaldehyd.[LD76, LK77] Da-

bei wurden die Basiszustände für die Störentwicklung mit Hilfe eines selektierenden CI-Verfahrens auf *ab-initio*-Niveau erzeugt.[LK77] Die Spin-Bahn-Kopplung wurde mit dem vollständigen Breit-Pauli-Operator evaluiert.

Der  $T_1$ -Zustand von Formaldehyd ist ( $n \rightarrow \pi^*$ )-artig und wird als  $a^3A_2$  bezeichnet. Aus den Rechnungen von Langhoff *et al.* ergab sich, daß das Feinstrukturniveau  $T_{1z}$  die Phosphoreszenz mit einer Strahlungslebensdauer  $\tau_{Pz} = 5.7$  ms dominiert, während die Lebensdauern der anderen beiden Feinstrukturniveaus etwa im Sekundenbereich liegen.[LK77] Der größte individuelle Beitrag zum spingemischten Dipolübergangsmoment  $\mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1z})$  geht aus der direkten Kopplung zwischen dem  $T_{1z}$ -Level und dem  $S_0$ -Zustand hervor. Hier ist wieder die Differenz der Dipolmomente des  $T_1$ - und des  $S_0$ -Zustands involviert (vgl. Abschnitt 3.3.1). Langhoff *et al.* stellten aber auch fest, daß die Störentwicklung selbst mit einer Basis von 100 Zuständen noch nicht konvergiert ist.[LD76] So wurde ein nennenswerter Beitrag noch für einen intermediären Singulettzustand  ${}^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$  mit einer Anregungsenergie von immerhin 10.6 eV berichtet.[LK77]

Die Berechnung einer großen Zahl korrelierter Zustände für den *Sum-Over-States*-Ansatz ist in der Praxis sehr aufwendig. Deswegen wurden alternative Methoden entwickelt, welche die explizite Summation über die intermediären *LS*-Zustände vermeiden. Die variationelle Störungstheorie von Hess *et al.* bestimmt die spingemischten Wellenfunktionen, indem die Wechselwirkung eines gegebenen spinfreien korrelierten Zustands nicht zu den *LS*-Zuständen der störenden Symmetrien, sondern zu deren CSFs formuliert werden.[HBMP82] Auf diese Weise können implizit die Beiträge aller *LS*-Zustände berücksichtigt werden, welche im Rahmen der verwendeten Basis darstellbar sind. Ein alternativer Formalismus der variationellen Störungstheorie stammt von Havriliak und Yarkony.[HY85, Yar86]

Eine formal sehr elegante Option zur Berechnung von Phosphoreszenzraten stellen *Response*-Funktionen dar: Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen *LS*-Zuständen können aus linearen *Response*-Funktionen erhalten werden. Elektrische Dipolübergangsmomente zwischen spingemischten Zuständen lassen sich auf eine quadratische *Response*-Funktion zurückführen.[ÅVM96] Entsprechende Formalismen wurden von Vahtras, Ågren und anderen abgeleitet und zunächst auf SCF- und MCSCF-Niveau implementiert.[VÅJ<sup>+</sup>92b, VÅJ<sup>+</sup>92a, ÅVM96] In Ref. [VÅJ<sup>+</sup>92a] werden für den  $T_1$ -Zustand von Formaldehyd spingemischte Übergangsmomente aus der Störungstheorie und aus *Response*-Gleichungen gegenübergestellt. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß die mit jeweils zehn Singulett- und zehn Triplettzuständen erhaltenen Übergangsmomente aus der Störungstheorie noch nicht als konvergiert angesehen werden können. In der Folge wurden *Response*-Algorithmen für *g*-Tensoren entwickelt.[VMÅ97] In jüngster Zeit wurden auch DFT-basierte Implementierungen dieser Algorithmen vorgestellt.[TRV<sup>+</sup>03, RTS<sup>+</sup>03] Von Christiansen und Gauß stammt eine *Response*-Methode auf *Coupled-Cluster*-Niveau (genauer: *coupled cluster singles and doubles, CCSD*), mit der auch Phosphoreszenzraten zugänglich sind.[CGS00, CG02]

Der in der vorliegenden Arbeit beschrittene Weg besteht darin, die spinabhängigen Moleküleigenschaften aus MRSOCI-Wellenfunktionen zu ermitteln. Ähnlich der variationellen Störungstheorie oder dem *Response*-Formalismus werden auf diese Weise implizit alle Zustände berücksichtigt, die im Rahmen der Basis darstellbar sind. Besonders attraktiv erscheint zugleich die Kombination mit der DFT/MRCI-Methode: Dieses sehr effiziente Verfahren leistet eine ausgewogene Beschreibung von statischer und dynamischer Korrelation, der weder die MSCF- noch die DFT-Variante der *Response*-Algorithmen gleichkommt.

### 3.3.4 Reduzierte (Übergangs-)Dichtematrizen für MRSOCI-Wellenfunktionen

In Analogie zu den Ausführungen in Abschnitt 2.5 lassen sich auch zur Berechnung von Moleküleigenschaften mit MRSOCI-Wellenfunktionen 1-Übergangs-Dichtematrizen einführen und mit Gewinn nutzen, vorausgesetzt, die gesuchte Eigenschaft wird durch einen spinfreien Einelektronen-Operator repräsentiert. An dieser Stelle soll für die spingemischten MRSOCI-Wellenfunktionen ein Pendant zu Gl. 2.79 formuliert werden, welche für spinreine Wellenfunktionen die 1-Übergangs-Dichtematrizen in Abhängigkeit von den CSF-Koeffizienten und den  $\eta$ -Koeffizienten angibt.

Im Vergleich zu den MRCI-Wellenfunktionen in Gl. 2.76 und 2.77 sind die spingemischten Wellenfunktionen durch zusätzliche Summationen über die  $S$ - und die  $M_S$ -Quantenzahl um einiges unhandlicher:

$$|\Phi\rangle = \sum_{S=S_{min}}^{S_{max}} \sum_{M_S=-S}^S \sum_{\{\mathbf{n}\}} \sum_{\omega(\mathbf{n})} a_{S,M_S,\mathbf{n},\omega(\mathbf{n})} |S, M_S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n})\rangle \quad (3.36)$$

$$|\Psi\rangle = \sum_{S'=S_{min}}^{S_{max}} \sum_{M'_S=-S'}^{S'} \sum_{\{\mathbf{n}'\}} \sum_{\omega'(\mathbf{n}')} b_{S',M'_S,\mathbf{n}',\omega'(\mathbf{n}')} |S', M'_S, \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}')\rangle \quad (3.37)$$

In den Gl. 3.36 und 3.37 für  $\Phi$  und  $\Psi$  wurde versucht, die Indizierung der CSFs und ihrer Koeffizienten so sparsam wie möglich zu halten. Als Folge ist allerdings der Zusammenhang zwischen der Spinquantenzahl  $S$  und dem Satz der dazu realisierbaren Konfigurationen, der durch die Besetzungszahlvektoren  $\{\mathbf{n}\}$  repräsentiert wird, nicht explizit sichtbar. Ähnliches gilt für den Index  $\omega(\mathbf{n})$  der Spinfunktionen. Mit Ausnahme von Gl. 3.41 wurde außerdem der Übersichtlichkeit halber darauf verzichtet, die CSF nach Symmetrien zu klassifizieren. Es soll aber betont werden, daß dies wegen des Umfangs von MRSOCI-Rechnungen in der Praxis wo immer möglich geschieht. Der Aspekt der Symmetrie wird in Abschnitt 5.2 wieder aufgegriffen, der die Implementation der MRSOCI-Übergangs-Dichtematrizen darlegt.

Die 1-Übergangs-Dichtematrix  $\rho^{[\Psi\Phi]}$  läßt sich mit den Wellenfunktionen in Gl. 3.36 und 3.37 nun entlang der in Abschnitt 2.5 vorgegebenen Linien aufstellen. Zusätzlich wird dabei von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß der spinfreie Anregungsoperator  $\hat{E}_{ij}$  mit den Operatoren des Gesamtspins  $\hat{S}_z, \hat{S}_+$  und  $\hat{S}_-$  bzw. den Tensoroperatoren  $\hat{S}_0, \hat{S}_{+1}$  und  $\hat{S}_{-1}$  vertauscht.[WS75] Anwendung von  $\hat{E}_{ij}$  auf eine CSF  $|S, M_S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n})\rangle$  erhält also  $S$  und  $M_S$ ; und wegen der Orthogonalität der Spinfunktionen reduziert sich die anfänglich 8-fache Summe immerhin auf eine 6-fache:

$$\rho_{ji}^{[\Psi\Phi]} = \sum_{S=S_{min}}^{S_{max}} \sum_{M_S=-S}^S \sum_{\substack{\{\mathbf{n}\} \\ \{\mathbf{n}'\}}} \sum_{\substack{\omega(\mathbf{n}) \\ \omega'(\mathbf{n}')}} a_{S,M_S,\mathbf{n},\omega(\mathbf{n})}^* b_{S,M_S,\mathbf{n}',\omega'(\mathbf{n}')} \cdot \langle S, M_S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}) | \hat{E}_{ij} | S, M_S, \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}') \rangle \quad (3.38)$$

Wiederum weil  $\hat{E}_{ij}$  und die Operatoren des Gesamtspins kommutieren, hängen die nun einzusetzenden  $\eta$ -Koeffizienten zwar von  $S$  aber nicht von  $M_S$  ab. Um das zu zeigen, kann ein Matrixelement aus Gl. 3.38 mit  $\tilde{M}_S = M_S - 1$  aus dem entsprechenden Matrixelement

### 3. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung

für  $M_S$  mittels der Schiebeoperatoren  $\hat{S}_-$  und  $\hat{S}_+$  berechnet werden. Dabei wird  $-S \leq \tilde{M}_S < S$  vorausgesetzt. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned}
& \langle S, M_S - 1, \mathbf{n}, \omega | \hat{E}_{ij} | S, M_S - 1, \mathbf{n}', \omega' \rangle \\
&= \hbar^{-1} (S(S+1) - M_S(M_S - 1))^{-\frac{1}{2}} \left( \hat{S}_- | S, M_S, \mathbf{n}, \omega \right)^\dagger \hat{E}_{ij} | S, M_S - 1, \mathbf{n}', \omega' \rangle \\
&= \hbar^{-1} (S(S+1) - M_S(M_S - 1))^{-\frac{1}{2}} \langle S, M_S, \mathbf{n}, \omega | \hat{E}_{ij} \hat{S}_+ | S, M_S - 1, \mathbf{n}', \omega' \rangle \\
&= \langle S, M_S, \mathbf{n}, \omega | \hat{E}_{ij} | S, M_S, \mathbf{n}', \omega' \rangle .
\end{aligned} \tag{3.39}$$

Eine weitaus elegantere Option des Nachweises stellt das Wigner-Eckart-Theorem dar. Für die gesuchte 1-Übergangs-Dichtematrix ergibt sich schließlich:

$$\rho_{ji}^{[\Psi\Phi]} = \sum_{S=S_{min}}^{S_{max}} \sum_{\substack{\{\mathbf{n}\} \\ \{\mathbf{n}'\}}} \sum_{\substack{\omega(\mathbf{n}) \\ \omega'(\mathbf{n}')}} \eta(S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}), \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}')) \sum_{M_S=-S}^S a_{S, M_S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n})}^* b_{S, M_S, \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}')} . \tag{3.40}$$

Weil die  $\eta$ -Koeffizienten nicht von  $M_S$  abhängen, wird die Summation über die  $M_S$ -Komponenten innen angeschrieben. Eine solche Schachtelung der Summation erweist sich in der Implementierung als günstig. Der Vollständigkeit halber sei noch eine Variante von Gl. 3.40 angegeben, welche der Zugehörigkeit der CSFs zu irreduziblen Darstellungen  $\Gamma, \Gamma'$  einer etwaigen Punktgruppe wenigstens symbolisch Rechnung trägt:

$$\rho_{ji}^{[\Psi\Phi]} = \sum_{S=S_{min}}^{S_{max}} \sum_{\substack{\{\Gamma\} \\ \{\Gamma'\}}} \sum_{\substack{\{\mathbf{n}\} \\ \{\mathbf{n}'\}}} \sum_{\substack{\omega(\mathbf{n}) \\ \omega'(\mathbf{n}')}} \eta(S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n}), \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}')) \sum_{M_S=-S}^S a_{S, M_S, \Gamma, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n})}^* b_{S, M_S, \Gamma', \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}')} . \tag{3.41}$$

Wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Hamilton-Operator berücksichtigt wird, ergeben sich komplexe Wellenfunktionen. Hier bedeutet das insbesondere komplexe MRSOCI-Vektoren und damit komplexe CSF-Koeffizienten  $a_{S, M_S, \mathbf{n}, \omega(\mathbf{n})}$  und  $b_{S, M_S, \mathbf{n}', \omega'(\mathbf{n}')}$ . Im Gegensatz zum spinfreien Fall sind die 1-Übergangs-Dichtematrizen aus Gl. 3.40 bzw. Gl. 3.41 deswegen komplexwertig.

Für spinunabhängige Einelektronen-Operatoren  $\hat{f}$  lassen sich Matrixelemente zwischen MRSOCI-Wellenfunktionen nun in Analogie zu Gl. 2.75 bestimmen.

$$\langle \Phi | \hat{F} | \Psi \rangle = \text{tr} \left\{ \mathbf{f} \boldsymbol{\rho}^{[\Psi\Phi]} \right\} = \sum_{ij} f_{ij} \rho_{ji}^{[\Psi\Phi]} . \tag{3.42}$$

Dabei wird die Spur aus dem Produkt der Integralmatrix  $\mathbf{f}$  und der 1-Übergangs-Dichtematrix berechnet, die nun allerdings komplex ist. Wird als Operator  $\hat{f}$  beispielsweise der elektrische Dipoloperator in der Längenform gewählt, können anhand von Gl. 3.42 die Übergangsdipolmomente zwischen spingemischten Zuständen bestimmt werden, die für die Phosphoreszenz maßgeblich sind.

# Kapitel 4

## Strahlungslose Übergänge

### 4.1 Was sind strahlungslose Übergänge?

Aus spektroskopischen Untersuchungen der Luminiszenz (Fluoreszenz, Phosphoreszenz) von Molekülen lassen sich eine Reihe von Erkenntnissen über die Prozesse gewinnen, durch die ein elektronisch angeregter Zustand zum Grundzustand relaxiert. Als Beispiel diene die ( $S_1 \rightarrow S_0$ )-Fluoreszenz. Experimentell zugänglich sind unter anderem die Rate  $k_F$  der Fluoreszenz<sup>1</sup>, die Lebensdauer des angeregten Zustands ( $\tau_{S_1}$ ) und die Quantenausbeute der Fluoreszenz ( $\Phi_F$ ). Letztere gibt die Häufigkeit an, mit der nach einer Photoabsorption ein Fluoreszenzereignis stattfindet. Treten in einem Ensemble von Molekülen infolge der Absorption von  $n_Q$  Lichtquanten  $n_F$  Fluoreszenzemissionen auf, ist die zugehörige Quantenausbeute

$$\Phi_F = \frac{n_F}{n_Q} \quad . \quad (4.1)$$

An vielen Systemen wurde experimentell festgestellt, daß die Quantenausbeute  $\Phi_F$  kleiner als eins ist.[KM95, Tur91] Für starre aromatische Systeme gilt beispielsweise in der Regel  $1 > \Phi_F > 0.01$ . [KM95] Neben der Fluoreszenz müssen also noch weitere Prozesse ablaufen, durch die der  $S_1$ -Zustand depopuliert wird. Diese werden als strahlungslose Übergänge bezeichnet.

Die Lebensdauer  $\tau_{S_1}$  des fluoreszierenden Zustands wird durch die Summe der Raten der Fluoreszenz ( $k_F$ ) und der strahlungslosen ( $k_{nr}$ ) Übergänge bestimmt:<sup>2</sup> Die Lebensdauer  $\tau_{S_1}$  ist infolge der strahlungslosen Übergänge kürzer als die reine Strahlungslebensdauer  $\tau_F = 1/k_F$ :

$$\frac{1}{\tau_{S_1}} = k_F + k_{nr} \quad . \quad (4.2)$$

Für die Quantenausbeute  $\Phi_F$  gilt andererseits:

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}} = \frac{k_F}{\tau_{S_1}} \quad . \quad (4.3)$$

Letztere Beziehung wird häufig verwendet, um Lebensdauern angeregter Zustände aus Quantenausbeuten zu ermitteln (und umgekehrt).

---

<sup>1</sup>Aus der Integration der zugehörigen Absorptionsbande ergibt sich die Oszillatorstärke und daraus die Zeitkonstante des Luminiszenzübergangs (Ref. [KM95], S. 246).

<sup>2</sup>Die Bezeichnung  $k_{nr}$  rührt vom englischen Adjektiv *non-radiative* her.

Um den Mechanismus strahlungsloser Übergänge zu erklären, ist in Abb. 4.1 ein molekulares Energie-Diagramm skizziert. Neben einem (thermisch populierten) vibronischen Niveau  $\Phi_0$  des elektronischen Grundzustands ist ein vibronisches Niveau  $\Phi_s$  eines angeregten elektronischen Zustands dargestellt, in den eine Anregung optisch erlaubt ist. Beispielsweise sei dies ein  $S_1$ -Niveau. Die (dunklen) vibronischen Niveaus  $\{\Phi_l\}$  gehören elektronischen Zuständen an, deren Ursprung, also das nullte Schwingungsniveau, unterhalb von  $\Phi_s$  liegt. Dabei könnte es sich um einen Triplettzustand ( $T_1$ ) oder den Grundzustand selbst handeln. Die Zustandsdichte in der Mannigfaltigkeit  $\{\Phi_l\}$  nimmt mit steigender Energie stark zu. Bei der Energie  $E_s$  des photoanregbaren Niveaus  $\Phi_s$  sei sie beträchtlich.  $v_{sl}$  symbolisiert eine Wechselwirkung zwischen  $\Phi_s$  und den  $\{\Phi_l\}$ .

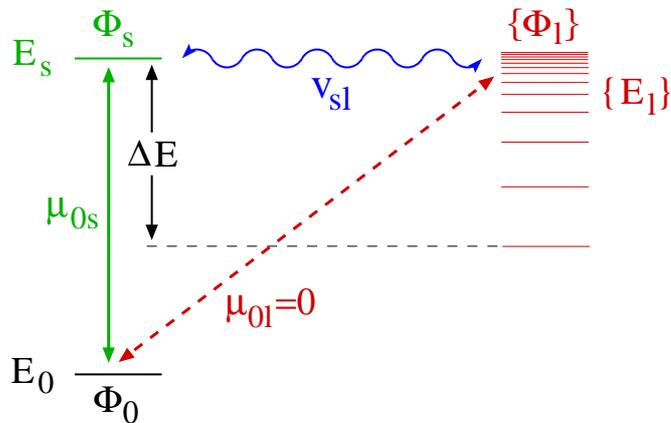


Abbildung 4.1: Ein allgemeines Modell zur Erklärung strahlungsloser Übergänge. Die Niveaus  $\Phi_0$ ,  $\Phi_s$  und  $\{\Phi_l\}$  entsprechen vibronischen Zuständen.  $\mu_{0s}$  und  $\mu_{0l}$  bezeichnen elektrische Übergangsdipolmomente.

Nach einer Photoanregung in das Niveau  $\Phi_s$  kann das Molekül nun einerseits durch Emission eines Photons in den Grundzustand zurückfallen. Andererseits erlaubt die Kopplung  $v_{sl}$  eine strahlungslose elektronische Relaxation vom hellen Niveau  $\Phi_s$  in (praktisch) isoenergetische Niveaus der dunklen Mannigfaltigkeit  $\{\Phi_l\}$ . Ändert sich die Spinmultiplizität infolge dieses strahlungslosen Übergangs nicht, redet man von *Interner Konversion* (IC, z. B.  $S_1 \rightsquigarrow S_0$ ). Andernfalls wird der Begriff *Intersystem-Crossing* (ISC, z. B.  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ ) oder auch *Interkombination* verwendet.

Als Wechselwirkung  $v_{sl}$  fungieren bei Internen Konversionen und *Intersystem-Crossings* letztlich nicht-adiabatische Kopplungen zwischen den beteiligten elektronischen Zuständen. Strahlungslose elektronische Übergänge sind also nicht-adiabatischer Natur. Ihr Auftreten kann direkt mit Schlagwort *Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung* in Verbindung gebracht werden. Allerdings müssen die nicht-adiabatischen Kopplungen nicht notwendigerweise explizit in der Gestalt einer Ableitung der adiabatischen Wellenfunktion nach Kernkoordinaten wie in Gl. 1.18 auftreten. Die genaue Gestalt der Kopplungsterme ist abhängig vom verwendeten Basissatz. Im Fall der *Intersystem-Crossings* bilden spinreine Wellenfunktionen (Spin-Eigenfunktionen) eine diabatische Basis, in der die Spin-Bahn-Wechselwirkung als (diabatischer) Kopplungsterm erscheint. Man kann daher genauso sa-

gen, daß *Intersystem-Crossings* durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung befördert werden. Typischen Raten strahlungsloser Prozesse sind in Tab. 4.1 denen strahlender elektronischer Übergänge und denen der Kernschwingungen und Schwingungsrelaxation gegenübergestellt. Die spinerlaubten Internen Konversionen sind häufig um einige Zehnerpotenzen schneller als die spinverbotenen *Intersystem-Crossings*. Ausnahmen sind ISCs vom Typ  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ , die Raten von bis zu  $10^{11} \text{ s}^{-1}$  annehmen können. *Intersystem-Crossings* in die Triplett-Mannigfaltigkeit stellen daher häufig einen effizienten Relaxationskanal für den  $S_1$ -Zustand dar. Entsprechend sind vielen organischen Verbindungen die Triplettquantenausbeuten nach Photoanregung hoch.[Tur91] Neben dem direkten Prozess  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  sind auch *Intersystem-Crossings* in intermediäre Triplets möglich, denen sich ein weiterer strahlungsloser Übergang in den  $T_1$  anschließt ( $S_1 \rightsquigarrow T_n \rightsquigarrow T_1$ ).

Nach der vielfach experimentell bestätigten Regel von Kasha kann Fluoreszenz meist nur aus dem  $S_1$ -Zustand und Phosphoreszenz meist nur aus dem  $T_1$ -Zustand detektiert werden. Das ist allerdings auch eine Frage der Detektionstechnik. Prominente Ausnahme der Regel von Kasha ist das Azulen, welches aus dem  $S_2$ -Zustand fluoresziert.[Tur91] Daneben gibt es einige wenige Beispiele wie Dimethylbenzaldehyd für Phosphoreszenz aus dem  $T_2$ -Zustand.[DMB76] In diesen Fällen sind  $T_1$  und  $T_2$  aber nahe-entartet, so daß der  $T_2$ - aus dem  $T_1$ -Zustand thermisch populiert werden kann. Strahlungslose Übergänge von angeregten Zuständen in den Grundzustand sind meist sehr langsam, weshalb die Quantenausbeuten der strahlenden Prozesse relativ hoch sind. Zwischen zwei angeregten Zuständen sind strahlungslose Übergänge dagegen meist sehr effektiv. Auf eine Anregung in höhere Zustände folgt daher meist eine rasche strahlungslose Relaxation in den  $S_1$ - oder den  $T_1$ -Zustand. Die Lumineszenz aus höher angeregten Zuständen wird dadurch marginalisiert. Der  $S_1$ - und insbesondere der  $T_1$ -Zustand besitzen dagegen relativ hohe intrinsische Lebensdauern<sup>3</sup>. Lumineszenz und Photochemie spielen sich also im wesentlichen aus dem  $S_1$  und dem  $T_1$  ab.

Tabelle 4.1: Die typischen Zeitskalen molekularer Prozesse. Mit Ausnahme von  $k_{IVR}$  handelt es sich bei den Größenordnungen um Richtwerte aus Lehrbüchern.

Prozess	Rate	Größenordnung [ $\text{s}^{-1}$ ]	Quelle
Fluoreszenz	$k_F$	$10^6 - 10^9$	[KM95]
Phosphoreszenz	$k_P$	$10^{-2} - 10^4$	[KM95]
Interne Konversion $S_n \rightsquigarrow S_1$	$k_{IC}$	$10^{12} - 10^{14}$	[KM95]
Interne Konversion $S_1 \rightsquigarrow S_0$	$k_{IC}$	$< 10^8$	[KM95]
Intersystem-Crossing $S_1 \rightsquigarrow T_1$	$k_{ISC}$	$10^6 - 10^{11}$	[KM95]
Intersystem-Crossing $T_1 \rightsquigarrow S_0$	$k_{ISC}$	$10^4 - 10^{-1}$	[KM95]
intramolek. vibratorische Redistribution	$k_{IVR}$	$10^{10} - 10^{13}$	[BLS+97, CPC+03]
intermolek. Schwingungsrelaxation	$k_{VER}$	$\leq 10^{13}$	[KM95]
molekulare Schwingung	$\nu_{vib}$	$10^{12} - 10^{14}$	[Tur91]
Infrarotemission	$k_{IR}$	$\leq 10^2$	[Tur91]

<sup>3</sup>Gemeint sind Lebensdauern in Abwesenheit von Quenching und photochemischen Reaktionen.

Die Regel von Kasha hängt eng zusammen mit der Faustregel vom energetischen Abstand (*energy gap law*), welche von Siebrand an experimentellen Raten für ( $S_1 \rightsquigarrow S_0$ )- und ( $T_1 \rightsquigarrow S_0$ )-Prozesse in aromatischen Kohlenwasserstoffen belegt wurde.[Eng79] Danach fallen die Raten strahlungsloser Übergänge näherungsweise exponentiell mit steigender elektronischer Energiedifferenz der beteiligten Zustände ab:[MO95]

$$k_{IC} \approx A e^{-\Delta E/\hbar\omega_*} \quad (4.4)$$

$A$  und  $\omega_*$  sind dabei adjustierbare Parameter. Die ungewöhnlich geringe Rate der Internen Konversion ( $k_{IC}(S_2 \rightsquigarrow S_1) \approx 7 \cdot 10^8 s^{-1}$ ) in Azulen, die die hohe Quantenausbeute der ( $S_2 \rightarrow S_0$ )-Fluoreszenz bedingt, kann auf diese Weise mit einem außerordentlich großen Energieabstand  $\Delta E(S_2 - S_1) \approx 40$  kcal/mol in Verbindung gebracht werden.[KM95]

Nach diesen eher phänomenologischen Erörterungen werden nun einige prinzipielle Aspekte diskutiert, die gerade im Hinblick auf eine theoretische Behandlung von strahlungslosen Übergängen von Interesse sind.

Bislang wurde lediglich gesagt, daß das System vom Niveau  $\Phi_s$  in isoenergetische Niveaus der Mannigfaltigkeit  $\{\Phi_l\}$  übergeht. Der Ursprung dieser Mannigfaltigkeit liegt nach Abb. 4.1 um die Energie  $\Delta E$  unterhalb von  $\Phi_s$ . Zunächst wird daher ein (hoch-)angeregtes Niveau von  $\{\Phi_l\}$  populiert. Durch den strahlungslosen Übergang wird letztlich elektronische Anregungsenergie in Schwingungsenergie umgewandelt. In einem dichten kondensierten Medium kann diese Schwingungsenergie rasch ( $k_{VER}$ , Tab. 4.1) durch intermolekulare Schwingungsrelaxation infolge von Stößen an die Umgebung abgeben werden. Das System wird in der Mannigfaltigkeit  $\{\Phi_l\}$  dadurch thermisch equilibriert.

Was geschieht aber nun in der Gasphase bei extrem niedrigen Drücken? Hier wird die Dissipation der Schwingungsenergie in die Umgebung aufgrund der niedrigen Stoßfrequenz weitgehend unterbunden. Solange das System aber nicht in der Mannigfaltigkeit  $\{\Phi_l\}$  relaxiert, ist der Rückweg in den hellen Zustand energetisch noch erlaubt. In der quantenmechanischen Beschreibung müssen  $\Phi_s$  und die  $\{\Phi_l\}$  aufgrund der Kopplungen  $v_{sl}$  nichtstationären Zuständen entsprechen. Wird das System in dem Niveau  $\Phi_s$  präpariert, so oszilliert es zwischen  $\Phi_s$  und den  $\{\Phi_l\}$  hin und her. Bei einer endlichen Gesamtzahl koppelnder diskreter Niveaus ist die Zeitentwicklung periodisch. Das System wird nach einer gewissen Zeit, der Poincare-Rekurrenzzeit, in  $\Phi_s$  zurückkehren und könnte dann ein Photon emittieren. Die Quantenausbeute der Lumineszenz sollte aufgrund dieser Überlegungen unter kollisionsfreien Bedingungen gleich eins sein.

Experimentell wurden im krassen Widerspruch dazu gefunden, daß bei sehr niedrigen Drücken die Fluoreszenzquantenausbeuten dennoch kleiner als eins sind (beispielsweise  $\Phi_F \approx 0.4$  für Benzen).[Fon76a] Die Auflösung des Widerspruchs besteht darin, daß ein Molekül von einer gewissen Größe an sein eigenes Wärmebad darstellen kann. Je größer die Zahl der Kernfreiheitsgrade ist, desto größer ist die Zustandsdichte vibronischer Niveaus in  $\{\Phi_l\}$  bei der Energie  $\Delta E$  (vgl. Abb. 4.1). Die Kopplung  $v_{sl}$  ist nun nicht für alle Niveaus dieselbe. Niveaus, die mit  $\Phi_s$  nur schwach gekoppelt sind, können aber durch die intramolekulare Schwingungsredistribution (*intramolecular vibrational redistribution, IVR*) erreicht werden. Letztere wird durch Kopplung der Schwingungen untereinander vermittelt. Die hat einen ähnlichen Effekt wie ein äußeres Wärmebad. Die Zeitentwicklung ist zwar theoretisch trotzdem periodisch, aber die Rekurrenzzeit kann länger als jedes in der Praxis realisierbare Experiment werden. Ein strahlungsloser Übergang kann daher auch im isolierten Molekül in der Gasphase praktisch irreversibel sein. Moleküle müssen also unter kollisionsfreien Bedingungen keine Lumineszenzquantenausbeuten von eins aufweisen.

Sehr kleine Moleküle verhalten sich aber komplett anders: Die Lebensdauern der fluoreszierenden angeregten Zustände von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_2$  liegen bei sehr niedrigen Drücken in scheinbarem Widerspruch zu Gl. 4.2 sogar oberhalb der hypothetischen reinen Strahlungslebensdauer, die sich aus der Integration des Absorptionsspektrums ergibt.[Fon76a] Dies wird als Douglas-Effekt bezeichnet. Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind in diesen dreiatomigen Systemen unter denselben Bedingungen nahe an eins. Mit Gl. 4.3 folgt dann, daß irreversible strahlungslose elektronische Relaxation in diesen kleinen Molekülen unter sehr niedrigen Drücken nicht oder praktisch nicht stattfindet.

Das läßt sich qualitativ mit einem molekularen Energieniveau-Diagramm ähnlich dem in Abb. 4.1 erklären. Allerdings stellt die dunkle Mannigfaltigkeit  $\{\Phi_l\}$  aufgrund der niedrigen Schwingungszustandsdichte hier kein Quasikontinuum dar. Daß ein irreversibler strahlungsloser elektronischer Übergang in isolierten, kleinen Molekülen nicht stattfinden kann, läßt sich gerade mit der geringen Zustandsdichte in der Mannigfaltigkeit  $\{\Phi_l\}$  begründen: Ein System mit sehr wenigen Schwingungsfreiheitsgraden kann nicht als sein eigenes Wärmebad fungieren. Anders gesagt: Die Poincare-Rekurrenzzeit ist in diesen Systemen nicht länger als jede praktisch durchführbare Messung, sondern relativ kurz.

Im Kleinstmolekül ergibt sich als Ergebnis der Kopplung des hellen Niveaus  $\Phi_s$  mit den  $\{\Phi_l\}$  ein diskretes Spektrum von wohlseparierten Niveaus  $\{\Psi_n\}$ . Letztere sind Eigenzustände des molekularen Hamilton-Operators inklusive der Kopplung  $v_{sl}$  und stellen Superpositionen von  $\Phi_s$  und den  $\{\Phi_l\}$  dar. Das Übergangsdipolmoment  $\langle \Psi_0 | \mu | \Psi_n \rangle$  der  $\{\Psi_n\}$  richtet sich nach der jeweiligen Beimischung des hellen (nicht-stationären) Niveaus  $\Phi_s$ , weil dieses als einziges ein nicht-verschwindendes Übergangsdipolmoment  $\mu_{0s}$  besitzt. Bei starker Kopplung  $v_{sl}$  wird das Übergangsdipolmoment  $\langle \Psi_0 | \mu | \Psi_n \rangle$  jedes einzelnen Niveaus  $\Psi_n$  signifikant niedriger als  $\mu_{0s}$ . Die Summe aller  $\langle \Psi_0 | \mu | \Psi_n \rangle$  entspricht dem Übergangsdipolmoment des hypothetischen ungestörten Niveaus  $\Phi_s$ . Genau diese Summe bzw. die Summe der entsprechenden Oszillatorstärken ergibt sich nun aber bei der Integration des Absorptionsspektrums. Die Rate  $k_F$  der Lumineszenz der einzelnen  $\Psi_n$  wird aber durch die einzelnen  $\langle \Psi_0 | \mu | \Psi_n \rangle$  bestimmt. Weil bei extrem niedrigen Drücken Kleinstmoleküle nicht strahlungslos relaxieren, entsprechen die Lebensdauern der  $\Psi_n$  deren reinen Strahlungslebensdauern. Die Lebensdauern der individuellen Niveaus  $\Psi_n$  sind damit länger als die Strahlungslebensdauer des nichtstationären hellen Niveaus  $\Phi_s$ , die durch die integrierte Oszillatorstärke aller  $\Psi_n$  repräsentiert wird. Qualitativ ist der Douglas-Effekt somit erklärt.

Die obige Diskussion des Douglas-Effekts in Zusammenhang mit den Quantenausbeuten von eins bei Kleinstmolekülen weist auf einen sehr wichtigen Aspekt hin: Um überhaupt einen strahlungslosen Übergang beobachten zu können, muß das System in einen nichtstationären Zustand präpariert werden.[MO95] Weil strahlungslose Übergänge ohne Beteiligung äußerer elektromagnetischer Felder ablaufen, heißt das, das System darf in keinen Eigenzustand des gesamten molekularen Hamilton-Operators (inklusive der Kopplung  $v_{sl}$ ) präpariert werden. Der präparierte Zustand hängt aber letztlich von der Technik des Experiments ab. So wird man auch bei isolierten Kleinstmolekülen eine zeitliche Änderung der Lumineszenz beobachten, wenn man in der Lage ist, einen entsprechenden nicht-stationären Zustand (beispielsweise  $\Phi_s$ ) zu präparieren. Das kann mit einem geeignet geformten Laserpuls erreicht werden. Die Lumineszenzintensität wird in diesem Fall allerdings nicht monoton abnehmen, sondern Oszillationen zeigen. Diese *Quantum Beats* resultieren aus resonanten Übergängen zwischen  $\Phi_s$  und dunklen Zuständen  $\{\Phi_l\}$ . [MO95, Fon76a] Die dunkle Mannigfaltigkeit  $\{\Phi_l\}$  wird also durchaus populiert. Nur irreversibel ist dieser Übergang eben nicht, sondern die Population oszilliert sehr schnell hin und her. Die Frequenz der *Quantum Beats* steht in direktem Zusammenhang zur oben erwähnten kurzen Rekur-

renzzeit.

Irreversibilität wird in der Literatur mitunter als notwendige Eigenschaft eines strahlungslosen elektronischen Übergangs bezeichnet. So heißt es bei Medvedev und Osherow ([MO95], S. 15): „... *it makes sense to speak of a radiationless transition if and only if the electron-vibration energy transfer is irreversible*“. Entsprechend folgt dann, daß in Übereinstimmung mit Gl. 4.3 strahlungslose elektronische Übergänge in isolierten, kleinen Molekülen mit Lumineszenzquantenausbeuten von eins nicht auftreten ([MO95], S. 81): „... *hence the radiationless transitions in isolated small molecules do not exist*“. Der Sprachgebrauch ist allerdings nicht einheitlich: May und Kühn konstatieren lediglich ([MK00], S. 223): „*Since the radiation field does not take part in this type transition, it is also called radiationless*“. Statt dessen unterscheiden sie kohärente und inkohärente elektronische (strahlungslose) Übergänge, je nachdem die begleitende Schwingungsrelaxation (intra- oder intermolekular) langsam oder schnell ist. Irreversibilität ist dann den inkohärenten Übergängen eigen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, nach Englman für irreversible Prozesse den Begriff strahlungsloser Zerfall (oder auch strahlungslose Relaxation) zu verwenden.[Eng79]

Ultraschnelle Interne Konversionen finden auf einer Zeitskala von wenigen Femtosekunden ( $k_{IC}$  im Bereich  $10^{14}s^{-1}$ , s. Tab. 4.1) statt. Sie verlaufen damit sogar rascher als die intramolekulare Schwingungsredistribution. Solche Übergänge wären nach Medvedev und Oshorov daher wohl kaum als strahlungslose Übergänge zu bezeichnen. Gleiches gilt für ein ultraschnelles *Intersystem-Crossing* des Moleküls ClF in einer Argon-Matrix.[BGK<sup>+</sup>02, KM04] Für dieses System wurde in einer kombinierten experimentellen und theoretischen Studie ein Bereich von 250 bis 60 fs für die Zeitkonstante des *Intersystem-Crossings* angegeben. Wollte man diesen Phänomenen den Terminus strahlungsloser Übergang absprechen, dürfte man streng genommen hier auch nicht mehr von Interner Konversion oder *Intersystem-Crossing* reden. Statt dessen müßte man auf *Spin-Flip* oder ähnliches ausweichen. In dieser Arbeit wird deswegen der Standpunkt von May und Kühn übernommen, nach dem strahlungslose Übergänge nicht notwendigerweise irreversibel sein müssen.

### 4.2 Das Bixon-Jortner-Modell

In den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden eine Reihe von halbquantitativen Modellen strahlungsloser elektronischer Übergänge entwickelt. Sie waren eine Reaktion auf die kurz zuvor durchgeführten Experimente zum molekularen Lumineszenzverhalten, deren teils erstaunliche oder widersprüchliche Ergebnisse bereits in Abschn. 4.1 beschrieben wurden. Diese Modelle sollten nachvollziehbar machen, warum strahlungslose elektronische Relaxation in kondensierter Phase oder auch im Vakuum überhaupt beobachtet werden kann. Die bekanntesten dieser Ansätze sind die Theorie von Robinson und Frosch [RF62, RF63] für die kondensierte Phase und das Modell von Bixon und Jortner [BJ68, BJ69], welches insbesondere im Hinblick auf isolierte Moleküle entwickelt wurde. Letzteres soll hier kurz diskutiert werden, um einige der in Abschn. 4.1 angesprochene Begriffe wie Rekurrenzzeit und praktische Irreversibilität konkretisieren zu können. Neben den Originalveröffentlichungen von Bixon und Jortner finden sich ausführlichere Darstellungen auch in den Referenzen [MO95, Fon76a, Str89].

Um das Bixon-Jortner-Modell zu formulieren, wird zunächst die quantenmechanische Zeitentwicklung eines Systems untersucht, das durch ein Niveaudiagramm wie in Abb. 4.1 dargestellt werden kann. Anschließend werden die von Bixon und Jortner vorgeschlagenen radikalen Vereinfachungen vorgenommen, um eine analytische Lösung in Abhängigkeit von wenigen Parametern angeben zu können.

### Die Zeitentwicklung der Population des Niveaus $\Phi_s$

Als Basis dienen im folgenden die vibronischen Niveaus nach Abb. 4.1. Unter Verwendung der Diracschen Bra-Ket-Schreibweise werden sie als  $|s\rangle$  und  $\{|l\rangle\}$  bezeichnet. Die Werte, über die der Index  $l$  läuft, sollen unspezifiziert bleiben. Die nicht verschwindenden Matrixelemente des molekularen Hamilton-Operators seien also gegeben durch:

$$\langle s|\hat{\mathcal{H}}|s\rangle = E_s \quad \langle l|\hat{\mathcal{H}}|l\rangle = E_l \quad \langle s|\hat{\mathcal{H}}|l\rangle = v_{sl} \quad . \quad (4.5)$$

Dabei sollen alle Matrixelemente in Gl. 4.5 reell sein. Dann lassen sich die stationären Zustände des Systems als Linearkombination

$$|n\rangle = a_{sn}|s\rangle + \sum_l a_{ln}|l\rangle \quad (4.6)$$

der Basisvektoren mit reellen Koeffizienten  $a_{sn}$  und  $a_{ln}$  ansetzen. Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten ergeben sich, wenn man den Ansatz in die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{\mathcal{H}}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (4.7)$$

einsetzt und anschließend von links mit  $\langle s|$  bzw.  $\langle l|$  multipliziert. Dies führt auf:

$$\xrightarrow{\langle s|} (E_s - E_n) a_{sn} + \sum_l v_{sl} a_{ln} = 0 \quad (4.8)$$

$$\xrightarrow{\langle l|} v_{ls} a_{sn} + (E_l - E_n) a_{ln} = 0 \quad (\text{für alle } l). \quad (4.9)$$

Auflösen der letzten Gleichung gibt für die  $a_{ln}$ :

$$a_{ln} = \frac{v_{ls}}{E_n - E_l} a_{sn} \quad (\text{für alle } l). \quad (4.10)$$

Setzt man dies in Gl. 4.8 ein, erhält man eine Bestimmungsgleichung für die Energien:

$$E_n - E_s = \sum_l \frac{v_{sl}^2}{E_n - E_l} \quad . \quad (4.11)$$

Dabei wurde  $v_{sl} = v_{ls}$  ausgenutzt, was aus der Hermitizität der Hamilton-Matrix für den Spezialfall reeller Matrixelemente folgt. Das Resultat ist formal völlig identisch mit dem einer Störungsrechnung in zweiter Ordnung. Für die Koeffizienten  $a_{sn}$ , mit denen das optisch helle Niveau in die einzelnen stationären Zustände  $|n\rangle$  eingeht, bekommt man mit Gl. 4.10 und der Normierungsvorschrift

$$a_{sn}^2 + \sum_l a_{ln}^2 = 1 \quad (4.12)$$

die Bestimmungsgleichung

$$a_{sn}^2 = \left( 1 + \sum_l \frac{v_{ls}^2}{(E_n - E_l)^2} \right)^{-1} \quad . \quad (4.13)$$

Bislang wurde in den Gleichungen jede Zeitabhängigkeit unterdrückt, weil zum Auffinden der stationären Zustände die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung verwendet wird und

die Koeffizienten  $a_{sn}$  und  $a_{ln}$  zeitunabhängig sind. Von nun an wird die Zeitabhängigkeit der Zustände explizit kenntlich gemacht. Gesucht ist eine Vorschrift, anhand der aus der Wellenfunktion  $|\Psi(t_0)\rangle$  zum Zeitpunkt  $t_0$  die Wellenfunktion  $|\Psi(t)\rangle$  zu einem späteren Zeitpunkt  $t$  folgt. Weil der Hamilton-Operator selbst zeitunabhängig ist, lautet diese Vorschrift für die Zeitentwicklung:

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar}|\Psi(t_0)\rangle \quad . \quad (4.14)$$

Gl. 4.14 läßt sich formal durch Integration der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung erhalten. Eine saubere Ableitung unter Einführung des Zeitentwicklungsoperators findet sich beispielsweise in dem Buch von Sakurai.[Tua94] Im folgenden wird  $t_0 = 0$  gesetzt. Wird das System zum Zeitpunkt  $t_0 = 0$  in den Zustand  $|\Psi(0)\rangle = |s\rangle$  präpariert, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß es sich zum späteren Zeitpunkt  $t$  immer noch in  $|s\rangle$  befindet, gegeben durch die Korrelationsamplitude oder Überlebenswahrscheinlichkeit<sup>4</sup>

$$P_{ss}(t) = |\langle\Psi(0)|\Psi(t)\rangle|^2 \quad (4.15)$$

$$= \left| \langle s|e^{-i\hat{H}t/\hbar}|s\rangle \right|^2 \quad . \quad (4.16)$$

Schiebt man nun in die letzte Gleichung die Vollständigkeitsrelation  $\hat{1} = \sum_n |n\rangle\langle n|$  ein und benutzt die triviale Zeitentwicklung der stationären Zustände  $|n\rangle$ , so folgt:

$$P_{ss}(t) = \left| \sum_n \langle s|e^{-i\hat{H}t/\hbar}|n\rangle \langle n|s\rangle \right|^2 \quad (4.17)$$

$$= \left| \sum_n a_{sn}^2 e^{-iE_n t/\hbar} \right|^2 \quad . \quad (4.18)$$

Die letzte Beziehung gibt die Zeitentwicklung der Populations des Niveaus  $|s\rangle$  in Verbindung mit Gl. 4.11 und Gl. 4.13 an. Aber noch besteht das Problem, daß Gl. 4.11 sich nicht allgemeingültig nach den  $E_n$  auflösen läßt.

## Das Modell

Von Bixon und Jortner wurde nun die Vereinfachung eingeführt, die Mannigfaltigkeit  $\{|l\rangle\}$  der dunklen Niveaus durch einen unendlichen Satz äquidistanter Niveaus zu modellieren. Die Kopplung  $v_{sl}$  zum Niveau  $|s\rangle$  soll für alle  $l$  denselben Wert  $v$  haben. Dies ist in Abb. 4.2 dargestellt. Mit Hilfe der Verschiebung  $\Delta = E_s - E_{l=0}$  gilt also:

$$E_l = E_s - \Delta + l\epsilon \quad , \quad v_{sl} = v \quad (l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad . \quad (4.19)$$

Dabei soll  $l = 0$  so gewählt sein, daß  $|\Delta| \leq \epsilon/2$  gilt.

---

<sup>4</sup>Weil  $|s\rangle$  selbst nicht-stationär ist, könnte man genauso  $|s(t)\rangle$  und damit  $P_{ss}(t) = |\langle s(0)|s(t)\rangle|^2$  anschreiben. Letzteres könnte allerdings wegen des Begriffs Überlebenswahrscheinlichkeit verwirren, weil das System ja immer in  $|s(t)\rangle$  bleibt. Eine klarere Formulierung ist durch den Übergang zum Wechselwirkungsbild möglich.[MK00]

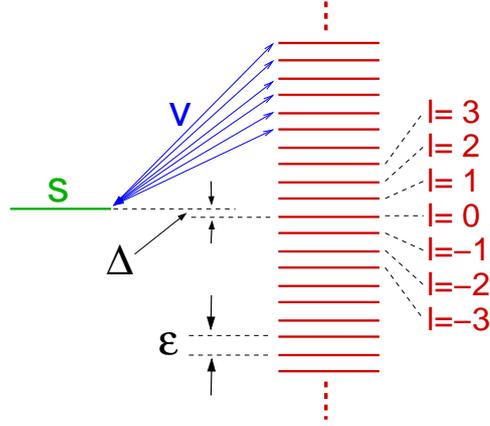


Abbildung 4.2: Das Niveau-Schema des Bixon-Jortner-Modells mit unendlich vielen äquidistanten Niveaus  $|l\rangle$ .

Der Inhalt von Gl. 4.19 wird nun in Gl. 4.11 und Gl. 4.13 eingesetzt. Mit der Zustandsdichte  $\rho = 1/\epsilon$  führt dies auf:

$$E_n - E_s = v^2 \rho \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\rho(E_n - E_s + \Delta) - l} \quad (4.20)$$

$$a_{sn}^2 = \left( 1 + v^2 \rho^2 \sum_l \frac{1}{(\rho(E_n - E_s + \Delta) - l)^2} \right)^{-1} . \quad (4.21)$$

Unter Verwendung der Beziehungen [MO95]

$$\sum_{l=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{x - l} = \pi \cot(\pi x) \quad (4.22)$$

$$\sum_{l=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(x - l)^2} = \frac{\pi^2}{\sin^2(\pi x)} = \pi^2 (1 + \cot^2(\pi x)) \quad (4.23)$$

ergeben sich schließlich:

$$E_n - E_s = \pi v^2 \rho \cot[\pi \rho(E_n - E_s + \Delta)] \quad (4.24)$$

$$a_{sn}^2 = \frac{v^2}{(E_n - E_s) + (\pi v^2 \rho)^2 + v^2} . \quad (4.25)$$

Gl. 4.24 stellt eine implizite Gleichung für die Energie-Eigenwerte dar. Mit Hilfe der Substitution  $x = 2\pi\rho(E - E_s + \Delta)$  erhält sie die etwas übersichtlichere Form

$$\frac{x - 2\pi\rho\Delta}{2(\pi v\rho)^2} = \cot(x/2) . \quad (4.26)$$

#### 4. Strahlungslose Übergänge

Aus Abb. 4.3 entnimmt man, daß jeweils eine Lösung zwischen zwei benachbarten Stellen  $x_l = 2\pi l$  mit ganzzahligem  $l$  liegt. Die Stellen  $x_l$  entsprechen den Energien  $E_l$ . Folglich liegt jeweils ein Eigenwert  $E_n$  zwischen zwei benachbarten Niveaus  $E_l$ . Im sogenannten Grenzfall starker Kopplung (*strong coupling limit*)

$$v\rho \gg 1 \quad . \quad (4.27)$$

ist die Wechselwirkung  $v$  sehr viel größer als der Abstand zwischen benachbarten Niveaus. Dann wird nach Gl. 4.26 die Steigung der Geraden in Abb. 4.3 gegen Null gehen. Auch die Eigenwerte  $E_n$  sind daher praktisch äquidistant:

$$E_n = E_{n=0} + n\epsilon \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad . \quad (4.28)$$

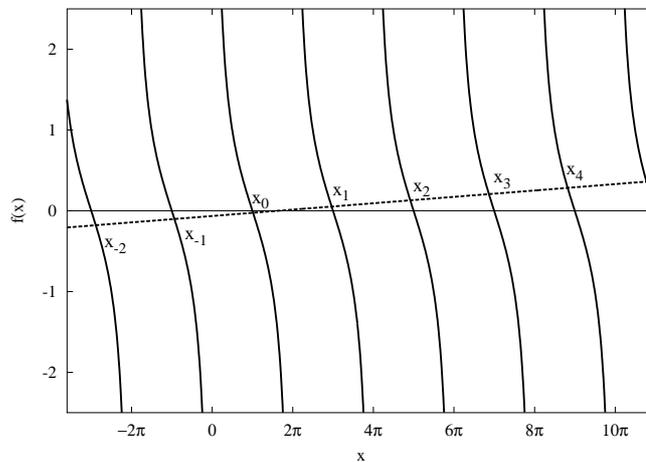


Abbildung 4.3: Graphische Lösung der Gleichung  $(x - a)/m = \cot(x/2)$ : Die Lösungen  $x_n$  ergeben sich als Schnittpunkte der Geraden mit der Funktion  $\cot(x/2)$ .

Setzt man Gl. 4.25 und Gl. 4.28 in Gl. 4.18 für die Korrelationsamplitude ein, so ergibt sich:

$$P_{ss}(t) = \left| \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{v^2 e^{-in\epsilon t/\hbar}}{(E_{n=0} + n\epsilon - E_s)^2 + (\pi v^2 \rho)^2 + v^2} \right|^2 \quad . \quad (4.29)$$

Dies ist eine zeitlich oszillierende Funktion mit der Periode

$$T = 2\pi\hbar/\epsilon = 2\pi\hbar\rho \quad . \quad (4.30)$$

Die Periodendauer  $T$  entspricht direkt der Poincareschen Rekurrenzzeit. Sie ist direkt proportional der Zustandsdichte  $\rho$ . Mit Hilfe von Gl. 4.30 kann man also bei bekannter Zustandsdichte im Endzustand entscheiden, ob praktische Irreversibilität eines Übergangs in einer vorgegebenen Meßzeit  $t_{obs}$  vorliegt. Ist die Periodendauer erheblich kleiner als diese Meßzeit, führt die von Gl. 4.29 beschriebene Periodizität in der Population des hellen Zustands zu den bereits in Abschn. 4.1 erwähnten *Quantum Beats*. Diese Überlegungen führen auf das sogenannte Irreversibilitätskriterium nach Freed und Jortner:[MO95]

$$2\pi\hbar\rho \gg t_{obs} \quad . \quad (4.31)$$

Im Falle einer sehr großen Zustandsdichte — also eines Quasikontinuums — kann man in Gl. 4.29 von der Summation zu einer Integration (mit der Integrationsvariable  $\omega = E_{n=0} + n\epsilon - E_s$ ) übergehen:

$$P_{ss}(t) \approx \left| \frac{1}{\epsilon^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{v^2}{\omega^2 + (\pi v^2 \rho)^2} e^{-i(\omega - E_{n=0} + E_s)t/\hbar} d\omega \right|^2 \quad . \quad (4.32)$$

Dabei ist der (kleine) Term  $v^2$  im Nenner von Gl. 4.29 vernachlässigt worden. Das Integral in Gl. 4.32 ist vom Typ einer inversen Fourier-Transformation und findet sich beispielsweise in Ref. [BSMM01]:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} F(\omega) d\omega \quad (4.33)$$

$$\text{mit} \quad F(\omega) = \frac{1}{\omega^2 + a^2} \quad (a > 0) \quad \text{und} \quad f(t) = \frac{1}{2a} e^{-a|t|} \quad (4.34)$$

Damit wird die Abnahme der Population des optisch hellen Zustands infolge der strahlungslosen Relaxation beschrieben durch das Zeitgesetz:

$$P_{ss}(t) \approx e^{-k_s t} \quad \text{mit} \quad k_s = \frac{2\pi}{\hbar} v^2 \rho \quad . \quad (4.35)$$

Dies ist ein exponentielles Zerfallsgesetz mit der Lebensdauer  $\tau_s = 1/k_s$ . Die durch Gl. 4.35 ausgedrückte Irreversibilität gilt allerdings nur im Grenzfall sehr großer Zustandsdichten  $\rho$ , die das Irreversibilitätskriterium Gl. 4.31 erfüllen. Andernfalls sagt das Bixon-Jortner-Modell wie bereits erwähnt *Quantum Beats* voraus.

### Kritik des Bixon-Jortner-Modells

Es stellt sich nun die Frage, inwiefern die Aussagen des Bixon-Jortner-Modells auf die Realität zutreffen. Neben Punkten, die Anlaß zu grundsätzlicher Kritik geben, wie beispielsweise die Setzung  $l = -\infty \dots +\infty$  sind es die Parameter  $v$  und  $\rho$ , an denen diese Frage entschieden wird. Von welcher Größenordnung sind diese Parameter für typische in der Praxis untersuchte Systeme? Sind die Annahmen des Grenzfalls starker Kopplung (Gl. 4.27) und der sehr großen Zustandsdichte  $\rho$  realistisch?

In einem realen Molekül hängt die Schwingungszustandsdichte  $\rho(E)$  stark von der Zahl der Schwingungsmoden, aber auch von den einzelnen Schwingungsfrequenzen ab.  $\rho(E)$  nimmt sehr stark mit der Schwingungsenergie  $E$  zu. In der harmonischen Näherung läßt  $\rho(E)$  sich mit Hilfe klassischer oder semiklassischer Ausdrücke oder auch der Methode von Haarhoff approximieren.[Str89, Haa63] Maßgebend für den strahlungslosen Übergang ist die Zustandsdichte  $\rho_{iso} = \rho(E_{iso})$  bei einer Schwingungsenergie  $E_{iso}$ , die einem isoenergetischen Übergang vom Ausgangsniveau ( $|s\rangle$ ) in die Endniveaus (Mannigfaltigkeit  $|l\rangle$ ) ermöglicht. Dementsprechend wächst  $\rho_{iso}$  stark mit der adiabatischen elektronischen Energiedifferenz der Zustände. Sehr große Werte von  $\rho_{iso}$  ergeben sich insbesondere für ( $S_1 \rightsquigarrow S_0$ )- und ( $T_1 \rightsquigarrow S_0$ )-Prozesse.

Beispielsweise existiert für das ( $T_1 \rightsquigarrow S_0$ )-*Intersystem-Crossing* in Naphthalen mit  $E(T_1) - E(S_0) \approx 20000 \text{ cm}^{-1}$  eine Schätzung von  $\rho_{iso} \approx 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ . [Fon76a] Für den Fall des

*Intersystem-Crossings*  $S_1(^1B_{2u}) \rightsquigarrow T_1(^3B_{3u})$  in Benzen führen eine wesentlich geringere Anzahl Schwingungsmoden und die geringere Energiedifferenz  $E(S_1) - E(T_1) \approx 9000 \text{ cm}^{-1}$  auf einen Wert  $\rho_{iso} \approx 3 \cdot 10^5 \text{ cm}$ . [Str89, KM95] Typische Werte des Kopplungsmatrixelements  $v$  werden in der Literatur mit  $v \approx 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$  für IC und  $v \approx 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  für ISC angegeben. [Str89] Im Falle des Benzens ergibt sich damit eine Schätzung von  $v\rho_{iso} \approx 30$ , so daß die Annahme starker Kopplung nach Gl. 4.27 nicht völlig ungerechtfertigt scheint. Das Irreversibilitätskriterium Gl. 4.31 liefert einen Wert für die Rekurrenzzeit von  $T \approx 10^{-5} \text{ s}$ . Dies erscheint recht kurz, ist allerdings immer noch Größenordnungen über der Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_F \approx 10^{-8} \text{ s}$  des Benzens, die hier unausweichlich die Beobachtungszeit limitiert. [Str89] Dementsprechend kann man sich auf den Standpunkt stellen, daß die Annahmen Gl. 4.31 und Gl. 4.27 schon für ein Molekül wie Benzen erfüllt sind.

Das Bixon-Jortner-Modell erklärt insofern die wesentlichen Charakteristika strahlungsloser elektronischer Relaxation in Molekülen: Aus plausiblen Annahmen für die Werte der Parameter  $v$  und  $\rho$  resultieren sowohl die richtige Größenordnung der Übergangsrate als auch die praktische Irreversibilität des strahlungslosen Übergangs (aufgrund einer genügend langen Rekurrenzzeit). Dabei liefert das Modell einen expliziten Ausdruck für die Zeitabhängigkeit der Population im Ausgangszustand, ohne auf schwer kontrollierbare Näherungsverfahren zurückgreifen zu müssen.

Allerdings ist dieses Modell weniger geeignet, um Ratenkonstanten für bestimmte Systeme möglichst genau zu berechnen: Man bräuchte dazu eine Vorschrift, wie aus einem gegebenen Spektrum vibronischer Niveaus  $|s\rangle$  und  $\{|l\rangle\}$  mit vorgegebenen Werten der Kopplung  $v_{sl}$  effektive Parameter  $v_{eff}$  und  $\rho_{eff}$  zu bestimmen sind, die nach

$$k_{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} v_{eff}^2 \rho_{eff} \quad (4.36)$$

die korrekte Rate ergeben. Es ist naheliegend, für die Zustandsdichte  $\rho_{eff}$  wie oben die Dichte  $\rho_{iso}$  der isoenergetischen Niveaus in der harmonischen Näherung einzusetzen. Verwendet man für die Kopplung  $v_{eff}$  hingegen durchgängig ebenfalls obige Schätzwerte, wird man bestenfalls zu halbquantitativen Aussagen gelangen. Die sich ergebenden Ratenkonstanten  $k_{nr}$  nähmen schlicht und einfach mit steigender Zustandsdichte monoton zu — und damit auch mit steigender adiabatischer Energiedifferenz oder mit steigender Zahl von Kernfreiheitsgraden. Ein solches Modell wäre also ungeeignet, das Gesetz vom energetischen Abstand korrekt zu reproduzieren. Genauso wenig könnte es begründen, warum die Ratenkonstanten für das *Intersystem-Crossing*  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  für Benzen und Naphthalen etwa gleich sind und um mehr als sechs Größenordnungen unterhalb der entsprechenden Rate für Formaldehyd liegen. [Eng79]

Die Vermutung liegt nahe, daß eine bessere Wahl für den Parameter  $v_{eff}$  durch den Durchschnitt  $\overline{v_{sl}}$  der Kopplungsmatrixelemente aller derjenigen Niveaus in  $\{|l\rangle\}$  gegeben wäre, die zu  $|s\rangle$  isoenergetisch sind. Das Bixon-Jortner-Modell alleine bietet letztlich jedoch keine ausreichend solide theoretische Rechtfertigung solchen Vorgehens. Im folgenden Abschn. 4.3 wird mit der zeitabhängigen Störungstheorie ein Verfahren vorgestellt, durch das diese Vermutung ein festes theoretisches Fundament erhält. Die zeitabhängige Störungstheorie ermöglicht, die Korrelationsamplitude in Gl. 4.18 approximativ zu bestimmen, ohne *a priori* radikale Vereinfachungen vorzunehmen und damit auf detaillierte Informationen über die Kopplungsmatrixelemente verzichten zu müssen.

### 4.3 Die zeitabhängige Störungstheorie und Fermis Goldene Regel

Der vorliegende Abschnitt orientiert sich in erster Linie an den Büchern von Park und Zwanzig.[Par74, Zwa01] Die zeitabhängige Störungstheorie dient dazu, Näherungslösungen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t) = \hat{\mathcal{H}}(t) \varphi(t) \quad (4.37)$$

mit einem im allgemeinen Fall zeitabhängigen Hamilton-Operator  $\hat{\mathcal{H}}(t)$  zu finden. Dabei soll vorausgesetzt werden, daß der Hamilton-Operator  $\hat{\mathcal{H}}(t)$  gemäß

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \hat{\mathcal{H}}^{(0)} + \hat{\mathcal{H}}'(t) \quad (4.38)$$

als Summe aus einem zeitunabhängigen Term  $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$  und einem wesentlich kleineren, im allgemeinen Fall zeitabhängigen Störterm  $\hat{\mathcal{H}}'(t)$  dargestellt werden kann. Weiterhin soll die Lösbarkeit der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung des ungestörten Systems

$$i\hbar \dot{\varphi}^{(0)}(t) = \hat{\mathcal{H}}^{(0)} \varphi^{(0)}(t) \quad (4.39)$$

gewährleistet sein. Dafür ist es hinreichend, das Spektrum des ungestörten Systems, also die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{\mathcal{H}}^{(0)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (4.40)$$

zu kennen. Der Index  $n$  stellt eine Quantenzahl dar. In der folgenden Herleitung wird angenommen, daß  $n$  und damit das Spektrum von  $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$  rein diskret sind. Alle  $\psi_n^{(0)}$  sind dann zeitunabhängige Wellenfunktionen, die stationären Zustände repräsentieren. Die  $\psi_n^{(0)}$  sollen gemäß

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_{n'}^{(0)} \rangle = \delta_{nn'} \quad (4.41)$$

eine Orthonormalbasis darstellen. Die entsprechenden zeitabhängigen Wellenfunktionen der stationären Zustände werden mit  $\varphi_n^{(0)}(t)$  bezeichnet. Sie ergeben sich aus den  $\psi_n^{(0)}$  durch Multiplikation mit einem zeitabhängigen komplexen Phasenfaktor:<sup>5</sup>

$$\varphi_n^{(0)}(t) = \psi_n^{(0)} e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} \quad (4.42)$$

Nachfolgend wird das Zeitargument in den Wellenfunktionen häufig nicht explizit angeschrieben, so daß beispielsweise anstatt  $\varphi_n^{(0)}(t)$  kurz  $\varphi_n^{(0)}$  geschrieben wird. Allen mit  $\varphi$  bezeichneten Wellenfunktionen soll eine Zeitabhängigkeit anhaften, während zeitunabhängige Wellenfunktionen mit  $\psi$  gekennzeichnet werden.

<sup>5</sup>In Kombination mit Gl. 4.38 ist diese Wahl (gewissermaßen) dem schon in Abschn. 4.2 erwähnten Wechselwirkungsbild äquivalent.

### Formulierung der zeitabhängigen Störungstheorie mittels Entwicklung nach Potenzen eines Störparameters

Die Wellenfunktion des gestörten Systems wird nun unter Verwendung der intermediären Normierung als Summe aus einem ungestörten und einem gestörten Anteil angesetzt:

$$\varphi_n = \varphi_n^{(0)} + \varphi'_n \quad . \quad (4.43)$$

Der Term  $\varphi'_n$  soll klein gegenüber  $\varphi_n^{(0)}$  sein, so daß die Bezeichnung  $\varphi_n$  mit dem Index  $n$  der ungestörten Wellenfunktion vernünftig ist. Setzt man diesen Ansatz und Gl. 4.38 in Gl. 4.37 ein, so ergibt sich:

$$i\hbar \left( \dot{\varphi}_n^{(0)} + \dot{\varphi}'_n \right) = \hat{\mathcal{H}}^{(0)} \left( \varphi_n^{(0)} + \varphi'_n \right) + \hat{\mathcal{H}}' \left( \varphi_n^{(0)} + \varphi'_n \right) \quad . \quad (4.44)$$

Wegen Gl. 4.40 reduziert sich dies auf:

$$i\hbar \dot{\varphi}'_n = \hat{\mathcal{H}}^{(0)} \varphi'_n + \hat{\mathcal{H}}' \varphi_n^{(0)} + \hat{\mathcal{H}}' \varphi'_n \quad . \quad (4.45)$$

Nun wird ein Störparameter  $\lambda$  gemäß

$$\hat{\mathcal{H}}' = \lambda \hat{\mathcal{H}}^{(1)} \quad \text{und} \quad \varphi'_n = \lambda \varphi_n^{(1)} + \lambda^2 \varphi_n^{(2)} + \dots \quad (4.46)$$

eingeführt, der die Stärke der Störung widerspiegelt und am Ende der Rechnung den Wert eins zugewiesen bekommt. Die Störwellenfunktion wird also in Potenzen von  $\lambda$  entwickelt. Die Koeffizienten  $\varphi_n^{(i)}$  vor der  $i$ -ten Potenz von  $\lambda$  werden als zeitabhängige Störwellenfunktion  $i$ -ter Ordnung bezeichnet. Gesucht sind nun Bestimmungsgleichungen für die  $\varphi_n^{(1)}$ . Sie folgen, wenn man den Potenzreihenansatz in Gl. 4.45 einsetzt und nach Potenzen von  $\lambda$  sortiert. So ergibt sich:

$$i\hbar \dot{\varphi}_n^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}^{(0)} \varphi_n^{(1)} = \hat{\mathcal{H}}^{(1)} \varphi_n^{(0)} \quad (1. \text{ Ordnung}) \quad (4.47)$$

$$i\hbar \dot{\varphi}_n^{(2)} - \hat{\mathcal{H}}^{(0)} \varphi_n^{(2)} = \hat{\mathcal{H}}^{(1)} \varphi_n^{(1)} \quad (2. \text{ Ordnung}) \quad (4.48)$$

⋮

Diese Gleichungen lassen sich verwenden, um die einzelnen Ordnungen der Störwellenfunktion iterativ zu bestimmen. Nachfolgend wird lediglich die Störwellenfunktion 1. Ordnung  $\varphi_n^{(1)}$  betrachtet, die sich aus Gl. 4.47 bestimmen läßt. Weil die ungestörten Wellenfunktionen  $\varphi_n^{(0)}$  eine vollständige Basis bilden, kann  $\varphi_n^{(1)}$  in die  $\varphi_n^{(0)}$  mit zeitabhängigen Koeffizienten  $c_{na}^{(1)}(t)$  entwickelt werden:

$$\varphi_n^{(1)}(t) = \sum_a c_{na}^{(1)}(t) \varphi_a^{(0)}(t) = \sum_a c_{na}^{(1)}(t) \psi_a^{(0)} e^{-iE_a^{(0)}t/\hbar} \quad . \quad (4.49)$$

Einsetzen in Gl. 4.47 ergibt schließlich:

$$i\hbar \sum_a \dot{c}_{na}^{(1)}(t) \psi_a^{(0)} e^{-iE_a^{(0)}t/\hbar} = \hat{\mathcal{H}}^{(1)} \psi_n^{(0)} e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} \quad (4.50)$$

Daraus folgt durch Multiplikation mit  $(\psi_b^{(0)})^*$  und Integration:

$$\dot{c}_{nb}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} H_{bn}^{(1)} e^{i\omega_{bn}t} \quad . \quad (4.51)$$

Dabei wurden die Abkürzungen  $H_{bn}^{(1)} = \langle \psi_b^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle$  und  $\omega_{bn} = (E_b^{(0)} - E_n^{(0)})/\hbar$  eingeführt. Integration von Gl. 4.51 über ein Zeitintervall  $t - t_0$  ergibt letztlich:

$$\boxed{c_{nb}^{(1)}(t) - c_{nb}^{(1)}(t_0) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t H_{bn}^{(1)}(t') e^{i\omega_{bn}t'} dt'} \quad (4.52)$$

Dies ist eine allgemeine Formel für die zeitabhängigen Koeffizienten, mit denen die ungestörten Wellenfunktionen in die Störwellenfunktion 1. Ordnung eingehen. Die  $c_{nb}^{(1)}(t_0)$  sind Integrationskonstanten. Nimmt man an, daß die Störung für Zeiten  $< t_0$  nicht angeschaltet ist und sich das System währenddessen im ungestörten Zustand  $\varphi_n^{(0)}$  befindet, so folgt  $c_{nb}^{(1)}(t_0) = 0$ . Nachfolgend wird stets die Wahl  $t_0 = 0$  getroffen.

### Fermis Goldene Regel für eine instantan angeschaltete, ansonsten konstante Störung

Nachfolgend soll Gl. 4.52 auf den Spezialfall einer zum Zeitpunkt  $t_0$  angeschalteten und ansonsten zeitlich konstanten Störung angewandt werden. Das entspricht genau der Situation bei strahlungslosen Übergängen nach Photoanregung. Der Anschaltvorgang besteht hier darin, daß das Molekül durch die Anregung in einen nicht-stationären Anfangszustand  $i$  präpariert wird. Die Störung  $\hat{\mathcal{V}}$  wird erst in diesem Moment wirksam, ist aber ansonsten zeitlich konstant. Sie vermittelt den Übergang in Endzustände  $f$ . Das Einschalten wird beschrieben durch:

$$\hat{\mathcal{H}}^{(1)}(t) = \Theta(t)\hat{\mathcal{V}} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} \hat{\mathcal{V}} &= \text{const.} \\ \Theta(t) &= \begin{cases} 0 & (t < 0) \\ 1 & (t \geq 0) \end{cases} \end{aligned} \quad (4.53)$$

$\Theta(t)$  ist die Heaviside-Stufenfunktion. Einsetzen in Gl. 4.52 ergibt:

$$c_{if}(t) = \frac{1}{i\hbar} V_{fi} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} dt' \quad \text{mit} \quad V_{fi} = \langle f | \hat{\mathcal{V}} | i \rangle \quad (4.54)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System zur Zeit  $t$  in einem bestimmten Endzustand  $f$  befindet, ergibt sich nach elementarer Umrechnung zu:

$$P_f(t) = |c_{if}(t)|^2 = \left( \frac{|V_{fi}|}{\hbar} \right)^2 \frac{4 \sin^2(\omega_{fi}t/2)}{\omega_{fi}^2} \quad (4.55)$$

Der Faktor auf der rechten Seite von Gl. 4.55, der von  $\omega_{fi}$  abhängt, zeigt mit größer werdender Zeit  $t$  ein zunehmend ausgeprägtes Maximum um  $\omega_{fi} = 0$ . Dies ist in Abb. 4.4 gezeigt. Kurz nach dem Anschalten der Störung existieren wegen des oszillatorischen Verhaltens der Funktion ausgeprägte Nebenmaxima. Sie werden jedoch schnell abgebaut. Anschaulich schwingt sich das System nach dem Einschalten der Störung erst ein. Die Details dieses Einschwingens hängen vom Einschaltvorgang ab. Unterschiedliche Varianten des Einschaltens finden sich in Ref. [Zwa01, Par74, AF97]. Mit zunehmender Zeit reduziert sich aber rasch der Beitrag von Zuständen, die energetisch weit vom Anfangszustand  $i$  entfernt sind. Im Grenzübergang  $t \rightarrow \infty$  ergibt sich eine Diracsche  $\delta$ -Funktion um  $\omega_{fi} = 0$  [Zwa01]:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left( \frac{4 \sin^2(\omega_{fi}t/2)}{\omega_{fi}^2} \right) = 2\pi t \delta(\omega_{fi}) = 2\pi t \hbar \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}) \quad (4.56)$$

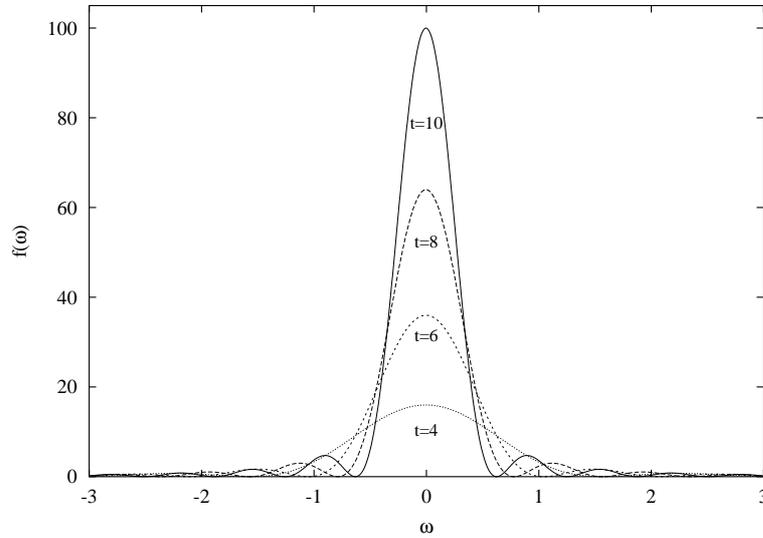


Abbildung 4.4: Die Funktion  $4\sin^2(\omega_{fi}t/2)/\omega_{fi}^2$  für verschiedene Werte von  $t$ .

Der Übergang  $i \rightsquigarrow f$  erfolgt für große  $t$  also im wesentlichen isoenergetisch. Mit Gl. 4.56 erhält man aus Gl. 4.55:

$$P_f(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 t \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}) \quad (4.57)$$

Differenzieren dieser Gleichung nach der Zeit  $t$  ergibt die zugehörige Ratenkonstante  $k_{i \rightsquigarrow f}$ :

$$k_{i \rightsquigarrow f} = \dot{P}_f(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}) \quad (4.58)$$

Gl. 4.58 wird als Fermis Goldene Regel bezeichnet. Weil sie aus der zeitabhängigen Störungstheorie in 1. Ordnung herrührt, sind ihrer Gültigkeit Grenzen gesetzt. Das Kopplungsmatrixelement muß klein genug sein, um eine störungstheoretische Behandlung überhaupt zuzulassen. Die Zeit  $t$  muß einerseits groß genug gewählt sein, um die Einführung der  $\delta$ -Funktion zu rechtfertigen. Andererseits darf die Zeit aber nicht zu groß werden: Nach Gl. 4.57 bedeutet Fermis Goldene Regel, daß  $P_f(t)$  linear mit der Zeit  $t$  anwächst. Eine solche Beschreibung kann nur für solche Zeiten  $t$  angemessen sein, zu denen  $P_f(t) \ll 1$  gilt. Für genügend große Werte von  $t$  ergibt sich hingegen formal  $P_f(t) > 1$ , was physikalisch völlig unsinnig ist. Fermis Goldene Regel beschreibt also keine Resonanzen oder *Quantum Beats*, denen zufolge das System zwischen verschiedenen Zuständen oszilliert.

Gl. 4.58 gibt die Ratenkonstante  $k_{i \rightsquigarrow f}$  für den Übergang von einem Zustand  $i$  in einen anderen Zustand  $f$  an. Oft ist man hingegen an der Ratenkonstante  $k_{i \rightsquigarrow \{f\}}$  interessiert, die den Populationstransfer aus dem Anfangszustand  $i$  in eine ganze Mannigfaltigkeit  $\{f\}$  von Endzuständen umfaßt. Als Verallgemeinerung von Gl. 4.58 erhält man durch Summation über die möglichen Endzustände folgende Version von Fermis Goldener Regel:

$$k_{i \rightsquigarrow \{f\}} = -\dot{P}_i(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\{f\}} |V_{fi}|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}) \quad (4.59)$$

In der Diskussion von strahlungslosen elektronischen Übergängen impliziert man, daß in Gl. 4.59  $i$  ein vibronisches Level des elektronischen Ausgangszustands darstellt und die  $\{f\}$  durch die Gesamtheit der vibronischen Levels eines oder eventuell auch mehrerer elektronischer Endzustände gegeben sind.

Wenn die Energiedifferenz zwischen elektronischen Ausgangs- und Endzustand genügend groß ist, liegen die Niveaus  $\{f\}$  des elektronischen Endzustands dicht und bilden ein Quasikontinuum. Die Mannigfaltigkeit der Niveaus  $\{f\}$  kann in Gl. 4.59 dann durch ein Kontinuum approximiert werden.[HS73] Mit der energieabhängigen Dichte der Niveaus  $\rho_f(E)$  im Endzustand lautet der Ausdruck für die Ratenkonstante:<sup>6</sup>

$$k_{i \rightsquigarrow \{f\}} = \dot{P}_i(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{fi}|^2} \rho_f(E_i^{(0)}) \quad . \quad (4.60)$$

In Gl. 4.60 stellt  $\overline{|V_{fi}|^2}$  das mittlere Kopplungsquadrat derjenigen Niveaus des Quasikontinuums dar, welche zum Ausgangsniveau entartet sind. Allerdings ist gegen Ratenkonstanten der Form von Gl. 4.60 angewendet worden, daß der effektive Kopplungsterm  $\overline{|V_{fi}|^2}$  und die Niveaudichte  $\rho_f(E_i^{(0)})$  letztlich nicht unabhängig definiert sind, sondern lediglich anhand der Übereinstimmung mit der Rate in Gl. 4.59 festgelegt werden können.[Fon76a] Freed bemerkt über eine Gl. 4.60 ähnelnde Formulierung mit einer effektiven Niveaudichte  $\rho_{eff}$ :

„The quantity  $\rho_{eff}$  is then only defined as that density of states which assures equality ... so  $\rho_{eff}$  ... plays the role ... of the ,ubiquitous fudge-factor“.[Fon76a]

Das in Kapitel 6 vorgestellte, im Rahmen dieser Arbeit implementierte Programm VIBES approximiert die Ratenkonstante aus Gl. 4.59 nach der Methode von Toniolo und Persico.[TP01] Während die Diracsche  $\delta$ -Funktion in Gl. 4.59 nur exakt entartete Niveaus aus der Mannigfaltigkeit  $\{f\}$  herausfiltert, werden in dieser Approximation die Endzustände innerhalb eines Intervalls  $[E_i^{(0)} - \eta, E_i^{(0)} + \eta]$  der Breite  $2\eta$  ausgewählt:

$$k_{i \rightsquigarrow \{f\}} \approx \frac{\pi}{\hbar \eta} \sum_{\{f \text{ mit } |E_f^{(0)} - E_i^{(0)}| \leq \eta\}} |V_{fi}|^2 \quad . \quad (4.61)$$

Welche Wahl der Intervallbreite  $\eta$  in der Praxis geeignet ist, wird anhand der Testrechnungen in Kapitel 7 diskutiert. Mit der Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Systems, der Energiedifferenz der elektronischen Zustände und auch der Intervallbreite  $\eta$  wächst die Zahl  $n_{sel}$  der beitragenden Niveaus in Gl. 4.61. Besonders gravierend ist dabei, daß die Niveaudichte exponentiell von der elektronischen Energiedifferenz abhängt. Denn das bedeutet auch exponentiell steigenden Rechenaufwand, solange in diesem Ansatz alle Kopplungsmatrixelemente explizit bestimmt werden. Ein weiterer Aspekt in der praktischen Umsetzung von Gl. 4.61 in Kapitel 6 ist daher die Frage, inwiefern Gl. 4.61 durch Einschränkung der Mannigfaltigkeit  $\{f\}$  zusätzlich approximiert werden kann.

Gl. 4.61 ist auch eine operative Vorschrift, wie die Größen  $\overline{|V_{fi}|^2}$  und  $\rho_f(E_i^{(0)})$  aus Gl. 4.60 praktisch evaluiert werden können. Aus Gl. 4.61 ergibt sich Gl. 4.60, wenn man die Summe gemäß

<sup>6</sup>Eine Ableitung der Goldenen Regel für ein Kontinuum von Endzuständen findet sich beispielsweise in Ref. [Sch00].

$$\sum_{\{f \text{ mit } |E_f^{(0)} - E_i^{(0)}| \leq \eta\}} |V_{fi}|^2 = n_{sel} \overline{|V_{fi}|^2} = 2\eta \overline{|V_{fi}|^2} \rho_f$$

substituiert, wobei  $n_{sel} = 2\eta\rho_f$  der Zahl der Niveaus im betrachteten Intervall entspricht. Die bisherige Beschreibung geht davon aus, daß der strahlungslose Übergang aus einem präzise präparierten Anfangszustand, nämlich aus dem vibronischen Level  $i$  heraus abläuft (*single vibronic level decay*). Experimentell zugänglich sind anstelle dessen oft jedoch nur Zerfälle eines ganzen Ensembles von thermisch equilibrierten Molekülen.[Fon76a] Wenn im Ensemble die Population der vibronischen Niveaus  $\{i\}$  einer Boltzmann-Verteilung gehorcht, kann eine temperaturabhängige Ratenkonstante  $k_{\{i\} \rightsquigarrow \{f\}}(T)$  für das thermische Gleichgewicht wie folgt definiert werden:[MK00]

$$k_{\{i\} \rightsquigarrow \{f\}}(T) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i \sum_f f(E_i, T) |V_{fi}|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}) \quad (4.62)$$

$$\text{mit} \quad f(E_i, T) = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}} \quad (4.63)$$

Häufig findet man experimentell, daß strahlungslose Übergänge durch Temperatursteigerung beschleunigt werden.[KM95, Tur91] *Intersystem-Crossings* des Typs  $S_1 \rightsquigarrow T_2$  oder  $S_1 \rightsquigarrow T_n$  sind mitunter durch eine Aktivierungsbarriere erschwert und zeigen eine Arrhenius-Kinetik. Dann liegt der Ursprung des  $T_2$ -Zustands knapp oberhalb des  $S_1$ -Ursprungs, so daß effizientes *Intersystem-Crossing* aus dem Schwingungsgrundzustand des  $S_1$  nicht stattfindet.[KM95] Ein weiteres Beispiel für Temperaturabhängigkeit stellt der Proximitätseffekt dar (vgl. Abschnitt 4.7). Die Temperaturabhängigkeit des *Intersystem-Crossings* wird in dieser Arbeit jedoch nicht explizit berechnet.

### Alternative Formulierungen

**Behandlung von Kontinua:** Die im vorhergehenden Abschnitt vorgenommene Beschränkung auf ein  $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$  mit rein diskretem Spektrum scheint zunächst eine recht starke Einschränkung zu sein. Enthält das Spektrum des ungestörten Systems einen kontinuierlichen Anteil oder ist es gar komplett kontinuierlich, so können jedoch mittels einer sogenannten Boxnormierung die üblichen störungstheoretischen Ausdrücke für rein diskrete Spektren angewendet werden.[Jel88, Tua94]

Dazu wird das gesamte System in einem Potentialkasten mit unendlich hohen Wänden positioniert. Werden die Dimensionen des Kasten größer und größer — insbesondere sehr viel größer als das System selbst — gewählt, so spürt das System den Kasten kaum mehr. Außerdem ergibt sich bei positiven Energien ein immer dichteres Spektrum von Eigenzuständen, die als Quasikontinuum das tatsächliche Kontinuum des isolierten Systems repräsentieren. Das Problem der Störungstheorie für kontinuierliche Spektren läßt sich so durch einen Grenzübergang zu unendlichen Kastendimensionen nach der eigentlichen diskreten Störungsrechnung umgehen.

Eine weitere, mathematisch anspruchsvollere Möglichkeit besteht in der Verwendung Greenscher Funktionen.[Jel88]

**Allgemeinere Anfangsbedingungen:** Der Ansatz Gl. 4.43 impliziert, daß sich das System zum Zeitpunkt  $t_0$  in dem ungestörten Eigenzustand  $\varphi_n^{(0)}$  befindet. Eine verallgemeinerte Formulierung mit dem Anfangszustand

$$\varphi = \sum_a c_a^{(0)}(t_0) \varphi_a^{(0)} + \varphi' \quad . \quad (4.64)$$

ist ohne weiteres möglich.[Jel88, Zha99] Der Ansatz in Gl. 4.43, in der der Index  $n$  sowohl die gestörte als auch die ungestörte Wellenfunktion bezeichnete, entspricht hier dem Spezialfall  $c_a^{(0)} = \delta_{an}$ . Weil eine eindeutige Zuordnung im allgemeinen Fall nicht mehr möglich ist, wird auf der linken Seite in Gl. 4.64 der Index fallen gelassen. Anstelle von Gl. 4.52 erhält man schließlich für die Koeffizienten in der Störwellenfunktion 1. Ordnung::

$$c_b^{(1)}(t) - c_b^{(1)}(t_0) = \frac{1}{i\hbar} \sum_a \int_{t_0}^t H_{ba}^{(1)}(t') e^{i\omega_{ba}t} c_a^{(0)} dt' \quad . \quad (4.65)$$

**Wechselwirkungsbild und Dysonsche Reihe:** Die oben gegebene Ableitung des Formalismus der zeitabhängigen Störungstheorie mittels Entwicklung in einen Störparameter  $\lambda$  (Gl. 4.46) bietet den Vorteil, nur auf einen relativ geringen Teil des formalen Apparats der Quantenmechanik zurückgreifen zu müssen. Dabei ist dieser Zugang allerdings etwas altmodisch. In vielen modernen Darstellungen (beispielsweise [Tua94, Jel88, MK00]) wird ein anderer Weg gewählt, der zwar formal anspruchsvoller ist, aber dadurch auch die Möglichkeit eines vertieften Verständnisses bietet.

Ausgangspunkt dieser Formulierung ist der Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}(t, t_0)$ , welcher aus dem Zustand  $|\varphi(t_0)\rangle$  zur Zeit  $t_0$  gemäß

$$|\varphi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\varphi(t_0)\rangle \quad (4.66)$$

den Zustand  $|\varphi(t)\rangle$  zu einem späteren Zeitpunkt  $t$  erzeugt. Dabei wird angenommen, daß das System sich entsprechend der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung Gl. 4.37 mit dem Hamilton-Operator aus Gl. 4.38 entwickelt.

Nun wird vom Schrödinger-Bild in das Wechselwirkungsbild<sup>7</sup> gewechselt, in dem sowohl die Zustände als auch die Observablen zeitabhängig sind. Das Wechselwirkungsbild beruht auf folgender Faktorisierung des Zeitentwicklungsoperators:

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}_0(t, t_0) \hat{S}(t, t_0) \quad \text{mit} \quad \hat{U}_0(t, t_0) = e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t_0)/\hbar} \quad . \quad (4.67)$$

Dabei ist  $\hat{\mathcal{H}}_0$  der ungestörte, notwendigerweise zeitunabhängige Teil des Hamiltonoperators laut Gl. 4.38.  $\hat{U}_0(t, t_0)$  leistet also formal die Integration der Schrödinger-Gleichung des ungestörten Systems:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\varphi_0(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}}_0 |\varphi_0(t)\rangle \quad \implies \quad |\varphi_0(t)\rangle = \hat{U}_0(t, t_0) |\varphi_0(t_0)\rangle \quad . \quad (4.68)$$

Der Übergang ins Wechselwirkungsbild wird nun durch die folgenden Transformationen von Zuständen und Operatoren erreicht:

$$|\varphi(t)\rangle_I = \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) |\varphi(t)\rangle \quad (4.69)$$

$$\hat{A}_I(t) = \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}_0(t, t_0) \quad (4.70)$$

<sup>7</sup> auch Dirac-Bild [Tua94] oder Tomonaga-Bild [Jel88] genannt

Hier und im folgenden werden dabei alle Größen im Wechselwirkungsbild mit dem unteren Index  $I$  gekennzeichnet, um eine klare Unterscheidung vom Schrödinger-Bild zu gewährleisten. Die Schrödinger-Gleichung im Wechselwirkungsbild ergibt sich nun nach kurzer Rechnung als [Tua94, MK00]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\varphi(t)\rangle_I = \hat{\mathcal{H}}'_I(t) |\varphi(t)\rangle_I \quad . \quad (4.71)$$

Dabei ist  $\hat{\mathcal{H}}'_I(t)$  der nach Gl. 4.70 ins Wechselwirkungsbild transformierte Störoperator:

$$\hat{\mathcal{H}}'_I(t) = \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \hat{\mathcal{H}}'(t) \hat{U}_0(t, t_0) = e^{i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t_0)/\hbar} \hat{\mathcal{H}}'(t) e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t_0)/\hbar} \quad . \quad (4.72)$$

Die formale Integration der Schrödinger-Gleichung im Wechselwirkungsbild leistet jetzt gerade der in Gl. 4.67 eingeführte  $S$ -Operator oder auch Streuoperator:

$$|\varphi(t)\rangle_I = \hat{S}(t, t_0) |\varphi(t_0)\rangle_I \quad \text{mit} \quad |\varphi(t_0)\rangle_I = |\varphi(t_0)\rangle \quad . \quad (4.73)$$

Das Problem der zeitabhängigen Störungstheorie besteht nun darin, ein systematisches Näherungsverfahren für den  $S$ -Operator zu finden. Die Integration der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung im Wechselwirkungsbild in Gl. 4.71 führt auf:

$$|\varphi(t)\rangle_I = |\varphi(t_0)\rangle_I - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau) |\varphi(\tau)\rangle_I d\tau \quad . \quad (4.74)$$

Dieses Integral ist nun im allgemeinen nicht direkt lösbar. Es läßt sich jedoch durch ein iteratives Verfahren behandeln. Zu diesem Zweck wird die Wellenfunktion nach

$$|\varphi(t)\rangle_I = \sum_{n=0}^{\infty} |\varphi^{(n)}(t)\rangle_I \quad (4.75)$$

in eine unendliche Reihe entwickelt, wobei der  $n$ -te Term sich auf folgende Weise aus dem  $n-1$ -ten Term ergibt:

$$|\varphi^{(n)}(t)\rangle_I = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_n) |\varphi^{(n-1)}(\tau_n)\rangle_I d\tau_n \quad . \quad (4.76)$$

Beispielsweise lauten die ersten beiden Terme mit  $n=0$  und  $n=1$ :

$$|\varphi^{(0)}(t)\rangle_I = |\varphi(t_0)\rangle_I \quad \text{und} \quad |\varphi^{(1)}(t)\rangle_I = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_1) |\varphi^{(0)}(\tau_1)\rangle_I d\tau_1 \quad . \quad (4.77)$$

Ein geschlossener Ausdruck für den  $n$ -ten Term in Gl. 4.76 folgt, wenn man sukzessive alle niedrigeren Ordnungen bis  $n=0$  auf der rechten Seite einsetzt:

$$|\varphi^{(n)}(t)\rangle_I = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{\tau_n} \cdots \int_{t_0}^{\tau_2} \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_n) \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_{n-1}) \cdots \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_1) |\varphi(t_0)\rangle_I d\tau_n d\tau_{n-1} \cdots d\tau_1 \quad . \quad (4.78)$$

Will man obiges Mehrfachintegral vereinfachen, so stellen zunächst die unterschiedlichen oberen Integrationsgrenzen  $t, \tau_n, \tau_{n-1}, \dots$  ein Problem dar. Wären alle oberen Integrationsgrenzen gleich  $t$ , so könnte man das Mehrfachintegral faktorisieren. Würden die Operatoren unter dem Integral gemäß  $[\hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_k), \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_l)] = 0$  kommutieren, so könnten alle oberen

Grenzen auf den Wert  $t$  gesetzt werden, wenn man gleichzeitig mit dem Faktor  $1/n!$  multipliziert.<sup>8</sup> Dies wäre der Fall, wenn der Operator  $\hat{\mathcal{H}}'$  selbst zeitunabhängig ist und mit  $\hat{\mathcal{H}}$  vertauscht. Im allgemeinen kommutieren die Operatoren  $\hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_k)$  und  $\hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_l)$  für zwei verschiedene Zeiten  $\tau_k$  und  $\tau_l$  jedoch nicht. Man kann die Ausdehnung der Integrationsgrenzen formal jedoch dennoch ausführen, indem man sich des Zeitordnungsoperators  $\hat{T}$  bedient. Für den Zeitordnungsoperator gilt:

$$\hat{T} \left( \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_k) \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_l) \right) = \begin{cases} \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_k) \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_l) & (\tau_k \geq \tau_l) \\ \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_l) \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_k) & (\tau_k < \tau_l) \end{cases} . \quad (4.79)$$

Mittels dieses Kunstgriffs ergibt sich:

$$|\varphi^{(n)}(t)\rangle_I = \frac{1}{n!} \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^n \hat{T} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^t \cdots \int_{t_0}^t \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_n) \cdots \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_1) d\tau_n \cdots d\tau_1 |\varphi(t_0)\rangle_I . \quad (4.80)$$

Nun werden alle Beiträge summiert, um nach Gl. 4.75 die Wellenfunktion im Wechselwirkungsbild zu erhalten:

$$|\varphi(t)\rangle_I = \hat{T} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \prod_{k=1}^n \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau_k) d\tau_k \right) |\varphi(t_0)\rangle_I \quad (4.81)$$

$$= \hat{T} e^{\left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau) d\tau \right)} |\varphi(t_0)\rangle_I \quad (4.82)$$

$$= \hat{S}(t, t_0) |\varphi(t_0)\rangle_I . \quad (4.83)$$

Gl. 4.81 wird als Dysonsche Reihe bezeichnet.[Jel88] Beim Übergang von Gl. 4.81 auf Gl. 4.82 wurde benutzt, daß die rechte Seite von Gl. 4.81 formal der Taylor-Reihe der Exponentialfunktion entspricht. Mit Gl. 4.83 ist der gesuchte Ausdruck für den  $S$ -Operator gefunden. Einen völlig analogen Ausdruck erhält man auch ohne Rückgriff auf eine Reihenentwicklung für die Wellenfunktion wie in Gl. 4.75, wenn man aus Gl. 4.71 die entsprechende Schrödinger-Gleichung für den  $S$ -Operator selbst ableitet[Jel88]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{S}(t, t_0) = \hat{\mathcal{H}}'_I(t) \hat{S}(t, t_0) . \quad (4.84)$$

Diese Gleichung läßt sich wie oben formal integrieren:

$$\hat{S}(t, t_0) = \hat{S}(t_0, t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau) d\tau \quad \text{mit} \quad \hat{S}(t_0, t_0) = \hat{E} . \quad (4.85)$$

Setzt man auf der rechten Seite die Gleichung iterativ in sich selbst ein, so folgt ebenfalls die Exponentialdarstellung Gl. 4.83 für den  $S$ -Operator. Die Näherung für den  $S$ -Operator in 1. Ordnung lautet

$$\hat{S}^{(1)}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau) d\tau = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{U}_{(0)}^\dagger(\tau, t_0) \hat{\mathcal{H}}'_I(\tau) \hat{U}_{(0)}(\tau, t_0) d\tau . \quad (4.86)$$

Diese Beziehung ist zu Gl. 4.52 analog.

<sup>8</sup>Das Integral wäre in diesem Fall nämlich symmetrisch bezüglich der Vertauschung von  $\tau_k$  und  $\tau_l$ .

## 4.4 Herleitung von Ratengleichungen mit dem Dichteoperator-Formalismus

Im letzten Abschnitt wurde bereits der Einfluß eines äußeren Wärmebads auf strahlungslose Übergänge angesprochen. Insbesondere wurde die Ratenkonstante in Abhängigkeit von der thermischen Population der Schwingungsniveaus im elektronischen Anfangszustand angegeben. Mit Hilfe des quantenmechanischen Dichteoperators läßt sich eine sehr transparente Theorie strahlungsloser Übergänge in kondensierter Phase formulieren, die die Resultate aus Abschn. 4.3 in einen allgemeineren Kontext einbettet. Sie erlaubt, die Möglichkeit des Rücktransfers systematisch in die Behandlung einzuschließen und den Begriff der Kohärenz zu präzisieren. Die Grundzüge dieser Theorie sollen im vorliegenden Abschnitt skizziert werden. Eine ausführliche Darstellung findet sich in Ref. [MK00].

### Der Dichteoperator und die quantenmechanische Liouville-Gleichung

Nach den Postulaten der Quantenmechanik ist das maximal mögliche und somit vollständige Wissen über ein System dann vorhanden, wenn seine Wellenfunktion bekannt ist. Dieses Wissen läßt sich prinzipiell durch Messung eines vollständigen Satzes von Observablen erreichen. Oft kann diese Messung jedoch praktisch nicht ausgeführt werden. Die zur Verfügung stehende Information über das System ist in diesem Fall unvollständig. Es ist lediglich bekannt, mit welcher Wahrscheinlichkeit  $w_n$  das System eine Reihe möglicher Zustände  $|n\rangle$  einnimmt. Anders als bei der Konstruktion von Zuständen nach dem Superpositionsprinzip liegt aber keinerlei Information über die relativen Phasen der einzelnen Beiträge vor. Ohne letztere bleibt die Angabe einer Wellenfunktion unmöglich. Man sagt, das System befindet sich nicht in einem reinen, sondern in einem gemischten Zustand.[Daw92] Um in einem solchen Fall unvollständiger Kenntnis dennoch zu physikalischen Aussagen zu gelangen, kann der quantenmechanische Dichteoperator<sup>9</sup>

$$\hat{\rho} = \sum_n w_n |n\rangle\langle n| \quad \text{mit} \quad \sum_n w_n = 1 \quad (4.87)$$

herangezogen werden. Der einfachste Dichteoperator ist der eines Systems in einem reinen Quantenzustand  $|\nu\rangle$ . In diesem Fall gilt für die Wahrscheinlichkeiten  $w_n = \delta_{n\nu}$  und der Dichteoperator entspricht dem Projektor  $\hat{P}_\nu$  auf den Zustand  $|\nu\rangle$ :

$$\hat{\rho}_\nu^{rein} = |\nu\rangle\langle\nu| = \hat{P}_\nu \quad . \quad (4.88)$$

Ein kanonisches Ensemble der Temperatur  $T$ , in welchem die Energieniveaus  $E_\mu$  nach einer Boltzmann-Verteilung populiert sind, wird durch den statistischen Operator

$$\hat{\rho}_{kan}(T) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_\mu e^{-E_\mu/k_B T} |\mu\rangle\langle\mu| \quad . \quad (4.89)$$

beschrieben. Dabei gewährleistet die Zustandssumme  $\mathcal{Z} = \sum_\mu e^{-E_\mu/k_B T}$  im Nenner von Gl. 4.89 die Normierung entsprechend Gl. 4.87. Mit Hilfe des Dichteoperators  $\rho$  berechnet sich der Erwartungswert einer Observable  $\hat{A}$  nach

$$\langle\hat{A}\rangle = tr \left\{ \hat{\rho}\hat{A} \right\} = \sum_n w_n \langle n|\hat{A}|n\rangle \quad . \quad (4.90)$$

---

<sup>9</sup>auch statistischer Operator genannt [Daw92]

Das Symbol  $tr$  bezeichnet hier die Spurbildung. Sie wird mit einer Matrixdarstellung von  $\hat{\rho}$  und  $\hat{A}$  in einer vollständigen Orthonormalbasis  $\{|a\rangle, |b\rangle, \dots\}$  durchgeführt. Die Matrixdarstellung  $(\rho_{ab})$  des Dichteoperators  $\hat{\rho}$  nach

$$\hat{\rho} = \sum_{a,b} \langle a|\hat{\rho}|b\rangle |a\rangle\langle b| = \rho_{ab}|a\rangle\langle b| \quad \text{mit} \quad \rho_{ab} = \langle a|\hat{\rho}|b\rangle \quad (4.91)$$

wird als Dichtematrix bezeichnet. Die Spurbildung nach Gl. 4.91 nimmt damit die folgende konkrete Gestalt an:

$$tr\{\hat{\rho}\hat{A}\} = \sum_a \langle a|\hat{\rho}\hat{A}|a\rangle = \sum_{a,b} \langle a|\hat{\rho}|b\rangle \langle b|\hat{A}|a\rangle = \sum_{a,b} \rho_{ab}A_{ba} \quad . \quad (4.92)$$

Die Spurbildung ist unter unitären Transformationen der verwendeten Basis invariant. Aufgrund der Wahrscheinlichkeitsinterpretation gilt insbesondere  $tr\{\rho\} = 1$ . Für die diagonalen und außerdiagonalen Matrixelemente der Dichtematrix gilt nach Gl. 4.87:

$$\rho_{aa} = \sum_n w_n |\langle a|n\rangle|^2 \quad \text{und} \quad \rho_{ab} = \sum_n w_n \langle a|n\rangle \langle n|b\rangle \quad . \quad (4.93)$$

Nun wird eine Bewegungsgleichung für den Dichteoperator  $\hat{\rho}(t)$  abgeleitet, mittels derer die Zeitentwicklung eines Systems in einem gemischten Zustand beschrieben werden kann. Vorausgesetzt wird dabei, daß weder der Hamiltonoperator  $\hat{\mathcal{H}}$  noch die Wahrscheinlichkeiten  $w_n$  in Gl. 4.87 selbst explizit zeitabhängig sind. Die Ableitung kann sehr kompakt mit Hilfe des Zeitentwicklungsoperators  $\hat{U}(t, t_0)$  durchgeführt werden. Für diesen gilt unter den vorliegenden Voraussetzungen[Tua94]:

$$|n(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|n(t_0)\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{\mathcal{H}}(t-t_0)} \quad . \quad (4.94)$$

Der Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}(t, t_0)$  erfüllt die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{\mathcal{H}}\hat{U}(t, t_0) \quad . \quad (4.95)$$

Dies läßt sich in diesem Fall unmittelbar verifizieren, indem man die rechte Gleichung von Gl. 4.94 nach der Zeit differenziert.<sup>10</sup> Mittels des Zeitentwicklungsoperators läßt sich zwischen dem Dichteoperator  $\hat{\rho}(t)$  zum Zeitpunkt  $t$  und dem Dichteoperator  $\hat{\rho}(t_0)$  zum (früheren) Zeitpunkt  $t_0$  die folgende Beziehung formulieren:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_n w_n \hat{U}(t, t_0)|n(t_0)\rangle \langle n(t_0)|\hat{U}^\dagger(t, t_0) \quad (4.96)$$

$$= \hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) \quad . \quad (4.97)$$

Mit Hilfe dieses Ausdrucks und unter Verwendung von Gl. 4.95 kann nun die Zeitableitung des Dichteoperators angeschrieben werden:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = \hat{\mathcal{H}}\hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) - \hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{\mathcal{H}} \quad . \quad (4.98)$$

Daraus ergibt sich die gesuchte Bewegungsgleichung für den statistischen Operator als:

<sup>10</sup>Gl. 4.95 hat jedoch universellen Charakter und gilt auch für explizit zeitabhängige Hamilton-Operatoren.[Tua94]

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = \frac{-i}{\hbar} (\hat{\mathcal{H}}\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t)\hat{\mathcal{H}}) \quad (4.99)$$

$$= \frac{-i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}(t)] \quad (4.100)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\mu\nu} = \frac{-i}{\hbar} \sum_{\kappa} (\mathbf{H}_{\mu\kappa} \rho_{\kappa\nu}(t) - \rho_{\mu\kappa}(t) \mathbf{H}_{\kappa\nu}) \quad (4.101)$$

Die Gl. 4.100 wird als quantenmechanische Liouville-Gleichung oder auch als Liouville-von-Neumannsche Gleichung bezeichnet. In Gl. 4.101 ist mit der Matrixdarstellung von Gl. 4.100 die Bewegungsgleichung der zugehörigen Dichtematrix gegeben. Die quantenmechanische Liouville-Gleichung Gl. 4.100 ist bis auf ein Vorzeichen formal identisch mit einer Bewegungsgleichung einer Observablen im Heisenberg-Bild.[Tua94] Tatsächlich handelt es sich aber um die Bewegungsgleichung des Dichteoperators im Schrödinger-Bild.[Daw92] Das sieht man daran, daß im zeitabhängigen Erwartungswert  $\langle A(t) \rangle = tr \{ \hat{\rho}(t) \hat{A} \}$  die Zeitabhängigkeit dem Dichteoperator und nicht der Observablen auferlegt ist.

In dem Spezialfall, daß die Zustände  $|n(t)\rangle$  in Gl. 4.87 selbst stationäre Zustände sind, ist der Dichteoperator zeitunabhängig:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_n w_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |n(t_0)\rangle \langle n(t_0)| e^{iE_n(t-t_0)/\hbar} = \sum_n w_n |n(t_0)\rangle \langle n(t_0)| = \hat{\rho}(t_0) \quad (4.102)$$

## Zwei gekoppelte Multilevelsysteme in einem Wärmebad

Nachfolgend wird die im letzten Abschnitt abgeleitete quantenmechanische Liouville-Gleichung auf das Problem eines strahlungslosen molekularen Übergangs angewendet. Insbesondere wird der Effekt der Thermalisierung berücksichtigt, der durch Energieaustausch zwischen System und Umgebung in kondensierter Phase auftritt. Er wird durch ein äußeres Wärmebad mit der konstanten Temperatur  $T$  modelliert.

Das in Abschnitt 4.1 skizzierte Szenario wird hier verallgemeinert, indem für den elektronischen Ausgangszustand des Übergangs mehr als ein Schwingungszustand in die Betrachtung aufgenommen wird. Dies führt auf das in Abb. 4.5 dargestellte Bild von zwei Mannigfaltigkeiten von Zuständen  $\{|a\rangle\}$  und  $\{|\alpha\rangle\}$ , die die vibronischen Niveaus des elektronischen Anfangszustands  $i$  und des Endzustands  $f$  repräsentieren.

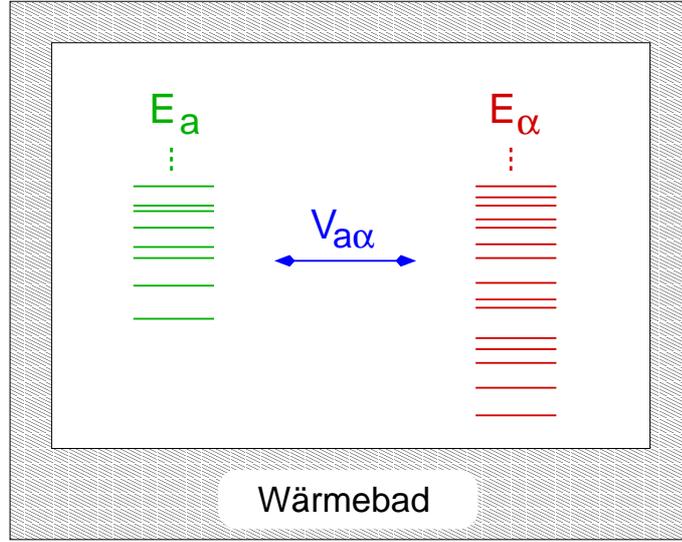


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung zweier gekoppelter Multilevelsysteme in einem äußeren Wärmebad

Die gesuchten zeitabhängigen Populationen  $P_i(t)$  und  $P_f(t)$  der elektronischen Zustände  $i$  und  $f$  entsprechen der Summe der Populationen der jeweils zugehörigen vibronischen Niveaus:

$$P_i(t) = \sum_a P_a(t) \quad \text{und} \quad P_f(t) = \sum_\alpha P_\alpha(t) \quad . \quad (4.103)$$

Zu jeder Zeit  $t$  gehorche dabei die Besetzung der Niveaus innerhalb einer Mannigfaltigkeit einer Boltzmann-Verteilung:

$$P_a(t) = P_i(t)f(E_a) = P_i(t)e^{E_a/k_B T} \quad (4.104)$$

$$P_\alpha(t) = P_f(t)f(E_\alpha) = P_f(t)e^{E_\alpha/k_B T} \quad . \quad (4.105)$$

Hier bezeichnet  $T$  die Temperatur des äußeren Wärmebads. Der Energieaustausch mit dem Wärmebad soll also so effizient sein, daß thermisches Gleichgewicht zwischen System und Umgebung, gemessen an der Zeitskala des elektronischen strahlungslosen Übergangs, praktisch instantan eintritt.

Der Hamilton-Operator des Systems soll in einem störungstheoretischen Sinn aufgeteilt sein, derart daß sich in nullter Näherung  $\{E_a\}$  und  $\{E_\alpha\}$  als Energien der vibronischen Niveaus ergeben und der Störoperator der Kopplung zwischen den Niveaus durch die Matrixelemente  $v_{a\alpha}$  beschrieben wird. Der Hamilton-Operator nimmt damit die folgende Gestalt an:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_a E_a |a\rangle\langle a| + \sum_\alpha E_\alpha |\alpha\rangle\langle \alpha| + \sum_{a,\alpha} (V_{a\alpha} |a\rangle\langle \alpha| + V_{\alpha a} |\alpha\rangle\langle a|) \quad (4.106)$$

$$= \sum_\mu E_\mu |\mu\rangle\langle \mu| + \sum_{\mu \neq \nu} V_{\mu\nu} |\mu\rangle\langle \nu| \quad . \quad (4.107)$$

Gl. 4.107 wird lediglich als eine kompaktere Schreibweise für Gl. 4.106 verwendet. Die Indices  $\mu$  und  $\nu$  sollen dabei sowohl über alle  $a$  als auch über alle  $\alpha$  laufen.<sup>11</sup> Die Matrixdarstellung der quantenmechanischen Liouville-Gleichung Gl. 4.101 lautet unter Verwendung von Gl. 4.107 und der Abkürzung  $\omega_{\mu\nu} = (E_\mu - E_\nu)/\hbar$ :

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{\mu\nu} = -i\omega_{\mu\nu}\rho_{\mu\nu} - \frac{i}{\hbar} \sum_{\kappa} (V_{\mu\kappa}\rho_{\kappa\nu} - V_{\kappa\nu}\rho_{\mu\kappa}) \quad . \quad (4.108)$$

Konkret ergeben sich für die Diagonal- und Außerdiagonalelemente  $\rho_{\mu\mu}$  und  $\rho_{\kappa\mu}$ :

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{\mu\mu} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\kappa} (V_{\mu\kappa}\rho_{\kappa\mu} - V_{\kappa\mu}\rho_{\mu\kappa}) \quad (4.109)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{\kappa\mu} = -i\omega_{\kappa\mu}\rho_{\kappa\mu} - \frac{i}{\hbar} \sum_{\lambda} (V_{\kappa\lambda}\rho_{\lambda\mu} - V_{\lambda\mu}\rho_{\kappa\lambda}) \quad (4.110)$$

$$\approx -i\omega_{\kappa\mu}\rho_{\kappa\mu} - \frac{i}{\hbar} V_{\kappa\mu} (\rho_{\mu\mu} - \rho_{\kappa\kappa}) \quad . \quad (4.111)$$

In der Näherung Gl. 4.111 werden die Außerdiagonalelemente unter den  $\rho_{\lambda\mu}$  und  $\rho_{\kappa\lambda}$  auf der rechten Seite vernachlässigt. Dies kommt einer Näherung in niedrigster Ordnung der Kopplung gleich, die für schwache Kopplungen über nicht zu lange Zeitintervalle gültig ist. Es läßt sich mit dem Vorgehen in der zeitabhängigen Störungstheorie in erster Ordnung vergleichen. Das auf der linken Seite von Gl. 4.110 bzw. Gl. 4.111 auftretende Außerdiagonalelement  $\rho_{\kappa\mu}$  geht auf der rechten Seite von Gl. 4.109 ein. Um die zeitabhängigen Populationen  $P_\mu(t) = \rho_{\mu\mu}(t)$  zu bestimmen, muß daher zunächst die Differentialgleichung für Zeitentwicklung des Außerdiagonalelements  $\rho_{\kappa\mu}$  integriert werden. Dies ist mit der Technik des integrierenden Faktors [AW01] möglich. Das Resultat ist (mit der Wahl  $\rho_{\kappa\mu}(t_0 = 0) = 0$  als Integrationskonstante):

$$\rho_{\kappa\mu}(t) = -\frac{i}{\hbar} V_{\kappa\mu} \int_0^t e^{-i\omega_{\kappa\mu}(t-\tau)} [\rho_{\mu\mu}(\tau) - \rho_{\kappa\kappa}(\tau)] d\tau \quad . \quad (4.112)$$

Setzt man dieses Resultat in Gl. 4.109 ein und verwendet die Hermitezitätsbeziehungen  $V_{\kappa\mu} = V_{\mu\kappa}^*$  und  $\rho_{\mu\kappa} = \rho_{\kappa\mu}^*$ , so ergibt sich:

$$\frac{\partial}{\partial t}P_\mu = \frac{\partial}{\partial t}\rho_{\mu\mu} = -\frac{2}{\hbar^2} \sum_{\kappa} |V_{\mu\kappa}|^2 \mathcal{RE} \left\{ \int_0^t e^{-i\omega_{\kappa\mu}(t-\tau)} [\rho_{\mu\mu}(\tau) - \rho_{\kappa\kappa}(\tau)] d\tau \right\} \quad . \quad (4.113)$$

Dabei bezeichnet  $\mathcal{RE}\{z\}$  den Realteil von  $z$ . In der ursprünglichen Schreibweise mit  $a$  und  $\alpha$  anstelle von  $\mu$  und  $\nu$  lauten die Gl. 4.109 - Gl. 4.111:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{aa} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} (V_{a\alpha}\rho_{\alpha a} - V_{\alpha a}\rho_{a\alpha}) \quad (4.114)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{a\alpha} = -i\omega_{a\alpha}\rho_{a\alpha} - \frac{i}{\hbar} \left( \sum_{\beta} V_{a\beta}\rho_{\beta\alpha} - \sum_b V_{b\alpha}\rho_{ab} \right) \quad (4.115)$$

$$\approx -i\omega_{a\alpha}\rho_{a\alpha} - \frac{i}{\hbar} V_{a\alpha} (\rho_{\alpha\alpha} - \rho_{aa}) \quad . \quad (4.116)$$

---

<sup>11</sup>Tatsächlich ist Gl. 4.107 allgemeiner als Gl. 4.106, weil  $\langle a_1 | \hat{\mathcal{H}} | a_2 \rangle = 0$  nicht vorausgesetzt wird. Das ist hier aber nicht entscheidend, weil am Ende wieder auf die Formulierung nach Gl. 4.106 zurückgegangen wird.

Dies führt anstelle von Gl. 4.113 auf:

$$\frac{\partial}{\partial t} P_a = \frac{\partial}{\partial t} \rho_{aa} = -\frac{2}{\hbar^2} \sum_{\alpha} |V_{a\alpha}|^2 \mathcal{RE} \left\{ \int_0^t e^{-i\omega_{\alpha a}(t-\tau)} [\rho_{aa}(\tau) - \rho_{\alpha\alpha}(\tau)] d\tau \right\} \quad (4.117)$$

Die Differentialgleichung für die Zeitentwicklung der Population  $P_i(t)$  des elektronischen Anfangszustands erhält man aus Gl. 4.117 durch Summation über alle  $a$ . Macht man gleichzeitig auf der rechten Seite noch von Gl. 4.104 - Gl. 4.105 Gebrauch, so ergibt sich:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P_i = - \int_0^t G_{if}(t-\tau) P_i(\tau) - G_{fi}(t-\tau) P_f(\tau) d\tau} \quad (4.118)$$

mit den Abkürzungen

$$G_{if}(t) = \frac{2}{\hbar^2} \sum_{a,\alpha} |V_{a,\alpha}|^2 f(E_a) \cos(\omega_{\alpha a} t) \quad (4.119)$$

$$G_{fi}(t) = \frac{2}{\hbar^2} \sum_{a,\alpha} |V_{a,\alpha}|^2 f(E_a) \cos(\omega_{\alpha a} t) \quad (4.120)$$

Gl. 4.118 wird als *generalisierte Master-Gleichung* bezeichnet. In dieser Benennung wird der strukturelle Unterschied von Gl. 4.118 im Vergleich zu gewöhnlichen *Master-Gleichungen* hervorgehoben, die eine große formale Ähnlichkeit mit den Geschwindigkeitsgesetzen der chemischen Kinetik aufweisen. Für das hier betrachtete Problem des strahlungslosen Übergangs ist eine gewöhnliche *Master-Gleichung* beispielsweise durch eine einfache Ratengleichung für die Zustandspopulationen gegeben:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P_i(t) = -k_{if} P_i(t) + k_{fi} P_f(t)} \quad (4.121)$$

Der wesentliche Unterschied zwischen Gl. 4.118 und Gl. 4.121 besteht darin, daß in Gl. 4.121 für die Geschwindigkeit und Richtung des Populationstransfers lediglich die momentanen Besetzungswahrscheinlichkeiten  $P_i(t)$  und  $P_f(t)$  maßgebend sind, wohingegen in Gl. 4.118 auch die Populationen zu früheren Zeiten  $P_i(\tau)$  und  $P_f(\tau)$  eingehen. In der *generalisierten Master-Gleichung* spielt also die Vorgeschichte des Systems eine Rolle. Die in Gl. 4.119 - Gl. 4.120 definierten Größen  $G_{if}(t)$  und  $G_{fi}(t)$  werden dementsprechend Erinnerungskerne (*memory kernel*) genannt. Ähnlich anschaulich kann die Zeitabhängigkeit der Funktionen  $G_{if}(t)$  und  $G_{fi}(t)$  mit dem Erinnerungsvermögen des Systems assoziiert werden. Explizit wird diese Zeitabhängigkeit durch die cos-Terme in Gl. 4.119 und Gl. 4.120 verursacht. Diese wiederum werden durch die Energiespektren der Mannigfaltigkeiten  $\{|a\rangle\}$  und  $\{|\alpha\rangle\}$  bestimmt. Sind diese Spektren genügend komplex und dicht, so werden  $G_{if}$  und  $G_{fi}$  für Zeiten  $|\tau| > \tau_{mem}$  in Folge destruktiver Interferenz stark abfallen. Auf diese Weise wird der Einfluß der Vergangenheit des Systems in der *generalisierten Master-Gleichung* Gl. 4.118 auf die Zeitspanne  $t - \tau < \tau_{mem}$  begrenzt.

Die gewöhnliche Master-Gleichung Gl. 4.121 folgt aus Gl. 4.118 für den Extremfall, daß das System praktisch keinerlei Erinnerung an seine Vorgeschichte hat. Unter dieser Voraussetzung ist die Zeitskala, auf der sich  $P_i(t)$  und  $P_f(t)$  ändern, sehr viel größer als  $\tau_{mem}$ . In Gl. 4.118 können  $P_i(\tau)$  und  $P_f(\tau)$  daher vor das Integral gezogen werden. Weil die obere Integrationsgrenze  $t$  sehr viel größer als die Abklingzeit  $\tau_{mem}$  der Funktionen  $G_{if}$  und  $G_{fi}$

ist, kann die Integration bis  $+\infty$  ausgedehnt werden. Am Ende resultiert die gewöhnliche *Master-Gleichung* mit dem folgenden Ausdruck für die Ratenkonstante  $k_{if}$ :

$$k_{if} = \int_0^\infty G_{if}(t) dt \quad (4.122)$$

$$= \frac{2}{\hbar^2} \sum_{a,\alpha} |V_{a,\alpha}|^2 f(E_a) \mathcal{R}\mathcal{E} \left\{ \int_0^\infty e^{i\omega_{a\alpha} t} dt \right\} \quad (4.123)$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{a,\alpha} |V_{a,\alpha}|^2 f(E_a) \mathcal{R}\mathcal{E} \left\{ \int_{-\infty}^\infty e^{i\omega_{a\alpha} t} dt \right\} \quad (4.124)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{a,\alpha} |V_{a,\alpha}|^2 f(E_a) \delta(E_a - E_\alpha) \quad (4.125)$$

Dabei wurde in Gl. 4.125 die folgende Darstellung der Diracschen Deltafunktion durch das Fourier-Integral

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty e^{i\omega t} dt \quad (4.126)$$

verwendet. Der Ausdruck Gl. 4.125 für die Ratenkonstante  $k_{if}$  ist für den Fall identisch mit dem aus Fermis Goldener Regel in Abschnitt 4.3, daß die Population des elektronischen Anfangszustands des strahlungslosen Übergangs im thermischen Gleichgewicht ist.

## 4.5 Die Kopplungsterme

In diesem Abschnitt wird der Frage nachgegangen, welche Struktur die Kopplungsmatrixelemente  $V_{fi}$  in Gl. 4.59 oder Gl. 4.61 für eine interne Konversion und ein *Intersystem-Crossing* haben. Dabei werden zuerst die koppelnden Operatoren diskutiert. Anschließend wird die Condon-Näherung eingeführt, mit deren Hilfe die Faktorisierung der  $V_{fi}$  in ein elektronisches Matrixelement und ein Integral über die Kernwellenfunktionen, das Franck-Condon-Integral, möglich ist. Der folgende Abschnitt 4.6 beschäftigt sich mit Methoden zur Berechnung dieser Franck-Condon-Integrale.

Zu Beginn empfiehlt sich allerdings ein Rückgriff auf den Beginn der Störungstheorie mit Gl. 4.38 in Abschnitt 4.3. Dort wurde der Hamilton-Operator in einen Anteil  $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$  des ungestörten Systems und einen Störterm  $\hat{\mathcal{H}}'$  partitioniert. Im Bezug auf die Gestalt der  $V_{fi}$  hat diese Zerlegung natürlich fundamentalen Einfluß. Eine eindeutige Vorschrift, wie eine solche Aufteilung für molekulare Systeme konkret vorzunehmen ist, besteht aber nicht.[HS71] Mögliche alternative Formulierungen unterscheiden sich nicht nur in den  $V_{fi}$ , sondern auch hinsichtlich der ungestörten Basiszustände  $\{\psi_n^{(0)}\}$  (vgl. Gl. 4.40). Ein Hinweis auf eine geeignete Partitionierung wird durch die typischen Größenordnungen der einzelnen Wechselwirkungsterme gegeben. Außerdem kann man an die Partitionierung die Forderung stellen, daß der anfänglich präparierte Zustand des Systems ein Zustand aus der ungestörten Basis  $\{\psi_n^{(0)}\}$  sein soll.

In dieser Arbeit wird in Übereinstimmung mit Ref. [HS71] folgender Störoperator verwendet:

$$\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{T}}_{nu} + \hat{\mathcal{H}}_{SO} \quad (4.127)$$

Diese Wahl hat den Vorteil, daß interne Konversionen und *Intersystem-Crossings* in gleicher Ordnung behandelt werden. Nicht selten laufen beide Prozesse ja auf vergleichbaren Zeitskalen ab (vgl. Tab. 4.1). Als Basis der ungestörten Wellenfunktionen dienen sogenannte spinreine Born-Oppenheimer-Funktionen.[HS71] Wenn man die Vektoren der Elektronenkoordinaten mit  $\mathbf{r}$  und die der Normalkoordinaten mit  $\mathbf{q}$  bezeichnet, können sie folgendermaßen formuliert werden:

$$\Psi_{i,S,M_S,\mathbf{v}}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) = \Phi_{i,S,M_S}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \cdot X_{\mathbf{v}}(\mathbf{q}) \quad (4.128)$$

$$= \Phi_{i,S,M_S}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \cdot \prod_{\kappa=1}^{3N-6} \chi_{v_{\kappa}}(q_{\kappa}) \quad (4.129)$$

Dabei ist  $\Phi_{i,S,M_S}(\mathbf{r}, \mathbf{q})$  die spinreine adiabatische elektronische Wellenfunktion, wobei  $i$  eine nicht näher spezifizierte Quantenzahl ist,  $S$  und  $M_S$  hingegen die üblichen Spinquantenzahlen darstellen.  $X_{\mathbf{v}}(\mathbf{q})$  bezeichnet die Kernwellenfunktion, die in Gl. 4.129 in der harmonischen Näherung durch ein Produkt von  $3N - 6$  eindimensionalen Oszillatoreigenfunktionen gegeben ist (vgl. Gl. 1.97).

Die Funktionen in Gl. 4.128 entsprechen den Born-Oppenheimer-Funktionen in Gl. 1.24 unter der Voraussetzung, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht im elektronischen Hamilton-Operator  $\hat{\mathcal{H}}_{el}$  des Born-Oppenheimer-Problems enthalten ist und demzufolge nicht in das adiabatische Potential  $\mathcal{E}^{adia}$  eingeht. Die Born-Oppenheimer-Potentialflächen sollen also reine Spinzustände beschreiben. Die Basisfunktionen aus Gl. 4.128 und Gl. 4.129 kann man entsprechend als diabatisch bezüglich der Spin-Bahn-Wechselwirkung betrachten.<sup>12</sup> Interne Konversionen sind spinerlaubte strahlungslose Übergänge. Das verursachende Wechselwirkungsmatrixelement muß damit diagonal im Bezug auf die Spinquantenzahlen  $S$  und  $M_S$  sein. In der Regel wird als Kopplungsmatrixelement lediglich der von  $\hat{\mathcal{T}}_{nu}$  herrührende Term aus Gl. 4.127 angegeben:

$$\begin{aligned} \langle i, S, M_S, \mathbf{v} | \hat{\mathcal{T}}_{nu} | i', S, M_S, \mathbf{v}' \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2} \langle i, S, M_S, \mathbf{v} | \nabla_{\mathbf{q}}^T \nabla_{\mathbf{q}} | i', S, M_S, \mathbf{v}' \rangle \quad (4.130) \\ &\approx -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\kappa=1}^{3N-6} \left[ \langle \mathbf{v} | \langle i, S, M_S | \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}} | i', S, M_S \rangle \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}} | \mathbf{v}' \rangle \right]. \quad (4.131) \end{aligned}$$

Die Matrixelemente in Gl. 4.131 entsprechen den  $\Theta_{aM,bN}$  in Gl. 1.27, wobei aber nun die Kernfreiheitsgrade durch Normalkoordinaten dargestellt werden. In Gl. 4.131 wurden die zweiten Ableitungen der elektronischen Wellenfunktionen vernachlässigt. Das Matrixelement von  $\hat{\mathcal{T}}_{nu}$  aus Gl. 4.131 repräsentiert den sehr wichtigen Kopplungsmechanismus, der auch zwischen zwei Singulets vorhanden ist. Allerdings ergeben sich für höhere Multiplizitäten auch nichtverschwindende Matrixelemente aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung, welche diagonal im Bezug auf  $S$  und  $M_S$  sind. Die durch diese Wechselwirkungen vermittelten strahlungslosen Übergänge können auch als interne Konversionen bezeichnet werden. Die spinverbotenen *Intersystem-Crossings* werden hingegen durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung ermöglicht:

<sup>12</sup>Wenn man dagegen die Spin-Bahn-Wechselwirkung in  $\hat{\mathcal{H}}_{el}$  absorbiert, ergeben sich spingemischte Born-Oppenheimer-Zustände. Dann wird anstelle von Gl. 4.127 einfach  $\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{T}}_{nu}$  angesetzt. In dieser Formulierung können interne Konversion und *Intersystem-Crossing* nicht mehr strikt, sondern allenfalls noch approximativ unterschieden werden.

$$\langle i, S, M_S, \mathbf{v} | \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} | i', S', M'_{S'}, \mathbf{v}' \rangle = \langle \mathbf{v} | \langle i, S, M_S | \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} | i', S', M'_{S'} \rangle | \mathbf{v}' \rangle \quad (4.132)$$

Um die Kopplungsmatrixelemente zu bestimmen, welche in Fermis Goldene Regel für strahlungslose Übergänge eingehen, muß in Gl. 4.131 und Gl. 4.132 die Integration über die Kernkoordinaten ausgeführt werden. Weil diese Integration für eine Vielzahl von Schwingungsniveaus  $|\mathbf{v}'\rangle$  des Endzustands geschehen soll, muß sie sehr effizient gestaltet werden. Sowohl in Gl. 4.131 als auch in Gl. 4.132 steht jedoch zwischen dem Bra und dem Ket des jeweiligen Kernzustands ein elektronisches Matrixelement, welches parametrisch von den Kernkoordinaten  $\mathbf{q}$  abhängt. Meist liegen nur wenige Informationen darüber vor, wie die funktionale Abhängigkeit der elektronischen Matrixelemente im Raum der Kernkoordinaten global aussieht. Man behilft sich deswegen damit, daß man das elektronische Matrixelement in der Art einer Herzberg-Teller-Reihe nach den Kernkoordinaten entwickelt. Für das Spin-Bahn-Matrixelement in Gl. 4.132 ergibt sich so:[HS71]

$$\langle \mathbf{v} | \langle i, S, M_S | \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} | i', S', M'_{S'} \rangle | \mathbf{v}' \rangle \quad (4.133)$$

$$= \langle i, S, M_S | \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} | i', S', M'_{S'} \rangle_{\mathbf{q}=\mathbf{0}} \langle \mathbf{v} | \mathbf{v}' \rangle \quad (4.134)$$

$$+ \sum_{\kappa=1}^{3N-6} \left[ \frac{\partial}{\partial q_{\kappa}} \langle i, S, M_S | \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} | i', S', M'_{S'} \rangle \right]_{\mathbf{q}=\mathbf{0}} \langle \mathbf{v} | q_{\kappa} | \mathbf{v}' \rangle \quad (4.135)$$

+ ...

In der Condon-Näherung wird nur der erste, konstante Term berücksichtigt.[Fon76a] Die Kopplungsmatrixelemente sind dann einfache Produkte aus dem elektronischen Matrixelement und Franck-Condon-Integralen, welche Überlappungsintegrale der Kernwellenfunktionen  $\langle \mathbf{v} | \mathbf{v}' \rangle$  darstellen. Die Franck-Condon-Integrale werden im nächsten Abschnitt behandelt .

Der lineare Term in Gl. 4.133 wird vibronische Spin-Bahn-Kopplung genannt.[Lim77] In der Literatur sind quantenchemische Studien der vibronischen Spin-Bahn-Kopplung für polyatomare Systeme zwar rar. Allerdings wurde das ( $S_1 \rightsquigarrow T_1$ )-*Intersystem-Crossing* in Nitrosoalkanen von Toniolo und Persico unter Berücksichtigung der vibronischen Spin-Bahn-Kopplung bestimmt.[TP01]

## 4.6 Franck-Condon-Faktoren

### 4.6.1 Das Modell der verschobenen harmonischen Oszillatoren

Das Modell der verschobenen harmonischen Oszillatoren eröffnet einen relativ einfachen und effizienten Weg, Franck-Condon-Faktoren approximativ zu berechnen. Historisch gesehen, dürfte es der erste Ansatz sein, welcher einen analytischen Ausdruck liefert, um Franck-Condon-Faktoren für mehratomige Moleküle zu bestimmen. Ursprünglich wurde es im Jahr 1950 unabhängig von Huang und Rhys und von Pekar formuliert.[Eng79] In der Literatur finden sich zahlreiche Behandlungen wie beispielsweise Ref. [Eng79, Fon76a, MO95, MK00].<sup>13</sup> Die nachfolgende Herleitung beruht im wesentlichen auf Ref. [MK00].

---

<sup>13</sup>In der englischen Literatur sind die Begriffe *displaced oscillator Franck-Condon factors* [Fon76a], *displaced potential surface model* [Fon76a], *displaced parabolae* [Eng79] und auch *model of noninteracting oscillators* [MO95] gebräuchlich.

Der Ausgangspunkt des Modells besteht darin, für die in den Übergang involvierten elektronischen Zustände dieselben Normalmoden und harmonischen Schwingungsfrequenzen zu verwenden. Anfangs- und Endzustand sollen sich lediglich in den Gleichgewichtspositionen der Atomkerne unterscheiden. Selbstredend ist diese Näherung nur dann gerechtfertigt, wenn die Abweichungen in den Schwingungsfrequenzen und Normalmoden zwischen den beiden Zuständen nicht allzu groß sind.

Nach den Ausführungen über das Schwingungsproblem in Abschnitt 1.4.3 werden im harmonischen Modell die elektronischen Potentialflächen auf dem Raum der  $(3N - 6)$  Normalkoordinaten durch (elliptische) Paraboloiden approximiert. Deren Öffnungsweiten entlang der Achsen der Koordinaten  $q_\kappa$  hängen von den Kreisfrequenzen  $\omega_\kappa$  der Normalmoden und damit von den Eigenwerten  $\lambda_\kappa$  der Hesse-Matrix ab. Die Koordinatenachsen der  $q_\kappa$  im  $3N$ -dimensionalen Raum der massegewichteten kartesischen Verschiebungen der Kerne werden wiederum durch die Matrix  $\ell$  bestimmt, welche die Hesse-Matrix auf Diagonalförm bringt. Sollen die Normalmoden und Schwingungsfrequenzen im Anfangs- und im Endzustand gleich sein, wie im Modell der verschobenen Oszillatoren gefordert, so müßten also auch ihre Hesse-Matrizen identisch sein. Bezeichnet man die elektronischen Zustände mit  $(a)$  und  $(b)$ , bekommt man folgende Ausdrücke für die adiabatischen Potentiale der beiden Zustände:

$$U_{\text{harm}}^{(a)}(\{r_\kappa\}) = U^{(a)}(\{r_\kappa^{(a)}\}) + \frac{1}{2} \sum_{\kappa\lambda}^{3N} \Phi_{\kappa\lambda}^{(a)} \Delta_\kappa^{(a)} \Delta_\lambda^{(a)} \quad (4.136)$$

$$U_{\text{harm}}^{(b)}(\{r_\kappa\}) = U^{(b)}(\{r_\kappa^{(b)}\}) + \frac{1}{2} \sum_{\kappa\lambda}^{3N} \Phi_{\kappa\lambda}^{(a)} \Delta_\kappa^{(b)} \Delta_\lambda^{(b)} \quad (4.137)$$

$U^{(a)}(\{r_\kappa^{(a)}\})$  und  $U^{(b)}(\{r_\kappa^{(b)}\})$  bezeichnen das elektronische Potential der Zustände an der jeweiligen Gleichgewichtsgeometrie. Weiter sind als Abkürzungen die Abweichungen von den Gleichgewichtskoordinaten  $\Delta_\kappa^{(a)} = r_\kappa - r_\kappa^{(a)}$  und  $\Delta_\kappa^{(b)} = r_\kappa - r_\kappa^{(b)}$  eingeführt worden, zwischen denen die folgende Beziehung besteht:

$$\Delta_\kappa^{(b)} = r_\kappa - r_\kappa^{(a)} - (r_\kappa^{(b)} - r_\kappa^{(a)}) \quad (4.138)$$

$$= \Delta_\kappa^{(a)} - \Delta_\kappa^{(ba)} \quad (4.139)$$

Geht man zu massegewichteten Verschiebungen über, benutzt die Spaltenvektoren wie in Abschnitt 1.4.3 und verwendet die Matrix  $\ell^T$  als Inverse der Matrix  $\ell$  aus Gl. 1.79, so kann auf die Normalkoordinaten transformiert werden:

$$\underline{\Delta}^{(b)} = \underline{\Delta}^{(a)} - \underline{\Delta}^{(ba)} \quad (4.140)$$

$$\implies \ell^T \underline{\Delta}^{(b)} = \ell^T \underline{\Delta}^{(a)} - \ell^T \underline{\Delta}^{(ba)} \quad (4.141)$$

$$= \mathbf{q}^{(a)} - \overleftarrow{\mathbf{q}}^{(ba)} \quad (4.142)$$

$\mathbf{q}^{(a)}$  gibt in Normalkoordinaten die Auslenkung relativ zur Gleichgewichtslage im Zustand  $(a)$  an.  $\overleftarrow{\mathbf{q}}^{(ba)}$  bezeichnet ebenfalls in Normalkoordinaten die konstante Verschiebung der Gleichgewichtslage von  $(b)$  relativ zu  $(a)$ . Nun folgt für den Hamilton-Operator in Analogie zu Gl. 1.80 (mit der Abkürzung  $U_e^{(b)} = U^{(b)}(\{r_\kappa^{(b)}\})$ ):

$$\hat{\mathcal{H}}_{harm}^{(b)} = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla_{\mathbf{q}^{(a)}}^T \nabla_{\mathbf{q}^{(a)}} + U_e^{(b)} + \left( \mathbf{q}^{(a)} - \overleftarrow{\mathbf{q}}^{(ba)} \right)^T \boldsymbol{\Lambda}' \left( \mathbf{q}^{(a)} - \overleftarrow{\mathbf{q}}^{(ba)} \right) \quad (4.143)$$

Eliminiert man die Translations- und Rotationsfreiheitsgrade, erhält man für den vibratorischen Hamilton-Operator:

$$\hat{\mathcal{H}}_{harm}^{(b)} = U_e^{(b)} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa=1}^{3N-6} \left[ \hat{p}_{\kappa}^2 + \lambda_{\kappa} \left( q_{\kappa}^{(a)} - \overleftarrow{q}_{\kappa}^{(ba)} \right)^2 \right] \quad (4.144)$$

$$= U_e^{(b)} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa=1}^{3N-6} \left[ \hat{p}_{\kappa}^2 + \lambda_{\kappa} \left( q_{\kappa} - q_{\kappa}^b \right)^2 \right] \quad (4.145)$$

Der Übergang von Gl. 4.144 auf Gl. 4.145 beinhaltet lediglich eine Umbenennung der Variablen, so daß nun  $q_{\kappa} \equiv q_{\kappa}^{(a)}$  und  $q_{\kappa}^b \equiv \overleftarrow{q}_{\kappa}^{(ba)}$  gilt.

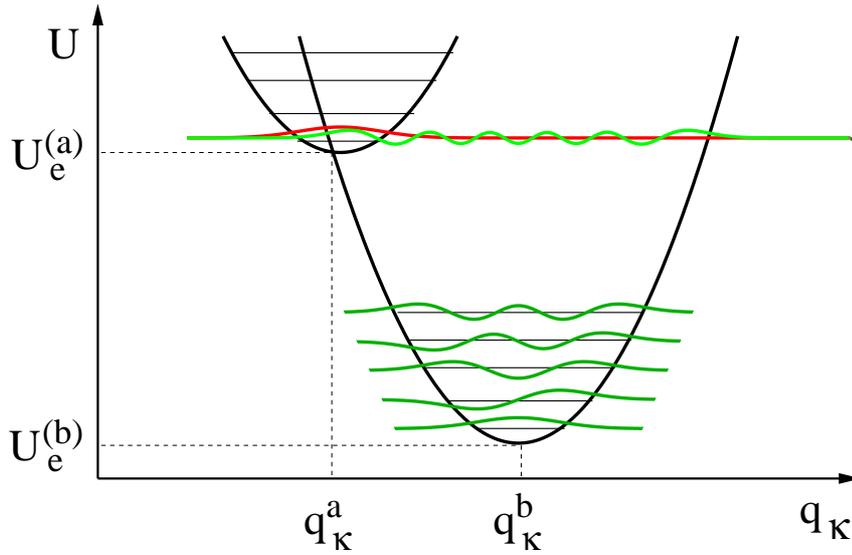


Abbildung 4.6: Das Modell der verschobenen harmonischen Oszillatoren in einer Dimension.

Der Hamilton-Operator  $\hat{\mathcal{H}}_{harm}^{(b)}$  nach Gl. 4.145 und der entsprechende Operator  $\hat{\mathcal{H}}_{harm}^{(a)}$  für den Zustand (a) (bis auf den Term  $U_e^{(a)}$  durch Gl. 1.86 gegeben) unterscheiden sich dadurch, daß die Parabelpotentiale der Normalmoden in Gl. 4.145 gegenüber Gl. 1.86 um den Betrag  $q_{\kappa}^b$  auf der  $q_{\kappa}$ -Achse und den Betrag  $U_e^{(b)} - U_e^{(a)}$  auf der  $U$ -Achse verschoben sind. Dies ist für den eindimensionalen Fall in Abb. 4.6 gezeigt. Entsprechend ergeben sich für die Schwingungswellenfunktionen des Zustands (b) in Analogie zu Gl. 1.91 die verschobenen Wellenfunktionen:

$$\chi_{v_{\kappa}}^{(b)}(q_{\kappa}) = N_{v_{\kappa}} \cdot H_{v_{\kappa}} \left( \gamma_{\kappa}^{1/2} \left( q_{\kappa} - q_{\kappa}^b \right) \right) \cdot e^{-\frac{1}{2} \gamma_{\kappa} \left( q_{\kappa} - q_{\kappa}^b \right)^2} \quad (4.146)$$

Um die Franck-Condon-Integrale zu berechnen, sind der Vernichtungsoperator  $\hat{a}_\kappa$  und der Erzeugungsoperator  $\hat{a}_\kappa^\dagger$  nützlich, welche gemäß

$$\hat{a}_\kappa = \sqrt{\frac{\omega_\kappa}{2\hbar}}\hat{q}_\kappa + i\frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_\kappa}}\hat{p}_\kappa \quad \hat{a}_\kappa^\dagger = \sqrt{\frac{\omega_\kappa}{2\hbar}}\hat{q}_\kappa - i\frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_\kappa}}\hat{p}_\kappa \quad (4.147)$$

definiert sind und den folgenden bosonischen Vertauschungsrelationen gehorchen:

$$[\hat{a}_\kappa, \hat{a}_\lambda^\dagger] = \delta_{\kappa\lambda} \quad . \quad (4.148)$$

Nach  $\hat{q}_\kappa$  und  $\hat{p}_\kappa$  aufgelöst, ergeben sich aus Gl. 4.147:

$$\hat{q}_\kappa = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\kappa}}(\hat{a}_\kappa + \hat{a}_\kappa^\dagger) \quad \hat{p}_\kappa = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_\kappa}{2}}(\hat{a}_\kappa - \hat{a}_\kappa^\dagger) \quad . \quad (4.149)$$

Nachfolgend werden die Eigenzustände des Oszillators  $\kappa$  mit der Quantenzahl  $v_\kappa$  als  $|v_\kappa\rangle$  bezeichnet. Dabei gilt die Beziehung  $\chi_{v_\kappa}(q_\kappa) = \langle q_\kappa | v_\kappa \rangle$ . Unter Verwendung der Vertauschungsrelationen Gl. 4.148 läßt sich zeigen, daß die Operatoren  $\hat{a}_\kappa$  und  $\hat{a}_\kappa^\dagger$  folgende — namengebende — Wirkung auf die Eigenzustände  $|v_\kappa\rangle$  haben [Tua94]:

$$\hat{a}_\kappa |v_\kappa\rangle = \sqrt{v_\kappa} |v_\kappa - 1\rangle \quad \text{und speziell} \quad \hat{a}_\kappa |0_\kappa\rangle = \hat{a}_\kappa |v_\kappa = 0\rangle = 0 \quad (4.150)$$

$$\hat{a}_\kappa^\dagger |v_\kappa\rangle = \sqrt{v_\kappa + 1} |v_\kappa + 1\rangle \quad . \quad (4.151)$$

Demnach ist der Zustand  $|v_\kappa\rangle$  durch  $v_\kappa$ -malige Anwendung des Erzeugers  $\hat{a}_\kappa^\dagger$  aus dem Grundzustand  $|0_\kappa\rangle$  generierbar:

$$|v_\kappa\rangle = \frac{1}{\sqrt{v_\kappa!}} (\hat{a}_\kappa^\dagger)^{v_\kappa} |0_\kappa\rangle \quad . \quad (4.152)$$

Um die Operatoren  $\hat{a}_\kappa$  und  $\hat{a}_\kappa^\dagger$  anwenden zu können, ist jedoch zunächst eine operatorwertige Regel erforderlich, wie man die Funktion  $\chi_{v_\kappa}^{(b)}(q_\kappa)$  aus der Funktion  $\chi_{v_\kappa}(q_\kappa) = \chi_{v_\kappa}^{(a)}(q_\kappa)$  gewinnt. Dazu wird  $\chi_{v_\kappa}^{(b)}(q_\kappa)$  in eine Taylor-Reihe entwickelt:

$$\chi_{v_\kappa}^{(b)}(q_\kappa) = \chi_{v_\kappa}(q_\kappa - q_\kappa^b) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left\{ \frac{d^n}{d(-q_\kappa^b)^n} \chi_{v_\kappa}(q_\kappa - q_\kappa^b) \right\}_{q_\kappa^b=0} (-q_\kappa^b)^n \quad (4.153)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-q_\kappa^b)^n}{n!} \frac{d^n}{dq_\kappa^n} \chi_{v_\kappa}(q_\kappa) \quad (4.154)$$

$$= e^{-\frac{i}{\hbar}q_\kappa^b\hat{p}_\kappa} \chi_{v_\kappa}(q_\kappa) \quad (4.155)$$

$$= \hat{D}^\dagger(g_\kappa^b) \chi_{v_\kappa}(q_\kappa) \quad . \quad (4.156)$$

Dabei wurden in der vorletzten Zeile der Impulsoperator  $\hat{p}_\kappa = -i\hbar\frac{d}{dq_\kappa}$  und in der letzten Zeile der Verschiebungsoperator oder Translationsoperator  $\hat{D}^\dagger(g_\kappa^b)$  eingeführt, der von dem Parameter  $g_\kappa^b$  abhängt. Es besteht der folgende Zusammenhang:

$$-\frac{i}{\hbar}q_{\kappa}^b\hat{p}_{\kappa} = g_{\kappa}^b (\hat{a}_{\kappa} - \hat{a}_{\kappa}^{\dagger}) \iff g_{\kappa}^b = -\sqrt{\frac{\omega_{\kappa}}{2\hbar}}q_{\kappa}^b \quad (4.157)$$

$$\implies \hat{D}^{\dagger}(g_{\kappa}^b) = e^{g_{\kappa}^b(\hat{a}_{\kappa} - \hat{a}_{\kappa}^{\dagger})} \quad (4.158)$$

Der Verschiebungsoperator ist unitär:

$$\hat{D}^{\dagger}(g_{\kappa}^b) = \hat{D}(-g_{\kappa}^b) = \hat{D}^{-1}(g_{\kappa}^b) \quad (4.159)$$

Mit Hilfe des Verschiebungsoperators ergibt sich folgende Darstellung der Eigenfunktionen  $|v_{\kappa}^{(b)}\rangle$  des verschobenen Oszillators:

$$|v_{\kappa}^{(b)}\rangle = \hat{D}^{\dagger}(g_{\kappa}^b)|v_{\kappa}\rangle = \frac{1}{\sqrt{v_{\kappa}!}}\hat{D}^{\dagger}(g_{\kappa}^b)(\hat{a}_{\kappa}^{\dagger})^{v_{\kappa}}|0_{\kappa}\rangle \quad (4.160)$$

Nun ergibt sich für das Franck-Condon-Integral zwischen zwei Schwingungszuständen, deren zugehörige Potentialkurven zueinander verschoben sind (mit  $\Delta g_{\kappa}^{ab} = g_{\kappa}^a - g_{\kappa}^b$ ):

$$\langle w_{\kappa}^{(a)}|v_{\kappa}^{(b)}\rangle = \langle w_{\kappa}|\hat{D}(g_{\kappa}^a)\hat{D}^{\dagger}(g_{\kappa}^b)|v_{\kappa}\rangle = \langle w_{\kappa}|\hat{D}(\Delta g_{\kappa}^{ab})|v_{\kappa}\rangle \quad (4.161)$$

Mit der obigen Festlegung  $\chi_{v_{\kappa}}(q_{\kappa}) = \chi_{v_{\kappa}}^{(a)}(q_{\kappa})$  folgt eigentlich  $\hat{D}(g_{\kappa}^a) = \hat{E}$ , weil das Potentialminimum von (a) damit als Koordinatenursprung gewählt ist. Die Gl. 4.161 stellt hier eine verallgemeinerte Formulierung dar, die für zwei beliebig zueinander und zum Koordinatensystem verschobene Oszillatoren gilt. Der Produktoperator  $\hat{D}(\Delta g_{\kappa}^{ab})$  wird mit Hilfe der folgenden Baker-Campbell-Hausdorff-Formel [Has99] ausgewertet

$$e^{\alpha(\hat{A}+\hat{B})} = e^{\alpha\hat{A}}e^{\alpha\hat{B}}e^{-\alpha^2[\hat{A},\hat{B}]/2} \quad (4.162)$$

welche für reelles  $\alpha$  und zwei Operatoren mit  $[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$  und  $[\hat{B}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$  gilt. Man bekommt:

$$\hat{D}(\Delta g_{\kappa}^{ab}) = e^{\Delta g_{\kappa}^{ab}\hat{a}_{\kappa}^{\dagger}}e^{-\Delta g_{\kappa}^{ab}\hat{a}_{\kappa}}e^{-(\Delta g_{\kappa}^{ab})^2/2} \quad (4.163)$$

Wendet man das Exponential des Vernichters von links auf den Ket  $|v_{\kappa}\rangle$  gemäß

$$e^{-\Delta g_{\kappa}^{ab}\hat{a}_{\kappa}}|v_{\kappa}\rangle = \sum_{V=0}^{\infty} \frac{(-\Delta g_{\kappa}^{ab})^V}{V!} \hat{a}_{\kappa}^V |v_{\kappa}\rangle \quad (4.164)$$

$$= \sum_{V=0}^{v_{\kappa}} \frac{(-\Delta g_{\kappa}^{ab})^V}{V!} \left(\frac{v_{\kappa}!}{(v_{\kappa}-V)!}\right)^{\frac{1}{2}} |v_{\kappa}-V\rangle \quad (4.165)$$

an und wirkt mit dem Exponential des Erzeugers in gleicher Weise auf den Bra  $\langle w_{\kappa}^{(a)}|$ , so ergibt sich:

$$\langle w_{\kappa}^{(a)}|v_{\kappa}^{(b)}\rangle = e^{-(\Delta g_{\kappa}^{ab})^2/2} \left(\langle w_{\kappa}|e^{\Delta g_{\kappa}^{ab}\hat{a}_{\kappa}^{\dagger}}\right) \left(e^{-\Delta g_{\kappa}^{ab}\hat{a}_{\kappa}}|v_{\kappa}\rangle\right) \quad (4.166)$$

$$= e^{-(\Delta g_{\kappa}^{ab})^2/2} \sum_{W=0}^{w_{\kappa}} \sum_{V=0}^{v_{\kappa}} \frac{(\Delta g_{\kappa}^{ab})^W (-\Delta g_{\kappa}^{ab})^V}{W!V!} \cdot \left(\frac{w_{\kappa}!v_{\kappa}!}{(w_{\kappa}-W)!(v_{\kappa}-V)!}\right)^{\frac{1}{2}} \delta_{w_{\kappa}-W, v_{\kappa}-V} \quad (4.167)$$

Dies ist ein praktisch verwendbarer Ausdruck für ein eindimensionales Franck-Condon-Integral. Die gesuchte Verallgemeinerung auf den multidimensionalen Fall lautet:

$$\langle \mathbf{w}^{(a)} | \mathbf{v}^{(b)} \rangle = e^{-(\Delta \mathbf{g}^{ab})^T \Delta \mathbf{g}^{ab}/2} \prod_{\kappa=1}^{3N-6} \left\{ \sum_{W=0}^{w_\kappa} \sum_{V=0}^{v_\kappa} \frac{(\Delta g_\kappa^{ab})^W (-\Delta g_\kappa^{ab})^V}{W!V!} \cdot \left( \frac{w_\kappa! v_\kappa!}{(w_\kappa - W)! (v_\kappa - V)!} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{w_\kappa - W, v_\kappa - V} \right\} . \quad (4.168)$$

Dabei wurden die dimensionslosen Parameter  $\Delta g_\kappa^{ab}$  in dem  $(3N - 6)$ -dimensionalen Spaltenvektor  $\Delta \mathbf{g}^{ab}$  zusammengefaßt. Für den Spezialfall  $w_\kappa^{(a)} = 0$  ergibt sich die folgende, sehr nützliche Formel (zunächst in eindimensionaler Form aus Gl. 4.167):

$$\langle 0_\kappa^{(a)} | v_\kappa^{(b)} \rangle = e^{-(\Delta g_\kappa^{ab})^2/2} \sum_{V=0}^{v_\kappa} \frac{(-\Delta g_\kappa^{ab})^V}{V!} \cdot \left( \frac{v_\kappa!}{(v_\kappa - V)!} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{0, v_\kappa - V} \quad (4.169)$$

$$= e^{-(\Delta g_\kappa^{ab})^2/2} (-\Delta g_\kappa^{ab})^{v_\kappa} (v_\kappa!)^{-\frac{1}{2}} . \quad (4.170)$$

Die multidimensionale Verallgemeinerung von Gl. 4.170 ist:

$$\langle \mathbf{0}^{(a)} | \mathbf{v}^{(b)} \rangle = e^{-(\Delta \mathbf{g}^{ab})^T \Delta \mathbf{g}^{ab}/2} \prod_{\kappa=1}^{3N-6} \left\{ (-\Delta g_\kappa^{ab})^{v_\kappa} (v_\kappa!)^{-\frac{1}{2}} \right\} . \quad (4.171)$$

In der Literatur werden häufig anstelle der  $\Delta g_\kappa^{ab}$  sogenannte Huang-Rhys-Parameter  $\zeta_\kappa^{ab}$  benutzt, um die Verschiebung zu quantifizieren.[Eng79, MO95, Fon76a] Häufig wird zu ihrer Definition von nicht massegewichteten Koordinaten ausgegangen. Werden letztere symbolisch mit  $x_\kappa$  bezeichnet, so haben die Verschiebungen in den dimensionslosen Oszilatorkoordinaten  $y_\kappa$  die Form  $y_\kappa^{ab} = \sqrt{m_\kappa \omega_\kappa / \hbar} (x_\kappa^{(b)} - x_\kappa^{(a)})$ . Der Huang-Rhys-Parameter ist dann  $\zeta_\kappa^{ab} = (y_\kappa^{ab})^2/2$ . In den in dieser Arbeit verwendeten massegewichteten Koordinaten  $\underline{x}_\kappa = \sqrt{m_\kappa} x_\kappa$  entspricht das  $y_\kappa^{ab} = \sqrt{\omega_\kappa / \hbar} (\underline{x}_\kappa^{(b)} - \underline{x}_\kappa^{(a)})$ . Zwischen den  $\Delta g_\kappa^{ab}$  und den  $\zeta_\kappa^{ab}$  besteht die Relation  $\zeta_\kappa^{ab} = (\Delta g_\kappa^{ab})^2$ .<sup>14</sup> Nach Gl. 4.171 nehmen die Franck-Condon-Faktoren  $|\langle \mathbf{0}^{(a)} | \mathbf{v}^{(b)} \rangle|^2$  mit den Huang-Rhys-Parametern die folgende, einfache Gestalt an (Ref. [Eng79], S. 117):

$$|\langle \mathbf{0}^{(a)} | \mathbf{v}^{(b)} \rangle|^2 = \prod_{\kappa=1}^{3N-6} \left\{ e^{-\zeta_\kappa^{ab}} \frac{(\zeta_\kappa^{ab})^{v_\kappa}}{v_\kappa!} \right\} . \quad (4.172)$$

<sup>14</sup>Nach den Definitionen in Gl. 4.157 bewirkt ein zusätzlicher Faktor von  $1/\sqrt{2}$  in den  $\Delta g_\kappa^{ab}$  hier das Verschwinden des Faktors  $1/2$ .

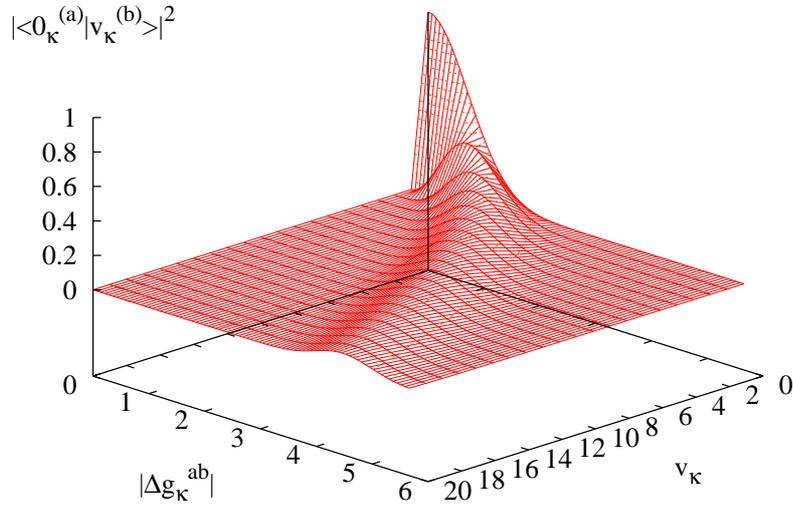


Abbildung 4.7: Franck-Condon-Faktoren  $|\langle 0_\kappa^{(a)} | v_\kappa^{(b)} \rangle|^2$  für verschobene eindimensionale harmonische Oszillatoren in Abhängigkeit von der Verschiebung  $\Delta g_\kappa^{ab}$  und der Quantenzahl im Endzustand  $v_\kappa$ .

#### 4.6.2 Methoden zur Berücksichtigung des Duschinsky-Effekts

In diesem Abschnitt wird ein analytisches Verfahren zur Berechnung von Franck-Condon-Integralen dargestellt, welches anders als das Modell der verschobenen Oszillatoren erlaubt, die Verschiedenheit von Potentialflächen, Schwingungsfrequenzen und Normalmoden in den beteiligten elektronischen Zuständen zu berücksichtigen. Dabei wird wieder die harmonische Näherung vorausgesetzt. In Normalkoordinaten lauten die harmonischen Potentialflächen der beiden elektronischen Zustände ( $a$ ) und ( $b$ ) nun (wieder für ein nicht-lineares System):<sup>15</sup>

$$U_{harm}^{(a)}(\{q_\kappa\}) = U_e^{(a)} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa=1}^{3N-6} \lambda_\kappa q_\kappa^2 \quad U_{harm}^{(b)}(\{q'_\kappa\}) = U_e^{(b)} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa=1}^{3N-6} \lambda'_\kappa q'_\kappa{}^2 \quad (4.173)$$

Um nun ein Franck-Condon-Integral der Form

$$\int X_{\mathbf{v}'}^*(\{q'_\kappa\}) X_{\mathbf{v}}(\{q_\kappa\}) d^{(3N-6)}q \quad (4.174)$$

zu bestimmen, ist zunächst eine Vorschrift oder eine Abbildung  $\{q_\kappa\} \rightarrow (\{q'_\kappa(\{q_\kappa\})\})$  erforderlich, nach der sich in Gl. 4.174 die Normalkoordinaten  $\{q'_\kappa\}$  des Zustands ( $b$ ) durch diejenigen  $\{q_\kappa\}$  des Zustands ( $a$ ) substituieren lassen. Eine derartige Vorschrift wurde erstmals von Duschinsky im Jahre 1937 in Gestalt einer linearen Abbildung gegeben:[Dus37]

<sup>15</sup>Ungestrichene Symbole beziehen sich hier auf den Zustand ( $a$ ), gestrichene auf den Zustand ( $b$ ).

$$\boxed{\mathbf{q}' = \mathbf{S} \mathbf{q} + \mathbf{d}} \quad (4.175)$$

Ist die Matrix  $\mathbf{S}$  orthogonal, entspricht obige Transformation Gl. 4.175 anschaulich einer Rotation mittels der Matrix  $\mathbf{S}$  und einer Translation um den Vektor  $\mathbf{d}$  im  $(3N - 6)$ -dimensionalen Raum der Normalkoordinaten. Letztere ist äquivalent einer Verschiebung der Gleichgewichtspositionen der Oszillatoren oder Normalmoden, wie sie bereits im Modell der verschobenen Oszillatoren in Abschnitt 4.6.1 behandelt wurde. Die Rotation im Raum der Normalkoordinaten geht meist mit Änderungen der Schwingungsfrequenzen einher, die aus Gl. 4.175 nicht direkt hervorgehen. Um Frequenzänderungen aus der Transformation ersehen zu können, ist der Übergang auf dimensionslose Oszillatorkoordinaten geeigneter (vgl. dazu die  $\mathbf{J}$ -Matrix in Gl. 4.203 und Ref. [HN03]). Sind die Normalmoden und Schwingungsfrequenzen von zwei elektronischen Zuständen verschieden, so gibt dies zu Intensitätsverteilungen der vibronischen Übergänge im optischen Spektrum Anlaß, welche allein mit dem Modell der verschobenen Oszillatoren nicht erklärt werden können. Dies wird als Duschinsky-Effekt bezeichnet.[MO95] Unterschiedliche Ausprägungen des Duschinsky-Effekts sind in Abb. 4.8 gezeigt.

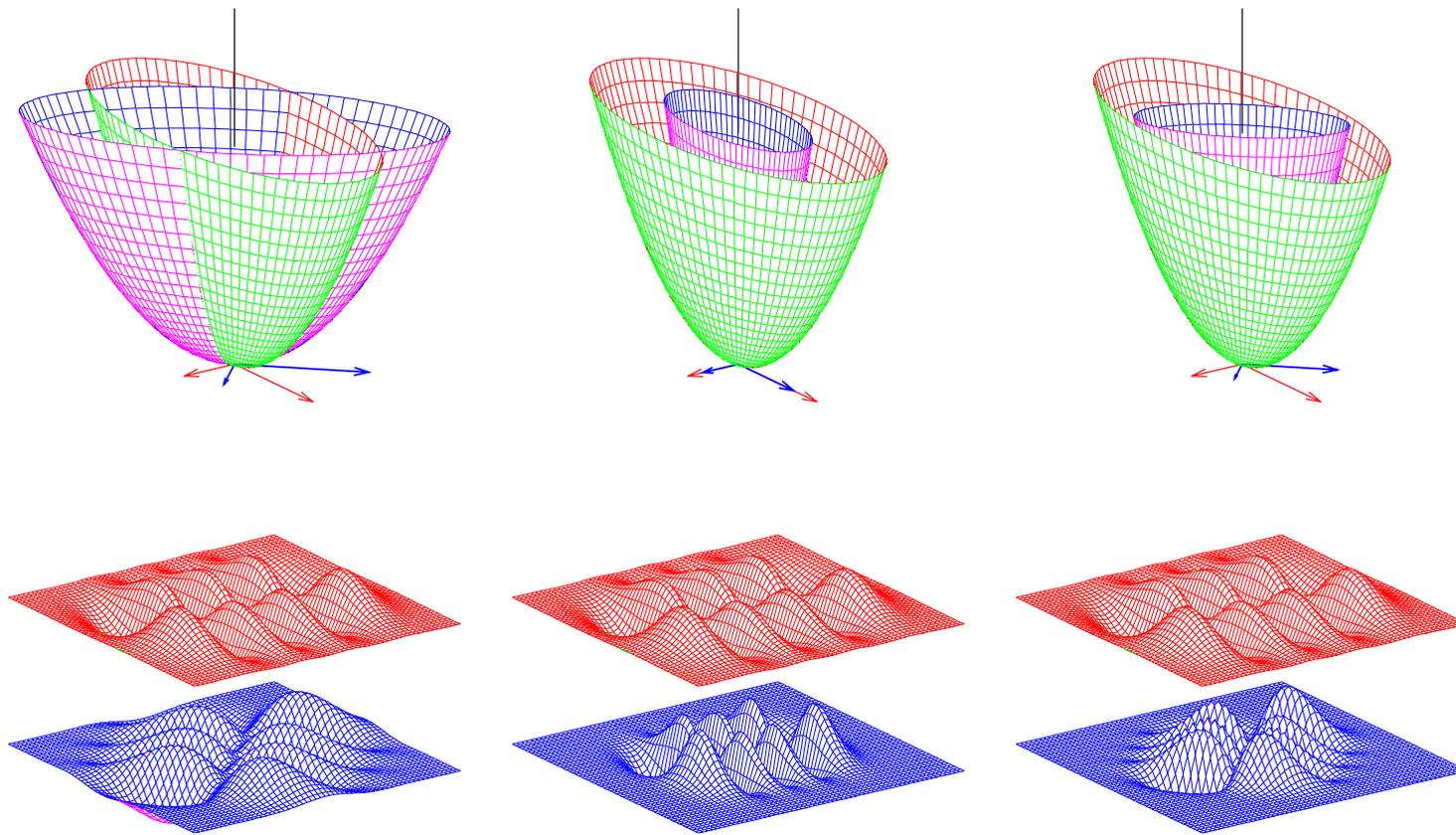


Abbildung 4.8: Der Duschinsky-Effekt für einen zweidimensionalen Oszillator: (links) reine Rotation um den Winkel  $\pi/4$ , (Mitte) reiner Frequenzwechsel um den Faktor 2, (rechts) Rotation und Frequenzwechsel. Oben sind die Potentialflächen gezeigt. Darunter die konstante Wellenfunktion mit  $(v_1, v_2) = (1, 6)$  (Mitte, zum Vergleich) und die transformierte Wellenfunktion mit  $(v'_1, v'_2) = (1, 6)$  (unten). Der Übersichtlichkeit halber wird eine Translation im Normalkoordinatenraum hier ausgeklammert.

Oft wird die  $[(3N - 6) \times (3N - 6)]$ -dimensionale Duschinsky-Matrix  $\mathbf{S}$  als orthogonal angesehen. Dies ist beispielsweise in den Arbeiten von Doktorov *et al.* [DMM75, DMM77] der Fall; allerdings ist diese Annahme in der nachfolgend dargestellten Ableitung der Rekursionsrelationen für Franck-Condon-Integrale nach Doktorov *et al.* keine zwingende Voraussetzung.

Nach den Eckart-Bedingungen Gl. 1.46 werden zwei elektronische Zustände mit unterschiedlichen Gleichgewichtsgeometrien und Normalmoden auch zu zwei verschiedenen mitrotierenden, körperfesten Koordinatensystemen Anlass geben. Um die Transformation  $\{q_\kappa\} \rightarrow (\{q'_\kappa(\{q_\kappa\})\})$  korrekt durchzuführen, muß auch die Transformation von einem Eckart-System ins andere eingeschlossen werden. Letztere wird nach Hougen und Watson als Achsenwechsel (*axis-switching*) bezeichnet.[HW65] Letztendlich läuft das ganze darauf hinaus, eine gekoppelte Transformation von Normalmoden und (infinitesimalen) Rotationen des Kerngerüsts vorzunehmen. Diese Problematik ist in neuerer Zeit von Özkan betont worden.[Ö90] Eine ältere Arbeit von Lucas kommt mit einem anderen Ansatz zu ähnlichen Schlüssen.[Luc73] In der ursprünglichen Arbeit von Duschinsky und einer Reihe älterer Arbeiten wurde hingegen nicht berücksichtigt, welchen Einfluß die Wahl des mitrotierenden Koordinatensystems hat.[Luc73, Ö90]

Um die Darstellung möglichst systematisch zu halten, wird hier zu Beginn die moderne Sichtweise entwickelt, zumal der Achsenwechsel unweigerlich in den praktischen Rechnungen als konkretes Problem auftritt. Unter welchen Bedingungen der ältere Standpunkt, welcher sich besser zur Interpretation eignet, durchaus angemessen ist, wird im Anschluß kurz diskutiert. Schließlich wird eine Ableitung der Methode von Doktorov *et al.* [DMM75, DMM77] gegeben, mit der sich Franck-Condon-Integrale unter Berücksichtigung der Duschinsky-Transformation durch Rekursionsrelationen bestimmen lassen.

### Der Achsenwechsel

Zunächst wird hier der Achsenwechsel nach Hougen und Watson [HW65] dargestellt. Dazu werden zwei körperfeste Achsensysteme  $(xyz)$  bzw.  $(x'y'z')$  definiert, die durch zwei Sätze von Eckart-Bedingungen in der Form von Gl. 1.46 für den elektronischen Zustand  $(a)$  bzw.  $(b)$  festgelegt werden:<sup>16</sup>

$$\sum_{\alpha=1}^N M_\alpha (\vec{r}_\alpha^e \times \vec{r}_\alpha) = \vec{0} \qquad \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha (\vec{r}'_\alpha \times \vec{r}'_\alpha) = \vec{0}' \quad . \quad (4.176)$$

In der Matrixform nach Gl. 1.66 lauten sie:

$$\sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \square_\alpha^e \mathbf{r}_\alpha = \mathbf{0} \qquad \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \square'_\alpha \mathbf{r}'_\alpha = \mathbf{0}' \quad , \quad (4.177)$$

Es gibt nun zwei Gleichungen, welche in Analogie zu Gl. 1.48 die Transformation vom Laborsystem  $(XYZ)$  in die Systeme  $(xyz)$  und  $(x'y'z')$  beschreiben:

$$\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{O}(\theta, \phi, \chi) \cdot (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_0) \qquad \mathbf{r}'_\alpha = \mathbf{O}(\theta', \phi', \chi') \cdot (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_0) \quad . \quad (4.178)$$

<sup>16</sup>Das Bezugssystem —  $(xyz)$  oder  $(x'y'z')$  — wird dadurch festgelegt, ob die Größe gestrichen ist oder nicht.

#### 4. Strahlungslose Übergänge

---

Die Transformation vom System  $(xyz)$  nach  $(x'y'z')$  ergibt sich, wenn man in den Umkehrungen von Gl. 4.178

$$\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{R}_0 + \mathbf{O}^{-1}(\theta, \phi, \chi) \cdot (\mathbf{r}_\alpha^e + \mathbf{\Delta}_\alpha) \quad \mathbf{R}_\alpha = \mathbf{R}_0 + \mathbf{O}^{-1}(\theta', \phi', \chi') \cdot (\mathbf{r}'_\alpha^e + \mathbf{\Delta}'_\alpha) \quad (4.179)$$

die rechten Seiten gleichsetzt. Dabei wurden gleichzeitig in Gl. 4.178 die Ersetzungen  $\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{r}_\alpha^e + \mathbf{\Delta}_\alpha$  und  $\mathbf{r}'_\alpha = \mathbf{r}'_\alpha^e + \mathbf{\Delta}'_\alpha$  vorgenommen. Man erhält:

$$\mathbf{r}_\alpha^e + \mathbf{\Delta}_\alpha = \mathbf{O}(\theta, \phi, \chi) \mathbf{O}^{-1}(\theta', \phi', \chi') \cdot (\mathbf{r}'_\alpha^e + \mathbf{\Delta}'_\alpha) \quad (4.180)$$

$$= \mathbf{T} \cdot (\mathbf{r}'_\alpha^e + \mathbf{\Delta}'_\alpha) \quad (4.181)$$

Die Achsenwechsel- oder  $\mathbf{T}$ -Matrix ist also das Produkt von zwei Rotationsmatrizen. Sie wurde von Hougen und Watson ursprünglich eingeführt, um anomale Rotationsfeinstrukturen elektronischer Übergänge zu erklären.[HW65] Setzt man wiederum Gl. 4.181 in die linke der beiden Eckart-Bedingungen Gl. 4.177 ein, so ergibt sich für die  $\mathbf{T}$ -Matrix die Bedingung:

$$\mathbf{0} = \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha (\square_\alpha^e \cdot \mathbf{T} \cdot (\mathbf{r}'_\alpha^e + \mathbf{\Delta}'_\alpha)) \quad (4.182)$$

Wenn man die Abhängigkeit der  $\mathbf{T}$ -Matrix von den  $\mathbf{r}_\alpha^e$  und  $\mathbf{r}'_\alpha^e$  als parametrisch betrachtet, stellt sich die  $\mathbf{T}$ -Matrix somit als Funktion der Abweichungen  $\mathbf{\Delta}'_\alpha$  von der Gleichgewichtslage im Zustand  $(b)$  dar. Genauso kann man allerdings die Umkehrung von Gl. 4.181 in die rechte Eckart-Bedingung einsetzen, so daß die  $\mathbf{T}$ -Matrix eine Funktion der  $\mathbf{\Delta}_\alpha$  des Zustands  $(a)$  zu sein scheint. Für ein nichtlineares System ergeben sich in beiden Fällen  $3N - 6$  unabhängige Variable, weil sowohl die  $\mathbf{\Delta}_\alpha$  als auch die  $\mathbf{\Delta}'_\alpha$  durch die Schwerpunkts- und die Eckart-Bedingungen eingeschränkt sind. Alternativ kann man die  $\mathbf{T}$ -Matrix aber auch als Funktion der raumfesten Koordinaten betrachten.[HW65]

Gemeinsam ist allen diesen Formulierungen, daß die  $\mathbf{T}$ -Matrix eine nichtlineare Funktion der instantanen Koordinaten der Kerne ist, welche von Gleichungen des Typs Gl. 4.182 nur implizit wiedergegeben wird. Eine ganz ähnliche Situation ist bereits bei der Festlegung des mitrotierenden Koordinatensystems in Abschnitt 1.4.2 aufgetreten.

Eine besondere Bedeutung besitzt die Achsenwechselmatrix nullter Ordnung  $\mathbf{T}_0$ , deren Bestimmungsgleichung aus Gl. 4.182 durch Nullsetzen aller  $\mathbf{\Delta}'_\alpha$  folgt:

$$\mathbf{0} = \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha (\square_\alpha^e \cdot \mathbf{T}_0 \cdot \mathbf{r}'_\alpha^e) \quad (4.183)$$

Sie beschreibt den Übergang von  $(xyz)$  nach  $(x'y'z')$  unter der Voraussetzung, daß die Geometrien in den beiden elektronischen Zuständen  $(a)$  und  $(b)$  den Gleichgewichtsgeometrien entsprechen. Die  $\mathbf{T}_0$ -Matrix muß totalsymmetrisch bezüglich der größten gemeinsamen Punktgruppe dieser beiden Geometrien sein.[Ö90, HW65] In den Punktgruppen  $D_n$ ,  $C_{nv}$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_{nd}$ ,  $T_d$ ,  $O_h$ ,  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$  und  $I_h$  ist nun aber keine infinitesimale Rotation totalsymmetrisch. In diesen Gruppen folgt daher  $\mathbf{T}_0 = \mathbf{E}$ . In  $C_s$ ,  $C_n$ ,  $C_{nh}$  und  $S_n$  ist jeweils eine infinitesimale Rotation totalsymmetrisch, so daß die  $\mathbf{T}_0$ -Matrix auf eine Drehung in

einer festen Ebene beschränkt ist. In niedrigeren Punktgruppen kann die  $\mathbf{T}_0$ -Matrix einer beliebigen Drehung im Raum entsprechen.

Für den Übergang zwischen einer linearen und einer nichtlinearen Gleichgewichtsgeometrie kann ebenfalls eine  $\mathbf{T}$ -Matrix spezifiziert werden, indem eine modifizierte Form von Gl. 4.182 verwendet wird.[HW65]

### Die (erweiterte) Duschinsky-Transformation

Die nun folgende Ableitung der Transformationsvorschrift  $\{q_\kappa\} \rightarrow (\{q'_\kappa(\{q_\kappa\})\})$  für die Normalkoordinaten orientiert sich eng an der von Özkan [Ö90], ohne allerdings den Umweg über linearisierte interne Koordinaten zu gehen. Zunächst wird auf der linken Seite von Gl. 4.181 die Transformation ausgeführt:<sup>17</sup>

$$\mathbf{r}_\alpha^e + \underline{\Delta}_\alpha = \mathbf{T} \cdot (\mathbf{r}'_\alpha{}^e + \underline{\Delta}'_\alpha) \quad (4.184)$$

$$= \mathbf{r}''_\alpha{}^e + \underline{\Delta}''_\alpha \quad (4.185)$$

Geht man zu massegewichteten Koordinaten über und bildet jeweils aus  $N$  dreidimensionalen Spaltenvektoren einen  $3N$ -dimensionalen Spaltenvektor, so ergibt sich:

$$\underline{\Delta}'' = \underline{\Delta} - (\underline{\mathbf{r}}''^e - \underline{\mathbf{r}}^e) \quad (4.186)$$

Nun werden analog zu Gl. 1.79 Transformationsmatrizen  $\ell$  und  $\ell'$  eingeführt, welche zwischen den massegewichteten Verschiebungen  $\underline{\Delta}$  und  $\underline{\Delta}'$  und den Normalkoordinaten sowie (infinitesimalen) Rotationen und Translationen transformieren:

$$\underline{\Delta} = \ell \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{q}_R \\ \mathbf{q}_T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ell_v & \ell_R & \ell_T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{q}_R \\ \mathbf{q}_T \end{pmatrix} \quad (4.187)$$

$$\underline{\Delta}' = \ell' \begin{pmatrix} \mathbf{q}' \\ \mathbf{q}'_R \\ \mathbf{q}'_T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ell'_v & \ell'_R & \ell'_T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{q}' \\ \mathbf{q}'_R \\ \mathbf{q}'_T \end{pmatrix} \quad (4.188)$$

Diese Beziehungen sind invertierbar, weil die Matrizen  $\ell$  und  $\ell'$  orthogonal sind. Beispielsweise (mit der  $(3N \times 3N)$ -Einheitsmatrix  $\mathbf{E}$ ):

$$\ell \ell^T = \ell_v \ell_v^T + \ell_R \ell_R^T + \ell_T \ell_T^T = \mathbf{E} \quad (4.189)$$

Indem man nun in Gl. 4.186 auf der rechten Seite den Ausdruck aus Gl. 4.187 für  $\underline{\Delta}$  einsetzt und auf beiden Seiten mit der ins  $(xyz)$ -System gedrehten  $\ell''^T$  von  $\ell'^T$  multipliziert, erhält man:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{q}' \\ \mathbf{q}'_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ell''^T \ell_v & \ell''^T \ell_R \\ \ell''^T \ell_v & \ell''^T \ell_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{q}_R \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \ell''^T \\ \ell''^T \end{pmatrix} (\underline{\mathbf{r}}''^e - \underline{\mathbf{r}}^e) \quad (4.190)$$

Dabei wurde ausgenutzt, daß die Translationen von der Geometrie des Moleküls unabhängig sind. Die ursprünglich  $(3N \times 3N)$ -dimensionale Transformationsmatrix zerfällt daher in den rovibratorischen Block aus Gl. 4.190 und einen translatorischen Block. Die

<sup>17</sup>Die doppelt gestrichenen Symbole bezeichnen dabei die  $(xyz)$ -Darstellungen von Spaltenvektoren und Matrizen, die im Bezug auf das  $(x'y'z')$ -System definiert sind.

$[(3N - 3) \times (3N - 3)]$ -Matrix in Gl. 4.190 ist wegen dieser Blockdiagonalstruktur wie die  $(3N \times 3N)$ -dimensionale Gesamtmatrix orthogonal. Weiterhin sind die Normalkoordinaten auf der linken Seite von Gl. 4.190 unabhängig davon, ob die ihnen entsprechenden kartesischen Auslenkungen bezüglich des Systems  $(xyz)$  oder  $(x'y'z')$  definiert sind. Deshalb werden hier die einfach gestrichenen Symbole beibehalten.

Um aus Gl. 4.190 eine Transformation ausschließlich zwischen Schwingungskoordinaten zu gewinnen, muß erreicht werden, daß  $\mathbf{q}_R = \mathbf{0}$  und  $\mathbf{q}'_R = \mathbf{0}$  gilt. Setzt man links  $\mathbf{q}_R = \mathbf{0}$ , so bekommt man die gesuchte Transformation zwischen den Normalkoordinaten

$$\boxed{\begin{aligned} \mathbf{q}' &= \ell_v''^T \ell_v \mathbf{q} + \ell_v''^T (\underline{\mathbf{r}}^e - \underline{\mathbf{r}}''^e) \\ &= \mathbf{S} \mathbf{q} + \mathbf{d} \end{aligned}} \quad (4.191)$$

und die Forderung nach dem Verschwinden von  $\mathbf{q}'_R$

$$\mathbf{0} = \ell_R''^T \ell_v \mathbf{q} - \ell_R''^T \underline{\mathbf{r}}''^e + \ell_R''^T \underline{\mathbf{r}}^e \quad (4.192)$$

$$= \ell_R''^T \ell_v \mathbf{q} + \ell_R''^T \underline{\mathbf{r}}^e \quad (4.193)$$

Der mittlere Summand in Gl. 4.192 verschwindet dabei aufgrund der Definition der Rotationsfreiheitsgrade nach Gl. 1.84. Um den Gehalt von Gl. 4.193 zu erfassen, wird ausgenutzt, daß unter den Bedingungen  $\mathbf{q}_R = \mathbf{0}$  und  $\mathbf{q}_T = \mathbf{0}$  die Beziehung  $\underline{\Delta} = \ell_v \mathbf{q}$  gilt. Dann ergibt sich:

$$\mathbf{0} = \ell_R''^T (\underline{\Delta} + \underline{\mathbf{r}}^e) \quad (4.194)$$

Die Matrix  $\ell_R''^T$  ist  $(3 \times 3N)$ -dimensional, so daß Gl. 4.194 drei Gleichungen (für die drei Zeilen) entspricht. Mittels der ins  $(x, y, z)$ -System transformierten  $\ell_R''^T = \mathbf{T} \ell_R^T \mathbf{T}^T$  der  $\ell_R^T$ -Matrix und der zu Gl. 1.84 in Abschn. 1.4.2 analogen Darstellung von  $\ell_R^T$  erhält man aus Gl. 4.194:

$$\begin{aligned} \mathbf{0} &= \mathbf{T} \ell_R^T \mathbf{T}^T (\underline{\Delta} + \underline{\mathbf{r}}^e) \\ &= \mathbf{T} (\mathbf{I}^e)^{-1/2} \mathbf{T}^T \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha^{1/2} \mathbf{T} \square_\alpha'^e \mathbf{T}^T \cdot (\underline{\Delta}_\alpha + \underline{\mathbf{r}}_\alpha^e) \\ &= (\mathbf{I}''^e)^{-1/2} \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \mathbf{T} \square_\alpha'^e \mathbf{T}^T \cdot (\underline{\Delta}_\alpha + \underline{\mathbf{r}}_\alpha^e) \end{aligned} \quad (4.195)$$

Multipliziert man die untere Gleichung in Gl. 4.195 noch mit  $\mathbf{T}^T (\mathbf{I}''^e)^{1/2}$ , so folgt:

$$\mathbf{0}' = \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \square_\alpha'^e \mathbf{T}^T \cdot (\underline{\Delta}_\alpha + \underline{\mathbf{r}}_\alpha^e) \quad (4.196)$$

Gl. 4.196 ist nichts anderes als eine umgekehrte Variante der Bestimmungsgleichung für die  $\mathbf{T}$ -Matrix in Gl. 4.182. Weil in der Ableitung Gl. 4.193 - Gl. 4.196 nur die allgemeingültige Definition der  $\ell_R^T$ -Matrix eingeflossen ist, stellt die obige Forderung Gl. 4.193 sich damit als nichts anderes als eine Umformulierung von Gl. 4.182 heraus. Daß unter der Voraussetzung  $\mathbf{q}_R = \mathbf{0}$  auch  $\mathbf{q}'_R = \mathbf{0}'$  gelten soll, erfordert also, daß die Transformation vom Eckart-System

$(xyz)$  in ein System  $(x'y'z')$  erfolgt, welches ebenfalls ein Eckart-System (für die jeweilige Geometrie) ist.

Die Äquivalenz von Gl. 4.193 und Gl. 4.196 bedeutet, daß die Transformation Gl. 4.191 nichtlinear von  $\mathbf{q}$  oder  $\mathbf{q}'$  abhängt, weil die  $\mathbf{T}$ -Matrix für den Übergang  $\ell' \rightarrow \ell''$  nichtlinear von den instantanen Koordinaten abhängt. Dieser Umstand führt zu unüberwindlichen Schwierigkeiten im Hinblick auf analytische Formeln für Franck-Condon-Integrale. Die Transformation kann aber im Sinne einer nach dem linearen Glied abgebrochenen Taylor-Reihe linearisiert werden, was für nicht zu große Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage gerechtfertigt ist. Zu einer systematischen Ableitung wurden Lucas und von Özkan Vorschläge gemacht.[Luc73, Ö90]

In der Praxis wird im allgemeinen eine konstante und damit lineare Transformation angesetzt. In dieser Arbeit wird die Achsenwechsel-Matrix  $\mathbf{T}_0$  von nullter Ordnung für den Übergang  $\ell' \rightarrow \ell''$  verwendet. Das entspricht formal einer Duschinsky-Transformation nach Gl. 4.175 mit der für alle  $\mathbf{q}, \mathbf{q}'$  konstanten Matrix  $\mathbf{S}$ . Anders als die Matrix für die Transformation des rovibratorischen Blocks in Gl. 4.190, ist letztere im allgemeinen nicht orthogonal. Weil die harmonische Näherung selbst nur für kleine Auslenkungen gerechtfertigt ist, sind genauere Approximationen an die exakte Transformation Gl. 4.191 womöglich von geringem praktischen Nutzen, solange nicht gleichzeitig anharmonische Korrekturen einbezogen werden. Numerische Untersuchungen wurden dazu allerdings bislang nicht durchgeführt.

### Rekursionsformeln für die Franck-Condon-Integrale nach Doktorov *et al.*

Nachfolgend wird die Methode von Doktorov *et al.* vorgestellt, mit der sich multidimensionale, harmonische Franck-Condon-Integrale analytisch berechnen lassen, wenn die Normalkoordinaten  $\mathbf{q}$  und  $\mathbf{q}'$  des Ausgangs- und Endzustands durch die Duschinsky-Transformation Gl. 4.175 verknüpft sind.[DMM75, DMM77]

Der Ansatz von Doktorov *et al.* ist, eine erzeugende Funktion für die Franck-Condon-Integrale mit Hilfe multidimensionaler kohärenter Zustände zu finden.<sup>18</sup> Letztere seien für  $M$ -dimensionale harmonische Oszillatoren gegeben durch:

$$|\boldsymbol{\alpha}\rangle = |\alpha_1, \dots, \alpha_M\rangle = e^{-|\boldsymbol{\alpha}|^2/2} \sum_{v_1, \dots, v_M=0}^{\infty} \left( \prod_{\kappa=1}^M \frac{\alpha_{\kappa}^{v_{\kappa}}}{\sqrt{v_{\kappa}!}} \right) |v_1, \dots, v_M\rangle \quad (4.197)$$

$$|\boldsymbol{\gamma}\rangle = |\gamma_1, \dots, \gamma_M\rangle = e^{-|\boldsymbol{\gamma}|^2/2} \sum_{v'_1, \dots, v'_M=0}^{\infty} \left( \prod_{\kappa=1}^M \frac{\gamma_{\kappa}^{v'_{\kappa}}}{\sqrt{v'_{\kappa}!}} \right) |v'_1, \dots, v'_M\rangle \quad (4.198)$$

Dabei sind  $\boldsymbol{\alpha}$  und  $\boldsymbol{\gamma}$  Spaltenvektoren von komplexen Zahlen  $\alpha_{\kappa}$  und  $\gamma_{\kappa}$ . Die Zustände  $|\boldsymbol{\alpha}\rangle$  und  $|\boldsymbol{\gamma}\rangle$  sind jeweils erzeugende Funktionen<sup>19</sup> der stationären Zustände  $|v_1, \dots, v_M\rangle$  und  $|v'_1, \dots, v'_M\rangle$  der Oszillatoren des Ausgangs- und Endzustands. Das Skalarprodukt

$$\langle \boldsymbol{\gamma} | \boldsymbol{\alpha} \rangle = e^{-(|\boldsymbol{\gamma}|^2 + |\boldsymbol{\alpha}|^2)/2} \sum_{\substack{v'_1, \dots, v'_M=0 \\ v_1, \dots, v_M=0}}^{\infty} \left( \prod_{\kappa=1}^M \frac{\alpha_{\kappa}^{v_{\kappa}} (\gamma_{\kappa}^*)^{v'_{\kappa}}}{\sqrt{v_{\kappa}! v'_{\kappa}!}} \right) \langle v'_1, \dots, v'_M | v_1, \dots, v_M \rangle \quad (4.199)$$

<sup>18</sup>Weil die kohärenten Zustände [Gla63b, Gla63a] hier lediglich zu rechen-technischen Zwecken eingeführt werden, wird auf ihre physikalische Bedeutung nicht näher eingegangen.

<sup>19</sup>In der Mathematik wird der Begriff erzeugende Funktion in dem engeren Sinne für solche Funktionen  $g(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n t^n F_n(x)$  verwendet, aus denen sich durch Differentiation nach  $t$  an der Stelle  $t = 0$  gewisse orthogonale Polynome  $F_n(x)$  bis auf den konstanten Faktor  $a_n$  ergeben.[Has99]

#### 4. Strahlungslose Übergänge

der beiden kohärenten Zustände ist damit bereits die gesuchte erzeugende Funktion. Nach Gl. 4.199 gilt:

$$\langle v'_1, \dots, v'_M | v_1, \dots, v_M \rangle = \left[ \left( \prod_{\kappa=1}^M \frac{1}{\sqrt{v_\kappa! v'_\kappa!}} \frac{\partial^{v_\kappa + v'_\kappa}}{\partial (\alpha_\kappa)^{v_\kappa} \partial (\gamma_\kappa^*)^{v'_\kappa}} \right) \langle \gamma | \alpha \rangle \right]_{\gamma^* = \alpha = 0} \quad (4.200)$$

Anstatt nun einen geschlossenen Ausdruck für die rechte Seite von Gl. 4.200 zu suchen, werden nach Doktorov *et al.* mit Hilfe der erzeugenden Funktion Gl. 4.199 Rekursionsrelationen für die Franck-Condon-Integrale abgeleitet. Dazu wird auf die Ortsraumdarstellung der kohärenten Zustände zurückgegriffen, welche für den Zustand  $|\alpha\rangle$  folgendermaßen lautet [DMM77]:

$$\langle \mathbf{q} | \alpha \rangle = (\pi \hbar)^{-\frac{M}{4}} \left( \prod_{\eta=1}^M \omega_\eta \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left[ \sum_{\eta=1}^M \left( -\frac{\omega_\eta}{2\hbar} q_\eta^2 + \sqrt{\frac{2\omega_\eta}{\hbar}} \alpha_\eta q_\eta - \frac{1}{2} \alpha_\eta^2 - \frac{1}{2} |\alpha_\eta|^2 \right) \right] \quad (4.201)$$

$$= (\pi \hbar)^{-\frac{M}{4}} \left( \prod_{\eta=1}^M \omega_\eta \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left[ -\frac{1}{2\hbar} \mathbf{q}^T (\boldsymbol{\lambda}_\omega)^2 \mathbf{q} + \sqrt{\frac{2}{\hbar}} \boldsymbol{\alpha}^T \boldsymbol{\lambda}_\omega \mathbf{q} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\alpha}^T \boldsymbol{\alpha} - \frac{1}{2} |\boldsymbol{\alpha}|^2 \right] \quad (4.202)$$

Für die Matrixschreibweise in Gl. 4.202 wird die Diagonalmatrix  $\boldsymbol{\lambda}_\omega = \text{diag}(\sqrt{\omega_1}, \dots, \sqrt{\omega_M})$  eingeführt. Die Ortsraumdarstellung  $\langle \mathbf{q}' | \gamma \rangle$  kann völlig analog angeschrieben werden, wenn man  $\mathbf{q}$ ,  $\boldsymbol{\alpha}$  und  $\boldsymbol{\lambda}_\omega$  durch  $\mathbf{q}'$ ,  $\boldsymbol{\gamma}$  und  $\boldsymbol{\lambda}_{\omega'} = \text{diag}(\sqrt{\omega'_1}, \dots, \sqrt{\omega'_M})$  substituiert. Nun geht man mit den Ortsraumdarstellungen in Gl. 4.199 ein und verwendet die Duschinsky-Transformation Gl. 4.175, um  $\mathbf{q}'$  durch  $\mathbf{q}$  zu substituieren. Mit den Abkürzungen

$$\boldsymbol{\delta} = \hbar^{-1/2} \boldsymbol{\lambda}_{\omega'} \mathbf{d} \quad \mathbf{J} = \boldsymbol{\lambda}_{\omega'} \mathbf{S} (\boldsymbol{\lambda}_\omega)^{-1} \quad \mathbf{Q} = (1 + \mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \quad (4.203)$$

lautet das Resultat:

$$\begin{aligned} \langle \gamma | \alpha \rangle &= (\pi \hbar)^{-\frac{M}{2}} \left( \prod_{\eta=1}^M \omega_\eta \omega'_\eta \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left[ -\frac{1}{2} (|\gamma|^2 + |\alpha|^2 + \boldsymbol{\gamma}^\dagger \boldsymbol{\gamma}^* + \boldsymbol{\alpha}^T \boldsymbol{\alpha}) + \sqrt{2} \boldsymbol{\gamma}^\dagger \boldsymbol{\delta} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\delta}^T \boldsymbol{\delta} \right] \\ &\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\frac{1}{2\hbar} \mathbf{q}^T \boldsymbol{\lambda}_\omega \mathbf{Q}^{-1} \boldsymbol{\lambda}_\omega \mathbf{q} - \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \boldsymbol{\delta}^T \mathbf{J} \boldsymbol{\lambda}_\omega \mathbf{q} + \sqrt{\frac{2}{\hbar}} \boldsymbol{\gamma}^\dagger \mathbf{J} \boldsymbol{\lambda}_\omega \mathbf{q} + \sqrt{\frac{2}{\hbar}} \boldsymbol{\alpha}^\dagger \boldsymbol{\lambda}_\omega \mathbf{q} \right] d\mathbf{q} \quad (4.204) \end{aligned}$$

Durch die Substitution  $\mathbf{q} \rightarrow \tilde{\mathbf{q}}$  mit  $\tilde{\mathbf{q}} = \boldsymbol{\lambda}_\omega \mathbf{q} / \sqrt{\hbar}$  kann das Integral in Gl. 4.204 in die kompaktere Gestalt

$$\begin{aligned} \langle \gamma | \alpha \rangle &= \pi^{-\frac{M}{2}} \left( \prod_{\eta=1}^M \frac{\omega'_\eta}{\omega_\eta} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left[ -\frac{1}{2} (|\gamma|^2 + |\alpha|^2 + \boldsymbol{\gamma}^\dagger \boldsymbol{\gamma}^* + \boldsymbol{\alpha}^T \boldsymbol{\alpha}) + \sqrt{2} \boldsymbol{\gamma}^\dagger \boldsymbol{\delta} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\delta}^T \boldsymbol{\delta} \right] \\ &\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\frac{1}{2} \tilde{\mathbf{q}}^T \mathbf{Q}^{-1} \tilde{\mathbf{q}} - \boldsymbol{\delta}^T \mathbf{J} \tilde{\mathbf{q}} + \sqrt{2} \boldsymbol{\gamma}^\dagger \mathbf{J} \tilde{\mathbf{q}} + \sqrt{2} \boldsymbol{\alpha}^\dagger \tilde{\mathbf{q}} \right] d\tilde{\mathbf{q}} \quad (4.205) \end{aligned}$$

überführt werden. Es erweist sich nachfolgend als nützlich, die weiteren Abkürzungen

$$\mathbf{P} = \mathbf{JQJ}^T \quad (4.206)$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{QJ}^T \quad (4.207)$$

einzuführen. Die Matrix  $\mathbf{P}$  ist wie die Matrix  $\mathbf{Q}$  symmetrisch:

$$\mathbf{Q}^T = \left[ (1 + \mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \right]^T = \left[ (1 + \mathbf{J}^T \mathbf{J})^T \right]^{-1} = (1 + \mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} = \mathbf{Q} \quad (4.208)$$

$$\implies \mathbf{P}^T = (\mathbf{JQJ}^T)^T = \mathbf{JQ}^T \mathbf{J}^T = \mathbf{JQ}^T \mathbf{J}^T = \mathbf{P} \quad (4.209)$$

Beide Matrizen sind auch positiv-definit.[DMM77] Die Matrix  $\mathbf{R}$  ist im allgemeinen hingegen nicht symmetrisch ( $\mathbf{R}^T = \mathbf{JQ}$ ). Mittels der Formel<sup>20</sup>

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{A} \mathbf{x} + \mathbf{b}^T \mathbf{x} \right] d\mathbf{x} = (2\pi)^{\frac{M}{2}} (\det \mathbf{A})^{-\frac{1}{2}} \exp \left[ \frac{1}{2} \mathbf{b}^T \mathbf{A}^{-1} \mathbf{b} \right] \quad (4.210)$$

kann das Integral Gl. 4.205 nun explizit angeschrieben werden. Nach einigen Umformungen ergibt sich letztlich:

$$\begin{aligned} \langle \gamma | \alpha \rangle = \langle \mathbf{0}' | \mathbf{0} \rangle \exp \left[ -\frac{1}{2} (|\gamma|^2 + |\alpha|^2) \right] \cdot \exp \left[ -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \alpha^T & \gamma^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{1} - 2\mathbf{Q} & -2\mathbf{R} \\ -2\mathbf{R}^T & \mathbf{1} - 2\mathbf{P} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \gamma^* \end{pmatrix} \right. \\ \left. + \sqrt{2} \begin{pmatrix} \alpha^T & \gamma^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\mathbf{R} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} - \mathbf{P} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \end{pmatrix} \right] \quad (4.211) \end{aligned}$$

Dabei ist das 0-0-Integral  $\langle \mathbf{0}' | \mathbf{0} \rangle$  gegeben durch:

$$\langle \mathbf{0}' | \mathbf{0} \rangle = 2^{\frac{M}{2}} \left( \prod_{\eta=1}^M \frac{\omega'_\eta}{\omega_\eta} \right)^{\frac{1}{4}} (\det \mathbf{Q})^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \delta^T (\mathbf{1} - \mathbf{P}) \delta \right] \quad (4.212)$$

Setzt man nun die beiden Ausdrücke für das Skalarprodukt  $\langle \gamma | \alpha \rangle$  aus Gl. 4.199 und Gl. 4.211 gleich, so erhält man:

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{v'_1, \dots, v'_M=0 \\ v_1, \dots, v_M=0}}^{\infty} \left( \prod_{\kappa=1}^M \frac{\alpha_{\kappa}^{v'_\kappa} (\gamma^*)_{\kappa}^{v_\kappa}}{\sqrt{v'_\kappa! v_\kappa!}} \right) \langle v'_1, \dots, v'_M | v_1, \dots, v_M \rangle = \\ \langle \mathbf{0}' | \mathbf{0} \rangle \cdot \exp \left[ -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \alpha^T & \gamma^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{1} - 2\mathbf{Q} & -2\mathbf{R} \\ -2\mathbf{R}^T & \mathbf{1} - 2\mathbf{P} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \gamma^* \end{pmatrix} \right. \\ \left. + \sqrt{2} \begin{pmatrix} \alpha^T & \gamma^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\mathbf{R} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} - \mathbf{P} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \end{pmatrix} \right] \quad (4.213) \end{aligned}$$

<sup>20</sup>Gl. 4.210 läßt sich für beliebige reelle, positiv-definite, symmetrische ( $M \times M$ )-Matrizen  $\mathbf{A}$  zeigen, indem man  $\mathbf{A}$  durch die zugehörige Diagonalmatrix  $\hat{\mathbf{A}}$  gemäß  $\mathbf{A} = \mathbf{O}^{-1} \hat{\mathbf{A}} \mathbf{O}$  substituiert, für die dann faktorisierten Integrale das eindimensionale Integral  $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2/2) dx = \sqrt{2\pi/a}$  (mit  $a > 0$ ) der Gaußschen Funktion verwendet und geeignet resubstituiert.

#### 4. Strahlungslose Übergänge

Die Rekursionsrelationen erhält man aus Gl. 4.213, wenn man beide Seiten nach  $\alpha_\eta$  bzw.  $\gamma_\xi^*$  differenziert, den unveränderten Exponentialausdruck auf der rechten Seite wiederum mittels Gl. 4.213 durch eine Potenzreihe substituiert und dann nach gleichen Potenzen der  $\{\alpha_\zeta\}$  und  $\{\gamma_\zeta^*\}$  sortiert. Differentiation von Gl. 4.213 nach  $\alpha_\eta$  und Substitution des Exponentials ergibt beispielsweise:<sup>21</sup>

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{v'_1, \dots, v'_M=0 \\ v_1, \dots, v_M=0}}^{\infty} \left( \prod_{\kappa=1}^M \frac{\alpha_{\kappa}^{v_{\kappa}} (\gamma_{\kappa}^*)^{v'_{\kappa}}}{\sqrt{v_{\kappa}! v'_{\kappa}!}} \right) \langle v'_1, \dots, v'_M | v_1, \dots, v_M \rangle & \left[ \sum_{\zeta=1}^M (2\mathbf{Q} - \mathbf{1})_{\eta\zeta} \alpha_{\zeta} + 2 \sum_{\zeta=1}^M R_{\eta\zeta} \gamma_{\zeta}^* + \sqrt{2} \sum_{\zeta=1}^M R_{\eta\zeta} \delta_{\zeta} \right] \\ & = \sum_{\substack{v'_1, \dots, v'_M=0 \\ v_1, \dots, v_M=0}}^{\infty} \left( \prod_{\substack{\kappa=1 \\ \kappa \neq \eta}}^M \frac{\alpha_{\kappa}^{v_{\kappa}} (\gamma_{\kappa}^*)^{v'_{\kappa}}}{\sqrt{v_{\kappa}! v'_{\kappa}!}} \right) v_{\eta} \frac{\alpha_{\eta}^{v_{\eta}-1} (\gamma_{\eta}^*)^{v'_{\eta}}}{\sqrt{v_{\eta}! v'_{\eta}!}} \langle v'_1, \dots, v'_M | v_1, \dots, v_M \rangle \quad (4.214) \end{aligned}$$

Ersetzt man auf der rechten Seite von Gl. 4.214  $v_{\eta}$  durch  $v_{\eta} + 1$  und sortiert nach den Potenzen der  $\{\alpha_{\zeta}\}$  und  $\{\gamma_{\zeta}^*\}$ , so ergibt sich die Rekursionsrelation Gl. 4.215. Analog erhält man Gl. 4.216 aus der Differentiation von Gl. 4.213 nach  $\gamma_{\xi}^*$ :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}' | v_1, \dots, (v_{\eta} + 1), \dots, v_M \rangle & = - \left( \frac{2}{v_{\eta} + 1} \right)^{\frac{1}{2}} (\mathbf{R}\boldsymbol{\delta})_{\eta} \langle \mathbf{v}' | v_1, \dots, v_{\eta}, \dots, v_M \rangle \\ & + \sum_{\zeta=1}^M (2\mathbf{Q} - \mathbf{1})_{\eta\zeta} \left( \frac{v_{\zeta}}{v_{\eta} + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \mathbf{v}' | v_1, \dots, (v_{\zeta} - 1), \dots, v_M \rangle \\ & + 2 \sum_{\xi=1}^M R_{\eta\xi} \left( \frac{v'_{\xi}}{v_{\eta} + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle v'_1, \dots, (v'_{\xi} - 1), \dots, v'_M | v_1, \dots, v_{\eta}, \dots, v_M \rangle \quad (4.215) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle v'_1, \dots, (v'_{\xi} + 1), \dots, v'_M | \mathbf{v} \rangle & = \left( \frac{2}{v'_{\xi} + 1} \right)^{\frac{1}{2}} [(\mathbf{1} - \mathbf{P})\boldsymbol{\delta}]_{\xi} \langle v'_1, \dots, v'_{\xi}, \dots, v'_M | \mathbf{v}' \rangle \\ & + \sum_{\theta=1}^M (2\mathbf{P} - \mathbf{1})_{\xi\theta} \left( \frac{v'_{\theta}}{v'_{\xi} + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle v'_1, \dots, (v'_{\theta} - 1), \dots, v'_M | \mathbf{v}' \rangle \\ & + 2 \sum_{\eta=1}^M R_{\xi\eta} \left( \frac{v_{\eta}}{v'_{\xi} + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle v'_1, \dots, v'_{\xi}, \dots, v'_M | v_1, \dots, (v_{\eta} - 1), \dots, v_M \rangle \quad (4.216) \end{aligned}$$

<sup>21</sup>  $(2\mathbf{Q} - \mathbf{1})_{\eta\zeta}$  kennzeichnet hier ein Matrixelement der (zusammengesetzten) Matrix  $2\mathbf{Q} - \mathbf{1}$ . Dies weicht zwar von der üblichen Schreibweise ab, welche Matrixelemente der Matrix  $\mathbf{A}$  mit  $A_{\eta\zeta}$  bezeichnet, es vermeidet hier aber die Einführung weiterer Symbole wie  $\mathbf{F} = 2\mathbf{Q} - \mathbf{1}$ .

Die Rekursionsrelationen erlauben es, ein Franck-Condon-Integral  $\langle v'_1, \dots, v'_M | v_1, \dots, v_M \rangle$  sukzessiv auf Integrale mit niedrigeren Quantenzahlen  $\{v_\zeta\}$  und  $\{v'_\zeta\}$  und schließlich auf das Integral  $\langle \mathbf{0}' | \mathbf{0} \rangle$  zurückzuführen. Letzteres ist in Gl. 4.212 explizit angegeben. In der Praxis ist dieses Verfahren gut durchführbar, solange

- i) die Zahl der aktiven Schwingungsmoden im elektronischen Ausgangs- bzw. Endzustand (Moden mit  $v_\zeta \neq 0$  bzw.  $v'_\zeta \neq 0$ ) nicht allzu groß ist
- ii) und/oder die zur Verfügung stehende Gesamtschwingungsenergie relativ klein ist.

Das Kriterium i) besteht, weil die Zahl der aktiven Moden die Anzahl der Summanden bestimmt, die in den Rekursionsrelationen berücksichtigt werden müssen: Jedes  $v_\zeta = 0$  oder  $v'_\zeta = 0$  auf der linken Seite von Gl. 4.215 und Gl. 4.216 hat zur Folge, daß einer der  $2M + 1$  Summanden auf der rechten Seite entfällt. Kriterium ii) bedeutet, daß das Mittel der Besetzungszahlen aller Moden niedrig ist, so daß die Rekursionsrelationen selbst bei vielen aktiven Moden nicht allzu oft durchlaufen werden müssen. Wenn allerdings diese Voraussetzungen nicht erfüllt sind, kann die Zahl der intermediär zu evaluierenden Integrale beträchtlich werden. Hinzu kommt, daß meist nicht ein einzelnes, bestimmtes Franck-Condon-Integral von Interesse ist, sondern die Gesamtheit aller Franck-Condon-Integrale, die vibronischen Übergängen in einem bestimmten Energieintervall entsprechen. Und deren Zahl wächst bei festgehaltenem vibronischen Ausgangszustand etwa exponentiell mit der im Endzustand verfügbaren Schwingungsenergie. Daher können derartige Rechnungen für Systeme mit vielen Freiheitsgraden durchaus erhebliche Computerressourcen in Anspruch nehmen.

Neben den Arbeiten von Doktorov *et al.* gibt es in der Literatur eine Reihe weiterer Veröffentlichungen, die für multidimensionale, harmonische Franck-Condon-Integrale allgemein gültige Formalismen und deren Implementierung behandeln und dabei gleichzeitig die Duschinsky-Transformation einschließen. Die Pionierarbeit auf diesem Gebiet wurde noch vor den Arbeiten von Doktorov *et al.* von Sharp und Rosenstock publiziert.[SR64] Sie entwickelten auf der Basis der erzeugenden Funktion für Hermite-Polynome eine erzeugende Funktion für Franck-Condon-Integrale, die anders als die oben dargestellte von Doktorov *et al.* nicht auf kohärenten Zuständen beruht. Sie leiten jedoch keine Rekursionsrelation ab, sondern geben einige Typen von Integralen explizit an. Zusätzlich skalieren sie das 0-0-Integral  $\langle \mathbf{0}' | \mathbf{0} \rangle$  mit dem Faktor  $[\det(\mathbf{S})]^{-1/2}$ . Es hat dann (in der Nomenklatur von Doktorov *et al.*) die Gestalt:

$$\langle \mathbf{0}' | \mathbf{0} \rangle = [\det(\mathbf{S})]^{-\frac{1}{2}} 2^{\frac{M}{2}} \left( \prod_{\eta=1}^M \frac{\omega'_\eta}{\omega_\eta} \right)^{\frac{1}{4}} (\det \mathbf{Q})^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \boldsymbol{\delta}^T (\mathbf{1} - \mathbf{P}) \boldsymbol{\delta} \right] . \quad (4.217)$$

Dieser Faktor wird auch im HOTFCHT-Programm von Berger *et al.* verwendet.[BFK98] Er soll kompensieren, daß die Duschinsky-Matrix unter Umständen keine wirkliche Orthogonalmatrix ist.

## 4.7 Der Pseudo-Jahn-Teller-Effekt und der Proximitätseffekt

Der Pseudo-Jahn-Teller-Effekt oder Proximitätseffekt [Lim77] erklärt mechanistisch, daß die interne Konversion  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  eines ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-artigen  $S_1$ -Zustands in den Grundzustand  $S_0$  dadurch beschleunigt werden kann, daß nahe-entartet zum  $S_1$ -Zustand ein ( $n \rightarrow \pi^*$ )-artiger  $S_2$ -Zustand liegt. Dieser Effekt wird in der Literatur auch hinsichtlich seiner Relevanz für Psoralene diskutiert. Deswegen soll das zugrunde liegende physikalische Modell hier skizziert werden.

Wenn man nur die beiden koppelnden Zustände  $S_1$  und  $S_2$  berücksichtigt, kann der Pseudo-Jahn-Teller-Effekt relativ einfach beschrieben werden.[Lim77] Dazu werden die elektronischen Wellenfunktionen der beiden Zustände in  $C_s$ -Symmetrie ( $|S_1^\circ\rangle$  und  $|S_2^\circ\rangle$ ) als Basis einer grob-adiabatischen Näherung verwendet. Die (grob-)adiabatischen Wellenfunktionen  $|S_1^{CBO}(q, Q)\rangle$  und  $|S_2^{CBO}(q, Q)\rangle$  sind dann von der Gestalt

$$|S_i^{CBO}(q, Q)\rangle = c_{i1}(Q)|S_1^\circ(q)\rangle + c_{i2}(Q)|S_2^\circ(q)\rangle \quad (i = 1, 2) \quad . \quad (4.218)$$

Der Hamiltonoperator des Problems habe die Gestalt

$$\hat{H}(Q) = \hat{T}_e + V(Q_0) + \sum_a \left( \frac{\partial V(Q)}{\partial Q_a} \right)_{Q_0} Q_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \left( \frac{\partial^2 V(Q)}{\partial Q_a \partial Q_b} \right)_{Q_0} Q_a Q_b \quad . \quad (4.219)$$

In der Basis der Funktionen  $|S_1^\circ\rangle$  und  $|S_2^\circ\rangle$  ergibt sich dann eine  $2 \times 2$ -Hamiltonmatrix

$$\mathbf{H}(Q) = \begin{pmatrix} H_{11}(Q) & H_{12}(Q) \\ H_{21}(Q) & H_{22}(Q) \end{pmatrix} \quad (4.220)$$

mit den Matrixelementen

$$H_{ii}(Q) = E_i^\circ + \sum_a \langle S_i^\circ | \left( \frac{\partial V(Q)}{\partial Q_a} \right)_{Q_0} | S_i^\circ \rangle Q_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle S_i^\circ | \left( \frac{\partial^2 V(Q)}{\partial Q_a \partial Q_b} \right)_{Q_0} | S_i^\circ \rangle Q_a Q_b \quad (4.221)$$

$$= E_i^\circ + \sum_a f_{ii}(Q_a) Q_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b} f_{ii}(Q_a, Q_b) Q_a Q_b \quad (4.222)$$

$$H_{ij}(Q) = \sum_a \langle S_i^\circ | \left( \frac{\partial V(Q)}{\partial Q_a} \right)_{Q_0} | S_j^\circ \rangle Q_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle S_i^\circ | \left( \frac{\partial^2 V(Q)}{\partial Q_a \partial Q_b} \right)_{Q_0} | S_j^\circ \rangle Q_a Q_b \quad (4.223)$$

$$= \sum_a f_{ij}(Q_a) Q_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b} f_{ij}(Q_a, Q_b) Q_a Q_b \quad . \quad (4.224)$$

Dabei wurde in Gl. 4.221 die Abkürzung  $E_i^\circ = \langle S_i^\circ | T_e + V(Q_0) | S_i^\circ \rangle$  verwendet. Außerdem wurde  $\langle S_i^\circ | T_e + V(Q_0) | S_j^\circ \rangle = 0$  ( $i \neq j$ ) ausgenutzt. Nimmt man an, daß die Minima von  $|S_1^\circ\rangle$  und  $|S_2^\circ\rangle$  beide in  $Q_0$  liegen, so fallen die in den  $Q_a$  linearen Terme in Gl. 4.222 weg. Weiter sollen die harmonischen Kraftkonstanten und die Normalmoden in beiden Zuständen gleich sein. Dann ergibt sich aus Gl. 4.222:

$$H_{ii}(Q) = E_i^\circ + \frac{1}{2} \sum_a f(Q_a, Q_a) Q_a^2 \quad . \quad (4.225)$$

Für die beiden Eigenwerte  $E_{1,2}(Q)$  der Matrix  $\mathbf{H}(Q)$  ergibt sich dann

$$\begin{aligned} E_{1,2}(Q) &= \frac{1}{2} [H_{11}(Q) + H_{22}(Q)] \pm \frac{1}{2} \sqrt{[H_{11}(Q) - H_{22}(Q)]^2 + H_{12}^2(Q)} \\ &= \frac{1}{2} \left[ E_1^\circ + E_2^\circ + \sum_a f(Q_a, Q_a) Q_a^2 \right] \\ &\quad \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_1^\circ - E_2^\circ)^2 + 4 \left( \sum_a f_{12}(Q_a) Q_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b} f_{12}(Q_a, Q_b) Q_a Q_b \right)} \end{aligned} \quad (4.226)$$

Im folgenden werden die bilinearen Kopplungsterme  $f_{12}(Q_a, Q_b) Q_a Q_b$  vernachlässigt. Außerdem wird angenommen, daß es nur eine koppelnde Mode  $Q_c$  gibt (also  $f_{12}(Q_a) = 0$  für  $a \neq c$ ). Dann ergibt Differentiation von Gl. 4.226 nach  $Q_c$  den Ausdruck

$$Q_c \left( f(Q_c, Q_c) \pm \frac{2f_{12}^2(Q_c)}{\sqrt{(E_1^\circ - E_2^\circ)^2 + 4f_{12}^2(Q_c)Q_c^2}} \right) = 0 \quad (4.227)$$

Offenbar hat also die Potentialkurve, die den höheren Eigenwert repräsentiert, stets nur ein Minimum ( $Q_c = 0$ ). Die untere Potentialkurve kann jedoch zwei Minima an den Positionen

$$Q_c = \pm \sqrt{\frac{f_{12}^2(Q_c)}{f^2(Q_c, Q_c)} - \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)^2}{4f_{12}^2(Q_c)}} \quad (4.228)$$

haben. Dafür muß die folgende Relation erfüllt sein:

$$2f_{12}^2(Q_c) > |E_1^\circ - E_2^\circ| f(Q_c, Q_c) \quad (4.229)$$

Die untere Potentialkurve hat unter dieser Voraussetzung an der Stelle  $Q_c = 0$  einen Sattelpunkt. Ist die Relation 4.229 nicht erfüllt, haben beide Kurven nur ein Minimum an der Stelle  $Q_c = 0$ .

Anschaulich formuliert, wird eine Doppelminimumgestalt für die untere Potentialkurve eintreten, wenn die Wechselwirkung  $f_{12}(Q_c)$  stark ist, die Energiedifferenz  $|E_1^\circ - E_2^\circ|$  zwischen den Zuständen klein ist und/oder die harmonische Kraftkonstante  $f(Q_c, Q_c)$  der koppelnden Mode klein ist.

Für nicht zu kleine Beträge der Energiedifferenz  $\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$  relativ zum Kopplungsmatrixelement ist es möglich, die Quadratwurzel in Gl. 4.226 zu entwickeln:

$$\sqrt{(\Delta E^\circ)^2 + 4 \sum_a f_{12}(Q_a) Q_a} \approx \Delta E^\circ + 2 \sum_a \frac{f_{12}^2(Q_a)}{\Delta E^\circ} Q_a^2 \quad (4.230)$$

Für die beiden Eigenwerte ergibt sich dann näherungsweise:

$$E_1(Q) \approx E_1^\circ + \frac{1}{2} \sum_a f(Q_a, Q_a) Q_a^2 - \sum_a \frac{f_{12}^2(Q_a)}{\Delta E^\circ} Q_a^2 \quad (4.231)$$

$$E_2(Q) \approx E_2^\circ + \frac{1}{2} \sum_a f(Q_a, Q_a) Q_a^2 + \sum_a \frac{f_{12}^2(Q_a)}{\Delta E^\circ} Q_a^2 \quad (4.232)$$

Demnach werden die Kraftkonstanten im unteren Zustand durch die Wechselwirkung um den Betrag

$$2 \frac{f_{12}^2(Q_a)}{\Delta E^\circ} \quad (4.233)$$

erniedrigt, während sie im oberen Zustand um diesen Betrag erhöht werden.

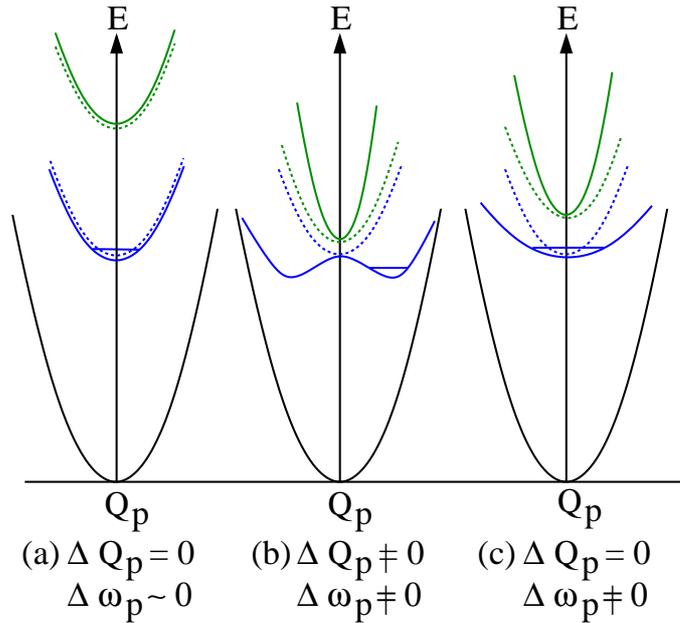


Abbildung 4.9: Der Pseudo-Jahn-Teller-Effekt im Falle schwacher (a), extremer (b) und starker Kopplung (c). Die gestrichelten Linien stellen Potentialkurven nullter Ordnung ohne Wechselwirkung dar, die durchgezogenen Linien die Potentialkurven inklusive Wechselwirkung. Der horizontale Strich symbolisiert das unterste Schwingungsniveau (nach [Lim86]).

Die möglichen Szenarien der Pseudo-Jahn-Teller-Kopplung sind in Abb. 4.9 dargestellt. Eine starke oder extreme Pseudo-Jahn-Teller-Wechselwirkung ergibt sich, wenn die Zustände  $S_1$  und  $S_2$  (in  $C_s$ -Symmetrie) nahe oder fast entartet sind. In diesem Fall ist die Potentialkurve des  $S_1$ -Zustands entlang der koppelnden  $oop$ -Schwingung sehr flach (Abb. 4.9c) oder weist sogar eine Doppelminimumgestalt auf (Abb. 4.9b) Beides vergrößert die Franck-Condon-Faktoren zwischen dem nullten Schwingungsniveau des  $S_1$ -Zustands und isoenergetischen Schwingungsniveaus des Grundzustands  $S_0$ . Das begünstigt den strahlungslosen Zerfall  $S_1 \rightsquigarrow S_0$ .

Teil II

**Implementierung**



## Kapitel 5

# Spinabhängige Moleküleigenschaften mit dem Spock-Programmpaket

Das Programmpaket SPOCK (*Spin-Orbit Coupling Kit*) wurde von unserer Arbeitsgruppe unter Beteiligung des Autors entwickelt.[KTM02, KM05, KTM05, Kle05] Ziel war und ist dabei, quantenchemische Rechnungen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung an größeren molekularen Systemen mit bis etwa 100 Valenzelektronen zu ermöglichen. Zentrale Bestandteile des Pakets sind ein störungstheoretischer Zweig SPOCK.PT und ein Multireferenz-Spin-Bahn-CI-(MRSOCI)-Zweig SPOCK.CI. Beide wurden etwa zeitgleich mit der vorliegenden Arbeit von Martin Kleinschmidt entwickelt.[KTM02, KTM05, Kle05] Der MRSOCI-Ansatz ist nicht nur im Hinblick auf hochgenaue Energien von Feinstruktur-niveaus von Interesse, sondern auch für spinabhängige molekulare Eigenschaften wie Phosphoreszenzraten und  $g$ -Tensoren (vgl. Abschnitt 3.3). Die bekannten Schwächen von störungstheoretischen *Sum-Over-States*-Ansätzen können mit dem MRSOCI-Ansatz vermieden werden. Im Rahmen der Arbeit des Autors wurde der Programmzweig SPOCK.CI daher um ein Modul erweitert, welches der Berechnung spinabhängiger Moleküleigenschaften dient. Dieses DMAT-Modul wird im vorliegenden Kapitel charakterisiert. Zunächst werden in Abschnitt 5.1 die Struktur und die Funktionalität des Programmpakets SPOCK sowie seine Verbindung mit anderen Paketen skizziert. Einige technische Aspekte der Implementation werden in Abschnitt 5.2 diskutiert.

### 5.1 Das Programmpaket Spock und seine Umgebung: Ein kurzer Abriß

Abbildung 5.1 zeigt für eine typische SPOCK-Rechnung die wichtigsten verwendeten Programme sowie die zwischen ihnen ausgetauschten Dateien. Neben dem SPOCK-Paket selbst sind auch Bestandteile zweier externer Pakete dargestellt. Sie übernehmen die spinfreien Rechnungen. Das Paket SPOCK ist an sie angeschlossen.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Auf eine ebenfalls vorhandene Schnittstelle zum Molcas-Programm wird hier nicht näher eingegangen (vgl. Ref. [Kle05]).

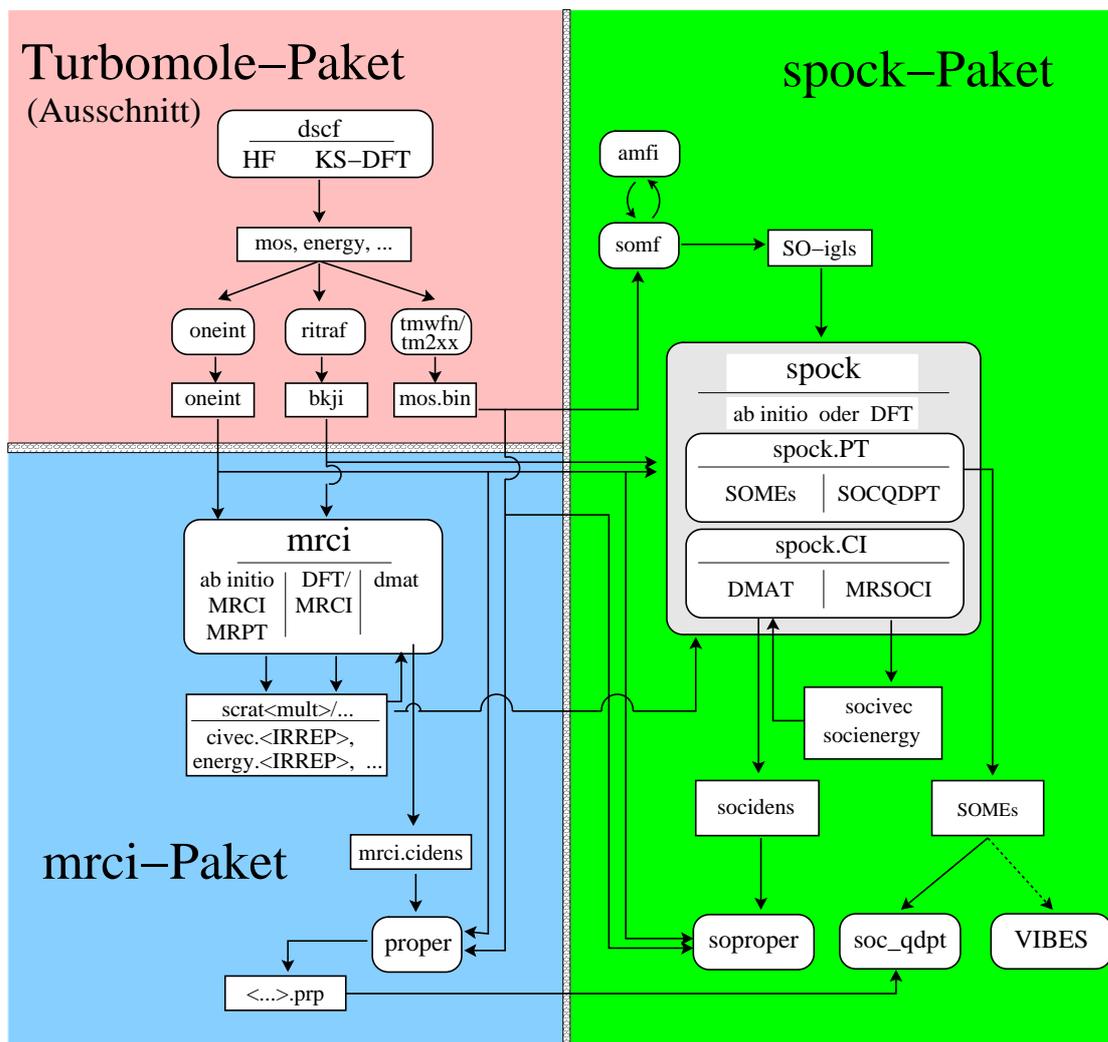


Abbildung 5.1: Ablaufschema für Rechnungen mit dem Spock-Paket. Vereinfachte Darstellung mit den wichtigsten Programmen (abgerundete Kästchen) und Dateien (eckige Kästchen).

Zunächst ist das TURBOMOLE-Paket [ABB<sup>+</sup>02] zu nennen, dessen DSCF-Programm bei der Erzeugung der MO-Basis auf R(O)HF- oder DFT-Niveau verwendet wird. Zu diesem Paket gehören auch die Programme ONEINT und RITRAF, mit denen spinfreie Einelektronenintegrale und RI-Integrale bereitgestellt werden.

Das zweite externe Programmpaket ist das MRCI von Grimme und Waletzke.[GW99] Eine gute Beschreibung dieses Pakets bietet neben Ref. [GW99] die Dissertation von Mirko Waletzke (Ref. [Wal01]). Das MRCI-Paket ist in gleich zweierlei Hinsicht unabdingbar. Zum einen waren der DFT/MRCI-Ansatz und die Konfigurationsverwaltung in zweiter Quantisierung, wie sie im MRCI-Programm implementiert sind, die Ausgangsbasis für die Entwicklung des SPOCKCI-Programms durch Martin Kleinschmidt. Zum anderen ist den Rechnungen mit dem SPOCK-Paket in der Praxis stets eine MRCI-Rechnung vorgeschaltet. Deren Funktion wird unten diskutiert. Neben dem DFT/MRCI-Verfahren sind im

MRCI-Programm auch Routinen für klassisches *ab initio* MRCI und für verschiedene Varianten von Multireferenz-Störungstheorie (*Multireference Perturbation Theory*, MRPT) implementiert.

Der DMAT-Zweig des MRCI-Programms übernimmt zusammen mit dem Programm PROPER die Berechnung von Moleküleigenschaften für den spinfreien Fall. Im DMAT-Zweig des MRCI werden aus den CI-Vektoren reduzierte Einteilchen-(Übergangs-)Dichtematrizen erstellt. Sie werden in Gestalt der Datei *mrci.cidens* an das Eigenschaftsprogramm PROPER übergeben. Es bestimmt Matrixelemente von Eielektronen-Operatoren, mit denen Eigenschaften wie beispielsweise Oszillatorstärken von elektrischen oder magnetischen Dipolübergängen zugänglich sind. Routinen für die nötigen Integrale sind im PROPER implementiert. Die Molekülgeometrie sowie die AO- und die MO-Basis werden bei der Berechnung der Integrale aus der Datei *mos.bin* gelesen, welche mit dem TURBOMOLE-Programm TM2XX bzw. in älteren Versionen TMWFN erzeugt wird.

Zu Beginn der spinabhängigen Rechnungen mit dem SPOCK-Paket werden die Spin-Bahn-Integrale in der MO-Basis vom Programm SOMF bereitgestellt.[KTM02] Die Spin-Bahn-Integrale in der AO-Basis werden generiert, indem das SOMF-Programm intern Bernd Schimmelpfennigs AMFI-Programm ausführt.[Sch96] AMFI (für *Atomic Mean-Field Integrals*) verwendet den Spin-Bahn-Hamilton-Operator in der effizienten und gleichzeitig genauen Einzentren-*Mean-Field*-Näherung (vgl. Abschnitt 3.1.3). Dem AMFI-Programm werden Orbitale aus Hartree-Fock-Rechnungen für die Atome des Systems übergeben, um das *Mean-Field* zu generieren.

Das Programm SOMF entstammt dem Bonner Spin-Bahn-Paket BNSOC [HM00], welches an das *ab-initio*-Paket MOLECULE SWEDEN [ABP<sup>+</sup>] angeschlossen ist. Die Schnittstelle des SOMF zum TURBOMOLE-Paket stammt vom Verfasser. Das TURBOMOLE-Paket ist im Gegensatz zu MOLECULE SWEDEN und AMFI auf sequentiell kontrahierte AO-Basen zugeschnitten, so daß in der TURBOMOLE-Schnittstelle des SOMF-Programms die Basen entsprechend adaptiert werden müssen. Um Routine-Anwendungen an größeren Systemen zu ermöglichen, wurde die Funktionalität des SOMF-Programms gleichzeitig dahingehend erweitert, daß die atomaren Hartree-Fock-Orbitale für das *Mean-Field* automatisiert erzeugt werden können. SOMF ruft dazu wahlweise das Programm AT35 oder alternativ das TURBOMOLE-Programm DSCF auf. Das Programm AT35 ist speziell auf atomare SCF-Rechnungen zugeschnitten und hat den Vorteil, sphärische Symmetrie zu beherrschen.

In Testrechnungen wurde geprüft, inwiefern die Spin-Bahn-*Mean-Field*-Näherung auch im Kontext der Dichtefunktionaltheorie und des DFT/MRCI anwendbar ist.[KTM02] Für eine Reihe zweiatomiger Moleküle (BF, BCl, AlF, AlCl, AlBr, CS, SiO, P<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub>) wurde dazu die Spin-Bahn-Aufspaltung des  $T_1$ -Zustands in erster Ordnung der Störungstheorie bestimmt. In den Tests wurden korrelierte Wellenfunktionen auf dem Niveau von *ab-initio*-MRCI einerseits und DFT/MRCI andererseits eingesetzt. Das atomare *Mean-Field* wurde stets aus Hartree-Fock-Orbitalen generiert. Die Spin-Bahn-Parameter aus beiden Ansätzen stimmen sehr gut überein.[KTM02] Aus weiteren Analysen ging hervor, daß zwischen Orbitalen aus atomaren Hartree-Fock- und BHLYP-Kohn-Sham-Rechnungen numerisch kein signifikanter Unterschied besteht. Deswegen erscheint es zulässig, auch auf DFT/MRCI-Niveau die leichter zugänglichen Hartree-Fock-Orbitale im Spin-Bahn-*Mean-Field* zu verwenden.

Wenn die Spin-Bahn-*Mean-Field*-Integrale in der MO-Basis vorliegen und die spinfreie korrelierte Rechnung abgeschlossen ist, erfolgt der Aufruf des störungstheoretischen SPOCK-Zweigs SPOCK.PT. Der störungstheoretische Zweig SPOCK.PT evaluiert Spin-Bahn-Matrixelemente (SOMEs) in der Basis der spinfreien CI-Vektoren und bestimmt anschließend

spin-bahn-gekoppelte Zustände auf QDPT-Niveau. Die QDPT-Vektoren dienen in einer eventuell folgenden variationellen Spin-Bahn-Rechnung mit dem Spock.CI-Programm dazu, günstige Startvektoren für das MRSOCI zu erzeugen. Der Koeffizient einer CSF auf dem MRSOCI-Startvektor wird als das Produkt des Koeffizienten aus dem spinfreien MRCI-Vektor und dem QDPT-Vektorkoeffizienten angesetzt. Zwischen dem SPOCK.CI-Programm und dem spinfreien MRCI-Programm gibt es eine Reihe von Parallelen: Mit dem SPOCK.CI-Programm können in MRSOCI-Rechnungen für die spinfreien Teile der Hamilton-Matrix sowohl *ab-initio*- als auch DFT/MRCI-Ausdrücke verwendet werden. Ebenso wird für die spinfreien Zweielektronen-Integrale die RI-Näherung verwendet. Identisch ist auch die Methodik der Konfigurationsverwaltung.

Die Konfigurationsräume, welche in spinfreien MRCI-Schritten selektiert werden, werden in der MRSOCI-Rechnung mit dem SPOCK.CI-Zweig identisch übernommen. Um den speziellen Erfordernissen einer MRSOCI-Rechnung im Hinblick auf die Konfigurationsselektion gerecht zu werden, wurde von Martin Kleinschmidt der spinfreie Selektor des MRCI-Programms erweitert.[Kle05] Damit können diejenigen Einfachanregungen von Referenzen in den internen oder auch externen Orbitalraum selektiert werden, welche — nach gruppentheoretischen Kriterien — mit einer Referenz koppeln können.

Spinabhängige molekulare Eigenschaften können störungstheoretisch mit dem Programm SOC\_QDPT behandelt werden. Verfügbar sind elektrische Dipolübergangsmomente für die Phosphoreszenz und  $g$ -Tensoren für Duplett-Zustände. Das Programm benötigt neben den SOMEs aus dem SPOCK.PT-Zweig auch Matrixelemente von spinfreien Einelektronenoperatoren, insbesondere des elektrischen oder magnetischen Dipoloperators. Sie werden mit dem Programm PROPER erzeugt und können direkt aus dessen Ausgabedateien ( $\langle \dots \rangle .prp$ ) eingelesen werden.

Zur Berechnung von Eigenschaften auf MRSOCI-Niveau werden zunächst die Übergangsdichtematrizen mit dem DMAT-Modul des SPOCK.CI-Zweigs erzeugt. Sie werden in die Datei SOCIDENS geschrieben und anschließend vom Programm SOPROPER eingelesen, welches die gewünschten Eigenschaften ausgibt.

Schließlich fungieren die SOMEs aus dem SPOCK.PT-Zweig auch als Eingabe für das in Kapitel 6 beschriebene Programm VIBES, wenn *Intersystem-Crossing*-Raten zu berechnen sind. In diesem Fall besteht die Verbindung aber nicht in einer echten Schnittstelle, was in Abb. 5.1 durch die gestrichelte Linie angedeutet ist.

## 5.2 Implementation und technische Details

Die Aufgabenstellung bestand darin, eine Erweiterung des SPOCK.CI-Programms zu entwickeln, mit dem spinabhängige molekulare Eigenschaften mittels 1-(Übergangs-)Dichtematrizen für MRSOCI-Wellenfunktionen berechnet werden können. Das erforderte, auf den Punkt gebracht, Gl. 3.41 und Gl. 3.42 aus Abschnitt 3.3.4 in Programm-Code umzusetzen. Grundsätzlich können die beiden Teillösungen sowohl in einem einzigen Programm als auch in getrennten Programmen realisiert werden. Die modulare Version hat zwar in der Anwendung den Nachteil, daß die Übergangsdichtematrizen auf der Festplatte abgespeichert werden müssen. Solange die Zahl der Matrizen nicht zu groß ist, verursacht das aber nur wenig Kopferbrechen. Der Speicherplatzbedarf der Übergangsdichtematrizen ist nämlich im allgemeinen klein im Vergleich zu dem der CI-Vektoren: Die Dimension der benötigten Matrix hängt von der Anzahl  $N_{CIMO}$  korrelierter MOs im MR(SO)CI ab und beträgt lediglich  $N_{CIMO} \times N_{CIMO}$ . Die Alternative zur modularen Lösung besteht in einem integrierten Programm. Eine solche sprichwörtliche „eierlegende Wollmilchsau“ würde jedoch

recht unübersichtlich für eventuelle, zukünftige *Code*-Erweiterungen und wäre schwierig zu pflegen und zu aktualisieren.

Deswegen wurde hier die modulare Version bevorzugt, welche aus einem DMAT-Zweig im SPOCK.CI-Programm für Gl. 3.41 und dem Programm SOPROPER für Gl. 3.42 besteht. Das entspricht auch der Programmarchitektur im MRCI-Paket von Grimme und Waletzke mit dem DMAT-Zweig des MRCI-Programms und dem Programm PROPER (vgl. Abb. 5.1). Wegen der umfangreichen Parallelen zwischen dem MRCI-Programm und dem SPOCK.CI-Programm in der Konfigurationsverwaltung konnten für das Modul zur Erstellung der 1-(Übergangs-)Dichtematrizen Anleihen beim spinfreien DMAT-Zweig gemacht werden. Auch das Eigenschaftsprogramm SOPROPER stellt im wesentlichen eine Weiterentwicklung des PROPER-Programms aus dem MRCI-Paket dar. Nichtsdestotrotz hält der spinabhängige Fall eigene Anforderungen bereit: Die Dimension der CSF-Basis beträgt ein Vielfaches dessen, was gewöhnlich in spinfreien Rechnungen zu bewältigen ist. Zusätzlich wachsen die Anforderungen, weil die MRSOCI-Vektoren komplexwertig sind.

### Der DMAT-Zweig des SPOCK.CI-Programms

Skizze: Um im spinfreien MRCI 1-(Übergangs-)Dichtematrizen nach Gl. 2.79 zu berechnen, wird zunächst eine Doppelschleife gebraucht, welche alle Konfigurationen des Bra-Vektors mit allen des Ket-Vektors vergleicht (Indices  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{n}'$  in Gl. 2.79). Unterscheiden sich zwei Konfigurationen um eine Einfachanregung  $\hat{E}_{ij}$ , so kann dieses Konfigurationenpaar zum Element  $\rho_{ji}$  der 1-(Übergangs-)Dichtematrix beitragen. Dabei muß über alle CSFs, welche zu den beiden Konfigurationen korrespondieren, summiert werden (Indices  $\omega$  und  $\omega'$  in Gl. 2.79). Diese Aufgaben werden im MRCI-Programm von den Routinen CIPROPD (Bra und Ket von gleicher Symmetrie) bzw. CIPROPT (Bra und Ket von verschiedener Symmetrie) sowie deren Unterroutrinen übernommen. Dieselbe Maschinerie kann auch im SPOCK.CI-Programm zum Einsatz kommen, wenn die in Gl. 3.41 bzw. Gl. 3.40 enthaltenen zusätzlichen Summationen über alle Spinquantenzahlen  $S$  und die zugehörigen  $M_S$ -Quantenzahlen hinzugefügt werden.

Während man die Summe über die  $S$ -Quantenzahl günstigerweise als äußerste Schleife implementiert, wird die Summe über die  $M_S$ -Quantenzahl möglichst weit nach innen verlegt. In der Schreibweise von Gl. 3.41 und Gl. 3.40 ist das bereits angedeutet. Auf diese Weise werden die zeitaufwendigen Konfigurationsvergleiche zwischen Bra- und Ket-Vektor nicht unnötig oft für die einzelnen  $M_S$ -Komponenten wiederholt. Noch stärker kann die Rechenzeit reduziert werden, wenn möglichst viele Dichtematrizen simultan berechnet werden. Weil der Speicherbedarf dabei unter Umständen stark anwächst, soll mittels eines Speicher-Managements eine Steuerungsfunktion geschaffen werden.

#### Datenstruktur:

Beim Konfigurationsvergleich (in den Routinen DENSDIAG und `sc densoffdiag`) werden aus den vom MRCI-Programm angelegten *scrat<mult>*-Verzeichnissen Informationen über Referenzkonfigurationen (aus der Datei *conf*) sowie Erzeuger und Vernichter (aus der Datei *Hc.info.<irrep>*) benötigt. Diese Daten sind essentiell, weil aus ihnen anschließend die Konfigurationen generiert werden. Beschrieben ist diese - recht verwickelte - Materie in der Dissertation von Mirko Waletzke.[Wal01] An dieser Stelle werden lediglich die MRSOCI-Vektoren und die Übergangs-Dichtematrizen erläutert.

Nach einem MRSOCI-Lauf befinden sich in der Datei *socivec* die MRSOCI-Vektoren als eindimensionale komplex- bzw. doppelt so große reellwertige Felder. Sie sind als *Direct-Access-Records* abgespeichert. Real- und Imaginärteile aller (insgesamt *nsafttotal*) CSF-

Koeffizienten sind für jeweils eine MRSOCI-Wurzel in der in Abb. 5.2 gezeigten Reihenfolge enthalten.

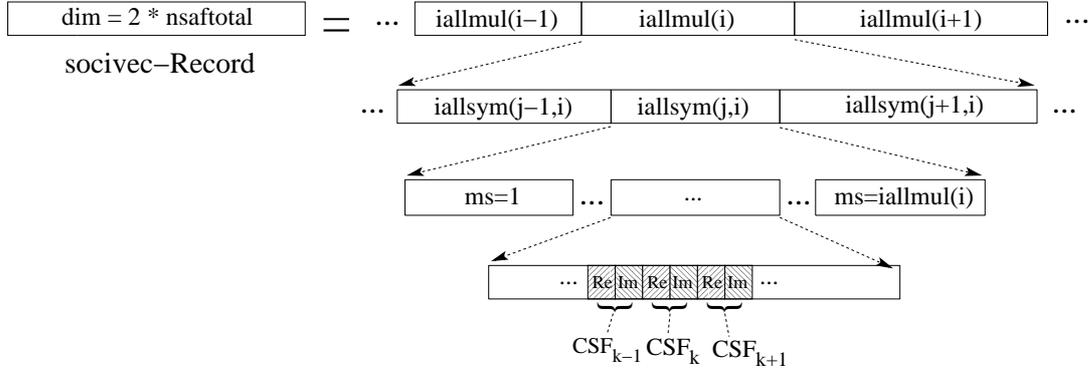


Abbildung 5.2: Die Struktur der MRSOCI-Vektoren in der Datei *socivec*: Die Variable *nsafttotal* und die Felder *iallmul(:)* und *iallsym(:,i)* sind Bestandteil der zusammengesetzten Variable *syminfo*. Die Laufvariable *ms* repräsentiert die Quantenzahl  $M_S$  (Wertebereich:  $1 \leq ms \leq 2S + 1$ ).

Die Position eines Elements des MRSOCI-Vektors auf dem eindimensionalen Feld wird durch den CSF-Koeffizienten  $k$  mit dem Wertebereich  $1 \leq k \leq nsafttotal$  eindeutig bestimmt. Laut Abb. 5.2 kann der MRSOCI-Vektor entsprechend dreier *Integer*-Laufvariablen in Blöcke unterteilt werden. Die drei Variablen sind  $i$  mit zugehöriger Multiplizität *iallmul(i)*,  $j$  für die irreduzible Darstellung *iallsym(j,i)*, und  $ms$  für die  $M_S$ -Komponente. Die Länge der Blöcke für die einzelnen Kombinationen von Multiplizitäten und irreduziblen Darstellungen ist innerhalb des SPOCK.CI-Programms übersichtlich über die zusammengesetzte Variable *syminfo* zugänglich, welche einem eigens im SPOCK.CI-Programm deklarierten Daten-Typ angehört.[Kle05] Die genannten *Integer*-Laufvariablen  $i$ ,  $j$  und  $ms$  stellen aber keine Feldindizes dar. Statt dessen sind die CSF-Koeffizienten auf den *socivec-Records* kompakt hintereinander geschrieben und nur durch die CSF-Nummer  $k$  indiziert. Innerhalb des DMAT-Zweigs werden die komplexen MRSOCI-Vektoren schrittweise auf zwei vierdimensionale reelle Felder umgeschrieben:

$$\text{socivec-Records} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{l} \text{vecreal} (iroot, ms, isaf_{IRREP}, j(IRREP)) \\ \text{vecimag} (iroot, ms, isaf_{IRREP}, j(IRREP)) \end{array}$$

Die Indizierung basiert im Prinzip auf den oben erwähnten Blöcken mit den *Integer*-Variablen  $i$ ,  $j$  und  $ms$ . Die Multiplizität bzw. ihre *Integer*-Variable  $i$  wird in die Indizierung von *vecreal* und *vecimag* jedoch nicht aufgenommen. Die 1-(Übergangs-)Dichtematrix in Gl. 3.41 enthält nämlich nur Terme, die diagonal in der Spinquantenzahl sind ( $S = S'$ ). Die verschiedenen Multiplizitäten können also sukzessive auf die Felder *vecreal* und *vecimag* übertragen und abgearbeitet werden. Indem nur Anteile von einer Multiplizität im Speicher zu halten sind, sollte auf diese Weise unnötiger Speicherplatzverbrauch vermieden werden. Allerdings ist der Effekt in den typischen Anwendungen nicht besonders groß, in denen lediglich zwei Multiplizitäten wie das Paar Singulett/Triplett oder Duplett/Quartett berücksichtigt werden.

Als Indizes für die Felder *vecreal* und *vecimag* kommen zu den Laufvariablen  $j$  und  $ms$

in Gestalt der Wurzelnummer *iroot* ein dritter und der CSF-Nummer *isaf<sub>IRREP</sub>* ein vierter Index hinzu. Die Einführung der Wurzelnummer erscheint hinsichtlich der simultanen Berechnung mehrerer 1-(Übergangs-)Dichtematrizen zweckmäßig. Der Index *isaf<sub>IRREP</sub>* läuft über die CSFs einer vorgegebenen Multiplizität,  $M_S$ -Quantenzahl und irreduziblen Darstellung. Dies erweist sich als vorteilhaft bei der Adaption der MRCI-Routinen CIPROPD bzw. CIPROPT, weil dort ebenfalls in dieser Weise indiziert wird.

Für die komplexen 1-(Übergangs-)Dichtematrizen wurden innerhalb des Algorithmus ebenfalls vierdimensionale Felder gewählt:

$$\text{densmat}(imo, jmo, icense \leq 1/2, inum) \quad .$$

Während die ersten beiden Indices *imo* und *jmo* den MO-Indices *i* und *j* in Gl. 3.41 entsprechen, kennzeichnet *icense* mit den möglichen Werten 1 oder 2 den Real- und den Imaginärteil und *inum* indiziert mehrere simultan berechnete Matrizen. In die Datei *mrci.cidens* werden die 1-(Übergangs-)Dichtematrizen nicht *en bloc*, sondern einzeln und separiert in Real- und Imaginärteil geschrieben (von der Routine DENSWRITE).

Programmablauf:

Listing-Schema 5.1: *Die Struktur der Hauptroutine Density des dmat-Zweigs im Spock.CI-Programm*

---

```

subroutine DENSITY(syminfo , params)

... < Deklarationen > ...

call DENSSTART(syminfo , params , ncimo , nmo) !<liest Basisdaten>
call SOCIENERREAD(energyau , params)

... < Vektoranalyse > ...

call dens_ddim_ini(syminfo , ddim , ...) !<Speichermanagement>
... < Speicher-Allozierung > ...

do irun=1, ddim%runs

  do iroot = 1, ddim%planvecnum(irun)
    ... < Pointer-Zuweisung > ...
    call MREAD(allvecs(...), ...) !<liest socivec>
  enddo ! iroot=1, ddim%planvecnum(irun)

  do i=1, syminfo%nallmul !<Schleife über S>

    imul = syminfo%iallmul(i)

    do iroot=1, ddim%planvecnum(irun) !<Umschreiben der>
      do <jirr , ms , isaf =...> !<Vektorblöcke>
        ... < Pointer-Zuweisung > ...
        vecreal(iroot , ms , isaf , jirr) = allvecs(<Pointer>+1)
        vecimag(iroot , ms , isaf , jirr) = allvecs(<Pointer>+2)
      enddo ! <jirr , ms , isaf =...>

```

## 5. Spinabhängige Moleküleigenschaften mit dem Spock-Programmpaket

---

```
    enddo ! iroot=1, ddim%planvecnum ( irun )

    call DENSOMAT ( syminfo , ddim , imul ,          !<Treiber für>
                  vcreal , vecimag , densmat , ... ) !<1-(Ü)DM-Berechnung>

    if ( params%gtensor ) then
        call DENSSPINME ( syminfo , ddim ,
                          vcreal , vecimag , spinME , ... )
    endif

    enddo ! i=1, syminfo%nallmul

    do imat=1, ddim%plannum ( irun )
        ...
        call DENSWRITE ( nmo , ncimo , ... ,          !<schreibt socidens>
                        densmat ( ... , imat ) ,
                        spinME ( ... , imat ) )
    enddo ! imat=1, ddim%plannum ( irun )

    enddo ! irun=1, ddim%runs

    ...
    return
end subroutine DENSITY
```

---

## Kapitel 6

# Das Programm VIBES zur Berechnung von ISC-Raten

Nach den Ausführungen zur Theorie in Kapitel 4 sind strahlungslose Übergänge weniger als rein elektronisches, sondern vielmehr als vibronisches Phänomen zu beschreiben. Während die anderen Teile des SPOCK-Pakets praktisch einzig und allein auf die Behandlung elektronischer Probleme zugeschnitten sind, ist das Programm VIBES auf diese vibronischen Aspekte ausgerichtet.

In Abschnitt 4.3 wurde im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie eine Approximation (Gl. 4.61) von Fermis Goldener Regel zur Bestimmung der Rate strahlungsloser Übergänge abgeleitet. Die Aufgabe des Programms VIBES besteht konkret darin, diesen Ausdruck zu evaluieren. In dieser Arbeit werden *Intersystem-Crossings* in einer Basis spinreiner Born-Oppenheimer-Zustände in der Condon-Näherung beschrieben. In der Herzberg-Teller-artigen Entwicklung des Kopplungsmatrixelements nach den Kernfreiheitsgraden aus Gl. 4.133 bis 4.135 wird also nur der konstante Term (Gl. 4.134) berücksichtigt. Das Kopplungsmatrixelement faktorisiert dann in ein rein elektronisches Spin-Bahn-Matrixelement und ein Franck-Condon-Integral.

Eine Hauptfunktion des Programms VIBES besteht darin, diese Franck-Condon-Integrale mit Hilfe der Methoden aus Abschnitt 4.6 zu berechnen. Um es hier einmal deutlich zu sagen: Eine völlige Neuimplementierung „von *Scratch*“ stellt das Programm auf diesem Sektor nicht dar: Aufbauen konnte der Autor auf dem C-Programm HOTFCHT von Robert Berger.[BFK98] HOTFCHT berechnet Franck-Condon-Integrale unter Berücksichtigung von Duschinsky-Effekten nach dem rekursiven Doktorov-Verfahren aus Abschnitt 4.6.2. Dieses Programm wurde von Robert Berger für den Zweck entwickelt, vibronische Spektren inklusive heißer Übergänge zu berechnen. Das Gebiet der strahlungslosen Übergänge stellt wegen der im allgemeinen viel höheren Niveaudichte im Endzustand jedoch derart andere Anforderungen, daß eine Neuentwicklung angemessen erschien. Dabei entstand das Fortran-Programm VIBES. In Ergänzung zu den Routinen für das Doktorov-Verfahren, die aus dem C-Code des HOTFCHT-Programms portiert wurden, enthält das Programm VIBES auch eine Implementierung der Methode der verschobenen Oszillatoren aus Abschnitt 4.6.1. Zusätzlich wurden Funktionalitäten geschaffen, um die Auswertung von Ratenkonstanten für größere Systeme überhaupt zu ermöglichen sowie die Handhabung des Programms durch den Benutzer zu erleichtern.

Nachfolgend wird mit Abschnitt 6.1 der Ablauf einer Rechnung mit dem Programm VIBES skizziert und ein Überblick über die Operationsmodi des Programms gegeben. Abschnitt

6.2 diskutiert technische Aspekte der Implementierung.

## 6.1 Funktionalität des Programms VIBES

Abb. 6.1 zeigt schematisch, wie eine Rechnung mit dem Programm VIBES verläuft, wobei neben der internen Programmstruktur auch der ein- und ausgehende Datenfluß einen Schwerpunkt darstellen.

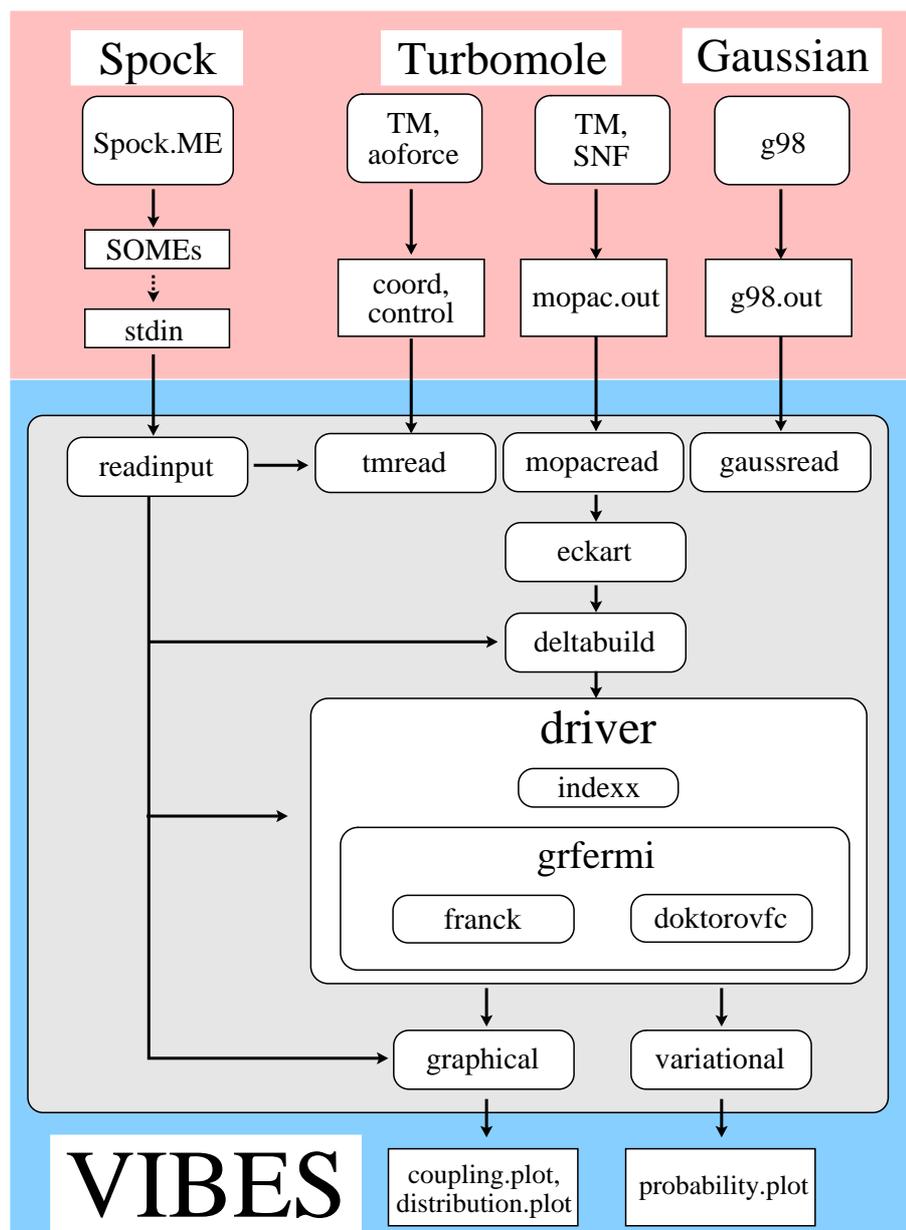


Abbildung 6.1: Ablaufschema für Rechnungen mit dem Programm VIBES. (Abgerundete Kästchen: Programme und Subroutinen. Eckige Kästchen: Dateien.)

Durch den Benutzer wird der Ablauf des Programms VIBES auf der Basis von *Keywords* gesteuert, welche durch die Standardeingabe (stdin) übergeben werden. Einige der *Keywords* beziehen sich auf den eingehenden Datenfluß und regeln die Kommunikation mit anderen quantenchemischen Programmen: In der Regel werden als *Input* zwei Sätze von kartesischen Koordinaten bereitgestellt, die die Gleichgewichtsgeometrien von Ausgangs- und Endzustand repräsentieren. Dazu kommen harmonische Schwingungsfrequenzen und Normalmoden. Für die Methode der verschobenen Oszillatoren werden hiervon jeweils ein gemeinsamer Satz für Ausgangs- und Endzustand benötigt, während für das Doktorov-Verfahren von beiden zwei separate Sätze für Ausgangs- und Endzustand erforderlich sind.

### Input-Schnittstellen

Das Programm VIBES verfügt zum Zweck des Einlesens dieser Daten gegenwärtig über drei verschiedene Schnittstellen: Die erste (Subroutine TMREAD) ist eine Verknüpfung mit dem TURBOMOLE-Paket [ABB<sup>+</sup>02]. Sie liest aus `coord`-Dateien die kartesischen Koordinaten und aus `control`-Dateien die vom TURBOMOLE-Programm AOFORCE berechneten Frequenzen und Normalmoden. In dieser Arbeit wurden Schwingungsfrequenzen aber oft nicht analytisch mittels des AOFORCE-Programms, sondern numerisch mit der Kombination TURBOMOLE und SNF [KRN02] bestimmt. Hierfür wurde eine weitere Schnittstelle (Subroutine MOPACREAD) angelegt, welche Koordinaten, Schwingungsfrequenzen und Normalmoden aus der vom SNF-Programm erzeugten Datei `mopac.out` liest. Eine ähnlich arbeitende dritte Schnittstelle (Subroutine GAUSSREAD) verbindet mit dem GAUSSIAN98-Paket [Fri98] und extrahiert die Daten aus dessen Standard-Ausgabe. Für letztere ist allerdings obligatorisch, daß durch die Angabe des Befehls `<FREQ=HPMODES>` im GAUSSIAN-*Input* die Zahl der ausgegebenen Nachkommastellen über den Standard erhöht wird, mit der die Normalmodenvektoren in der Schwingungsanalyse angegeben werden.

Hinsichtlich der technischen Ausgestaltung der Schnittstellen sind folgende Einzelheiten von Interesse:

1. Die Normalmoden sollen an die nachfolgenden Subroutinen in massegewichteten Koordinaten übergeben werden, weil die Algorithmen zur Berechnung der Franck-Condon-Integrale nach dem Doktorov-Verfahren auf dieser Formulierung beruhen. Während die Normalmoden in der Datei `mopac.out` des SNF-Programms bereits in dieser Form vorliegen, geben das AOFORCE-Programm des TURBOMOLE-Pakets und das GAUSSIAN98-Programm die Normalmoden in kartesischen, nicht massegewichteten Auslenkungen an. In den Schnittstellen für die beiden letztgenannten Programme wird daher intern in massegewichtete Koordinaten umgerechnet (Subroutine TOMASSWEIGHT). Während die benötigten Atommassen von GAUSSIAN98 in dessen Ausgabedatei mitgeliefert werden, werden sie für TURBOMOLE programmintern vorrätig gehalten (Subroutine TM\_MASSGREP).
2. Die kartesischen Koordinaten und die Normalkoordinaten für den elektronischen Ausgangs- und Endzustand müssen in einer einheitlichen Weise spezifiziert werden: Es ist ohne weiteres nicht möglich, Ergebnisse einer TURBOMOLE-Rechnung mit denen einer GAUSSIAN-Rechnung zu kombinieren. Des weiteren müssen die Atome in den Dateien mit den kartesischen Koordinaten von Ausgangs- und Endzustand in der gleichen Reihenfolge enthalten sein. Die Konsistenz der Reihenfolgen wird vom Programm VIBES anhand der Elementsymbole überprüft. Wenn in einem Koordinatensatz relativ zum anderen identische Atome vertauscht werden, kann das aber

nicht als fehlerhaft erkannt werden, sondern wird statt dessen als geänderte Geometrie interpretiert.

3. Keine besonderen Anforderungen bestehen hingegen an die Koordinatensysteme, in welchen die Geometrien von Ausgangs- und Endzustand spezifiziert werden. Weder ist ein Schwerpunktsystem erforderlich noch muß für eine einheitliche, ausgezeichnete Orientierung der Achsen Sorge getragen werden.

### Algorithmisches und Prozessierung

Mit Punkt 3. wird nicht nur auf die Schnittstellen Bezug genommen, sondern bereits zur nachfolgenden Prozessierung der Daten in den Subroutinen ECKART und DELTABUILD übergeleitet. Die hier verwendeten Algorithmen sind überwiegend aus dem Programm HOTFCHT [BFK98] übernommen.

In der Subroutine ECKART werden die Geometrien von Ausgangs- und Endzustand zuerst in ein Schwerpunktsystem transformiert. Anschließend wird die geeignete Achsenausrichtung der beiden Koordinatensysteme von Ausgangs- und Endzustand zueinander gesucht. Hier wird der Begriff des Achsenwechsels aus Abschnitt 4.6.2 wichtig. Speziell wird die Achsenwechselmatrix nullter Ordnung  $\mathbf{T}_0$  aus Gl. 4.183 bestimmt. Dazu wird aus den beiden Geometrien eine Matrix  $\tilde{\mathbf{A}}$  entsprechend Gl. 1.49 gebildet. Die Matrix  $\mathbf{T}_0$  wird anschließend entsprechend Gl. 1.59 mittels einer Singulärwertzerlegung von  $\tilde{\mathbf{A}}$  wie in Gl. 1.59 als diejenige Matrix erhalten, welche die Matrix  $\tilde{\mathbf{A}}$  im Sinne von Gl. 1.51 symmetrisiert. Mittels der Matrix  $\mathbf{T}_0$  werden nun die kartesischen Koordinaten und auch die Normalmoden des Endzustands in das Koordinatensystem des Anfangszustands transformiert. In der Nomenklatur von Abschnitt 4.6.2 resultieren daraus die doppelt gestrichenen Größen  $\mathbf{r}''^e$  aus Gl. 4.185 bzw.  $\underline{\mathbf{r}}''^e$  und  $\ell_v''^e$  aus Gl. 4.191. Das in Abschnitt 1.4.2 erwähnte Vorzeichenproblem bei der Bestimmung der Matrix  $\mathbf{T}_0$  muß dabei allerdings noch gelöst werden: Von den möglichen Transformationen wird diejenige ausgewählt, die der geringstmöglichen Änderung entspricht.

Die Subroutine DELTABUILD dient dazu, einige Hilfsgrößen für die Berechnung der Franck-Condon-Integrale bereitzustellen. Für die Methode der verschobenen Oszillatoren sind das die Verschiebungen die  $g_\kappa^b$  aus Gl. 4.157 oder gleichbedeutend die  $\Delta g_\kappa^{ab}$ . Sie sind bis auf einen Faktor  $1/\sqrt{2}$  mit den Verschiebungen  $\delta_\kappa$  im Doktorov-Formalismus identisch, die den Vektor der dimensionslosen Verschiebungsparameter  $\boldsymbol{\delta}$  aus Gl. 4.203 bilden. Letzterer geht gemäß Gl. 4.203 aus dem Vektor  $\mathbf{d}$  der Verschiebungsparameter in der verallgemeinerten Duschinsky-Transformation (Gl. 4.191) hervor. Für die Doktorov-Methode werden zusätzlich die Duschinsky-Matrix  $\mathbf{S}$  (Gl. 4.191) und die Hilfsmatrizen  $\mathbf{J}$  und  $\mathbf{Q}$  (Gl. 4.203) sowie  $\mathbf{P}$  (Gl. 4.206) und  $\mathbf{R}$  (Gl. 4.207) benötigt. Diese Größen werden jedoch nicht selbst an die Routinen zur Integralberechnung weitergegeben. Statt dessen ist es praktischer, gleich auf die in den Rekursionsrelationen Gl. 4.215 und Gl. 4.216 benutzten Matrizen  $2\mathbf{Q} - \mathbf{1}$ ,  $2\mathbf{P} - \mathbf{1}$  und  $2\mathbf{R}$  sowie Spaltenvektoren  $\mathbf{R}\boldsymbol{\delta}$  und  $(\mathbf{1} - \mathbf{P})\boldsymbol{\delta}$  umzurechnen. Schließlich wird für die Doktorov-Methode in der Subroutine DELTABUILD auch das 0-0-Überlappintegral  $\langle \mathbf{0}' | \mathbf{0} \rangle$  aus Gl. 4.217 berechnet.

Die in DELTABUILD berechneten Daten werden an die Treiberoutine DRIVER und von ihr wiederum an die durch sie gesteuerte Routine GRFERMI übergeben. Dieser Programmbereich stellt das Herzstück der Implementierung des Algorithmus' für die approximierte Version von Fermis Goldener Regel nach Gl. 4.61 dar.

Die Subroutine GRFERMI sucht zunächst nach Schwingungsniveaus im Endzustand, die innerhalb eines Intervalls  $\eta$  um das Ausgangsniveau liegen. Letzteres ist zur Zeit als null-

tes Schwingungsniveau des elektronischen Anfangszustands festgelegt. Die Intervallbreite  $\eta$  und die ebenfalls hier zum Tragen kommende elektronische Energiedifferenz von Ausgangs- und Endzustand werden vom Benutzer über die Standardeingabe mit den *Keywords* `$eta` und `$deltae` festgelegt. Für jedes gefundene Schwingungsniveau wird das Franck-Condon-Integral mit dem Ausgangsniveau berechnet, wobei die Näherung der verschobenen Oszillatoren (Gl. 4.168 und auch Gl. 4.171) oder das Doktorov-Verfahren (Gl. 4.215 bis Gl. 4.217) verwendet werden kann. Das geschieht durch Aufruf der Subroutine FRANCK oder der rekursiven *Double-Precision*-Funktion DOKTOROVFC (vgl. Abschnitt 6.2), denen die nötigen, zuvor in der Subroutine DELTABUILD berechneten Daten übergeben werden. Die Energien und berechneten Franck-Condon-Integrale aller gefundenen Schwingungsniveaus werden gespeichert und an die Treiberoutine DRIVER zurückgegeben. Hier wird die Ratenkonstante nach Gl. 4.61 evaluiert. Das hierzu benötigte elektronische Kopplungsmatrixelement (Spin-Bahn-Matrixelement) wird vom Benutzer mit dem *Keyword* `$elec` spezifiziert. Die von der Subroutine GRFERMI zu bewältigende Aufgabe, nach Schwingungsniveaus im elektronischen Endzustand zu suchen, kann benutzergesteuert eingegrenzt werden. In diesem Fall wird bei der Auswertung der Ratenkonstante nach Fermis Goldener Regel anstelle der vollständigen eine trunke Franck-Condon-gewichtete Zustandsdichte verwendet. Der Benutzer hat die Möglichkeit, die Anzahl der aktiven Schwingungsmoden im elektronischen Endzustand mittels des *Keywords* `$restrict` einzugrenzen. Sinnvoll ist dies allerdings nur dann, wenn zielgerichtet diejenigen Moden als aktiv ausgewählt werden können, die den wesentlichen Teil der Kopplung verursachen und entsprechend die besten Akzeptormoden darstellen. Um das zu ermöglichen, können die Schwingungsmoden mittels des *Keywords* `$sort` nach dem Absolutbetrag ihrer Verschiebungsparameter  $|\delta_\kappa|$  sortiert werden, was in Abb. 6.1 in Gestalt der Sortieroutine INDEXX angedeutet wird.

Die praktische Erfahrung zeigt, daß die Moden mit den größten Verschiebungsparametern  $|\delta_\kappa|$  meist die besten Akzeptormoden sind. (Eine einzige Testrechnung für das *Intersystem-Crossing*  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  des Dithiosuccinimids in Abschnitt 7.3.4 liefert allerdings eine teils gegensätzliche Erfahrung.) Aus dem Modell der verschobenen Oszillatoren kann auch eine theoretische Rechtfertigung für dieses Verhalten gegeben werden: Große Franck-Condon-Faktoren mit angeregten Schwingungsniveaus des Endzustands resultieren, wenn in erster Linie Moden mit großen Verschiebungen aktiv sind (vgl. Gl. 4.171 und Abb. 4.7). Solange Frequenzänderungen und Duschinsky-Rotationen nicht allzu groß sind, sollten die Verschiebungsparameter  $|\delta_\kappa|$  auf die Franck-Condon-Integrale im Doktorov-Formalismus einen ähnlich dominierenden Einfluß haben.

Zusätzlich oder alternativ kann der Rechenaufwand auch dadurch reduziert werden, daß die Anzahl der Schwingungsquanten, die je Mode im Endzustand zugelassen werden, mittels des Befehls `$limquant` limitiert wird. Ein solche obere Grenze ist auch von Toniolo und Persico verwendet worden.[TP01] Große Franck-Condon-Faktoren stammen oft von Schwingungsniveaus, in welchen die Anregungsenergie über mehrere Moden verteilt ist und deswegen die Anzahl Quanten je Mode relativ niedrig ist. Demgegenüber resultieren oft extrem kleine Franck-Condon-Faktoren, wenn die gesamte im strahlungslosen Übergang freiwerdende Energie in einer Mode konzentriert wird. Insbesondere wenn niederfrequente Schwingungsmoden wegen beträchtlicher Verschiebungsparameter unter die aktiven Moden gewählt werden, eröffnet das *Keyword* `$limquant` einen gangbaren Weg für die Praxis, um den Rechenaufwand einzuschränken, der aus der hohen Niveaudichte resultiert.

Deutlich gesagt werden muß aber, daß Trunkierungen der Franck-Condon-gewichteten Zustandssumme wie die oben genannten niemals blindlings und ohne ausreichende numerische Tests erfolgen sollten. Ebenso unbestritten ist allerdings auch, daß die Berechnung der Ra-

tenkonstante von strahlungslosen Übergängen ohne derartige Kniffe oft nicht realisierbar ist: Wenn das betrachtete System nicht gerade sehr klein und/oder die elektronische Energiedifferenz von Ausgangs- und Endzustand nicht sehr niedrig sind, verursacht die Auswertung der vollständigen Franck-Condon-gewichteten Zustandsdichte einen astronomisch hohen Rechenaufwand. Theoretisch könnte man dem zwar auch begegnen, indem man die Intervallbreite  $\eta$  entsprechend reduziert. Für empfehlenswert hält der Autor diesen Weg aber nicht (vgl. die Ergebnisse der Testrechnungen in Abschnitt 7.2.5).

### Postprozessierung, Auswertung und Output

Im Anschluß an den Durchlauf der Treiberoutine DRIVER können die gewonnenen Daten mittels der Subroutinen GRAPHICAL und VARIATIONAL einer eingehenderen Auswertung unterzogen werden, als die bloße Bestimmung der Ratenkonstante sie darstellt:

Aus den vorliegenden Energien der koppelnden Zustände und deren Franck-Condon-Integralen mit dem Ausgangsniveau können mittels der Subroutine GRAPHICAL Franck-Condon-Spektren wie die in Abb. 8.16 bis 8.18 erstellt werden. Wahlweise kann dies auf einem Gitter (*Grid*) mit einer benutzerdefinierten Anzahl von Intervallen oder mit einzeln aufgelösten Schwingungslinien erfolgen. Das Spektrum wird in die ASCII-Datei `coupling.plot` geschrieben und ist mit Plot-Programmen wie GNU PLOT oder XMGRACE graphisch darstellbar. Neben dem Franck-Condon-Spektrum ist auch die Akkumulationsfunktion  $f_{FC}(E)$  der Franck-Condon-Faktoren in der Datei `coupling.plot` enthalten. Diese wird definiert als:

$$f_{FC}(E) = \sum_{\{\mathbf{v}' \text{ mit } E_{\mathbf{v}=\mathbf{0}} - \eta \leq E_{\mathbf{v}'} - E_{\mathbf{0}'} \leq E\}} |\langle \mathbf{v}' | \mathbf{v} = \mathbf{0} \rangle|^2 \quad . \quad (6.1)$$

Anschaulich stellt die Akkumulationsfunktion  $f_{FC}(E)$  die Summe aller Franck-Condon-Faktoren von der unteren Intervallgrenze  $E_{\mathbf{v}=\mathbf{0}} - \eta$  bis zur Energie  $E$  dar (mit  $E \leq E_{\mathbf{v}=\mathbf{0}} + \eta$ ). Im Bezug auf *Intersystem-Crossings* ist die Funktion  $f_{FC}(E)$  von Interesse, weil ihre Steigung ein Maß für die Ratenkonstante im Rahmen der Goldenen Regel ist. Genau genommen ist für die originäre Form der Goldenen Regel in Gl. 4.59 die Steigung für den Abszissenwert  $E_{\mathbf{v}=\mathbf{0}}$  relevant, während für die Approximation aus Gl. 4.61 die mittlere Steigung im Intervall  $[E_{\mathbf{v}=\mathbf{0}} - \eta; E_{\mathbf{v}=\mathbf{0}} + \eta]$  maßgeblich ist. Beispiele solcher Akkumulationsfunktionen  $f_{FC}(E)$  sind in dieser Arbeit in Abb. 7.3 und Abb. 7.5 zu finden.

Von der Subroutine GRAPHICAL wird außerdem eine ASCII-Datei `distribution.plot` erzeugt, mit welcher die Größenverteilung der Franck-Condon-Faktoren untersucht werden kann.

Die Subroutine VARIATIONAL dient dazu, die Überlebenswahrscheinlichkeit des Ausgangsniveaus im Sinne von Gl. 4.18 zeitlich zu verfolgen. Dazu wird zunächst das Eigenwertproblem eines vibronischen Modell-Hamilton-Operators variationell gelöst, welcher neben den harmonischen Schwingungspotentialen die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt.<sup>1</sup> Die verwendete Basis setzt sich aus dem Ausgangsniveaus und den gefundenen Schwingungsniveaus im elektronischen Endzustand zusammen. Aufgrund des numerischen Aufwands zur Diagonalisierung ist dieses Vorgehen nur für geringe Niveaudichten im Endzustand

---

<sup>1</sup>Der Modellcharakter dieses Ansatzes beruht darauf, daß nur die harmonischen Terme der Born-Oppenheimer-Potentiale in den Hamilton-Operator eingehen. Dadurch wird die intramolekulare Schwingungsrelaxation (IVR) ausgeblendet, welche in der Realität aber auf einer wesentlich rascheren Zeitskala als das *Intersystem-Crossing* abläuft.

anwendbar. Gegebenenfalls kann die Basis jedoch verkleinert werden, indem eine benutzerdefinierte Anzahl von Schwingungsniveaus nach dem Kriterium der größten Störkoeffizienten ausgewählt wird. Anschließend werden die Projektionen des Ausgangsniveaus auf die vibronischen Eigenzustände gebildet. Aus den Projektionen und den Eigenenergien der vibronischen Zustände wird schließlich die Überlebenswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  entsprechend Gl. 4.18 berechnet. Sie wird in der ASCII-Datei `probability.plot` zum Zweck des Plottens gespeichert.

## 6.2 Details der technischen Umsetzung

Vom Standpunkt der Implementationstechnik besonders bemerkenswert ist die auf Robert Berger zurückgehende und im Programm HOTFCHT zuerst verwirklichte Umsetzung des Doktorov-Verfahrens durch eine rekursive Funktion.[BFK98] Der Grundgedanke des Rekursionsverfahrens ist der folgende: Zunächst werden — falls vorhanden — nicht verschwindende Schwingungsquantenzahlen  $v_\kappa \neq 0$  des elektronischen Anfangszustands mittels Gl. 4.215 sukzessive bis auf Null erniedrigt. Wenn man schließlich bei  $\mathbf{v} = \mathbf{0}$  angelangt ist, werden analog — falls vorhanden — alle nicht verschwindenden Schwingungsquantenzahlen  $v'_\kappa$  des elektronischen Endzustands mittels Gl. 4.216 sukzessive erniedrigt. Schließlich kommt man beim 0-0-Integral  $\langle \mathbf{0}' | \mathbf{0} \rangle$  an, dessen Wert bekannt ist (im Programm VIBES aus der Subroutine DELTABUILD).

Man muß sich dabei vor Augen halten, daß im allgemeinen jeder Rekursionschritt die Berechnung einer Vielzahl von Integralen mit erniedrigten Schwingungsquantenzahlen nach sich zieht. Aus dem ursprünglich zu evaluierenden Franck-Condon-Integral wird durch rekursives Zurückführen auf niedrigere Anregungen so ein Baum von Integralen aufgebaut, an dessen Zweigenden stets das 0-0-Integral erscheint. Einige Algorithmen für Franck-Condon-Integrale aus der Literatur verfahren in der Weise, diese Baumstruktur auf der Festplatte abzuspeichern (Stichwort *binary tree*). Die rekursive Routine von Berger stellt hingegen aus den ihr übergebenen Besetzungszahlvektoren von Ausgangs- und Endzustand die nötigen Rekursionschritte fest und ruft sich mit entsprechend erniedrigten Besetzungszahlvektoren selbst auf. Die Routine enthält eine Fallunterscheidung, nach der jeweils Gl. 4.215 oder Gl. 4.216 zur Anwendung kommt bzw. das Ende des Rekursionsbaums festgestellt wird.

Für die in dieser Arbeit betrachteten *Single-Vibronic-Level-Raten* aus dem Anfangsniveau  $\mathbf{v} = \mathbf{0}$  muß Gl. 4.215 gar nicht angewendet werden.<sup>2</sup> Allgemein erscheint die Wahl, erst Gl. 4.215 und dann Gl. 4.216 auszuführen aber sinnvoll, weil in Gl. 4.216 dann die Auswertung der Summe über die Laufvariable  $\eta$  entfällt. Nichtsdestotrotz wächst die Rechenzeit für die Franck-Condon-Integrale mit steigenden Besetzungszahlen  $v'_\kappa$  sehr stark an. Deswegen sollte unbedingt angestrebt werden, die Zahl der Verästelungen im Rekursionsbaum so niedrig wie möglich zu halten.

---

<sup>2</sup>Das gilt aber nicht für Herzberg-Teller-Terme, bei denen Integrale der Form  $\langle \mathbf{v}' | d/dq_\kappa | \mathbf{0} \rangle$  im Formalismus der zweiten Quantisierung mittels Auf- und Absteigeoperatoren ausgewertet werden.



Teil III  
Anwendungen



## Kapitel 7

# Testrechnungen an Thiocarbonylverbindungen

Thiocarbonyle besitzen im Experiment den Status von Modellsystemen für die Photophysik und Photochemie von Carbonylen (Übersichtsartikel Ref. [MS93]). Die untersten ( $n \rightarrow \pi^*$ )- und ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustände der Thiocarbonyle liegen bei relativ niedrigen Energien, so daß die entsprechenden Übergänge im nahen Ultraviolett, im sichtbaren Bereich oder sogar im nahen Infrarot angesiedelt sind. Weil Bindungsbrüche im allgemeinen mehr Energie erfordern, relaxieren photoangeregte Thiocarbonyle überwiegend nicht photochemisch, sondern rein photophysikalisch. Hingegen entsprechen die ( $n \rightarrow \pi^*$ )- und ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Übergänge der Carbonyle oft Übergängen im Ultraviolettbereich, welche für Photofragmentationen durchaus ausreichen. Weil die Spin-Bahn-Kopplung in Thiocarbonylen relativ stark ist, werden Triplettzustände nach Photoanregung in der Regel effizient populiert. Der unterste Triplettzustand  $T_1$  von Thiocarbonylen ist in der Regel ( $n \rightarrow \pi^*$ )-artig und phosphoresziert in vielen Fällen intensiv mit hohen Quantenausbeuten. Aufgrund dieser Besonderheiten eignen sich Thiocarbonyle hervorragend zum experimentellen spektroskopischen Studium spinverbotener Übergänge.

In dieser theoretischen Arbeit werden ebenfalls Thiocarbonylverbindungen als Testsysteme gewählt. Dies hat folgende Gründe: Die relativ starke Spin-Bahn-Kopplung, welche von den Schwefelzentren herrührt, sollte dazu führen, daß in der störungstheoretischen Berechnung der Phosphoreszenzraten nicht nur die untersten, sondern auch höher angeregte Zustände noch merklich beitragen. Grundsätzlich sollte diese Tendenz bei Schweratomverbindungen noch wesentlich verstärkt sein. Die Thiocarbonyle haben aber den Vorteil, daß skalarrelativistische Effekte noch vernachlässigt werden können. Dieser Aspekt kommt nicht aus prinzipiellen, sondern aus technischen Gründen ins Spiel: Um eine sinnvolle DFT/MRCI-Rechnung für derartige Systeme durchführen zu können, bedarf es eines Algorithmus', welcher skalarrelativistische Korrekturen auf Kohn-Sham-DFT-Niveau berücksichtigen kann. Zu Beginn des Projekts war allerdings keine Implementation verfügbar, welche das für Allelektronen-Basen leisten konnte. Für Schweratomverbindungen wären so lediglich Rechnungen auf *ab initio*-Niveau möglich gewesen. Die Validierung der DFT/MRCI-Methode für spinabhängige Eigenschaften sollte aber zentraler Bestandteil des Tests sein.

Ein weiterer Vorteil der Thiocarbonyle ist, daß die intensive Phosphoreszenz der ( $n \rightarrow \pi^*$ )-artigen  $T_1$ -Zustände im wesentlichen auf direkter, rein elektronischer Kopplung mit ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Singulettts oder dem Grundzustand beruht. Um die Grundzüge des Phänomens zu erklären, müssen also keine aufwendig zu beschreibenden vibronischen Kopplungen her-

angezogen werden.<sup>1</sup>

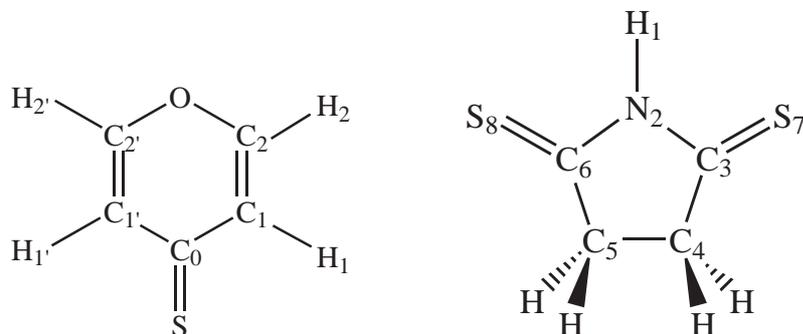


Abbildung 7.1: Strukturformeln der beiden als Testsysteme gewählten Thiocarbonylverbindungen Pyranthion (links) und Dithiosuccinimid (rechts).

Abbildung 7.1 zeigt die beiden Testsysteme Pyranthion und Dithiosuccinimid. Sie sind so gewählt, daß die theoretisch berechneten Raten spinverbotener Prozesse mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen werden können. Während das elektronische Spektrum des Pyranthions bei niedrigen Energien relativ einfach ist, zeigt das etwas größere Dithiosuccinimid einige Komplexität wegen Nahe-Entartungen. Es stellt damit durchaus schon eine gewisse Herausforderung dar. Aus der störungstheoretischen Beschreibung der Phosphoreszenz dieser Systeme sind die Veröffentlichungen [TWMG01] und [TKM<sup>+</sup>03] hervorgegangen. Das vorliegende Kapitel enthält jedoch auch Daten, welche in diesen Veröffentlichungen nicht enthaltenen sind. Das sind zum einen Phosphoreszenzraten aus Spin-Bahn-CI-Rechnungen. Konkret sollen die Leistungsfähigkeit und das Konvergenzverhalten des Spin-Bahn-CI-Verfahrens hinsichtlich spinabhängigen Moleküleigenschaften untersucht werden. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Studie wurden kürzlich ebenfalls zur Publikation eingereicht.[KTM05] Des weiteren sind es Zeitkonstanten von *Intersystem-Crossings*, in welche zusätzlich zu rein elektronischen Größen wie dem Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelement auch Informationen über die molekularen Schwingungsfreiheitsgrade eingehen. Die Veröffentlichung dieser Resultate ist in Vorbereitung. Um eine gewisse Geschlossenheit dieser Arbeit zu gewährleisten, werden für beide Testsysteme zu Beginn die wichtigsten experimentellen Resultate aus der Literatur und das berechnete spinfreie elektronische Spektrum knapp zusammengefaßt.

## 7.1 Methodisches

### 7.1.1 Technische Details der Testrechnungen

Zunächst wurden die Geometrien des elektronischen Grundzustands  $S_0$  und des untersten Triplettzustands  $T_1$  optimiert. Für das Dithiosuccinimid wurden weitere angeregte Zustände optimiert, welche dem  $T_1$ -Zustand nahe-entartet sind. Mit Ausnahme einer Optimierung

<sup>1</sup>Hingegen ist die Phosphoreszenz anderer Systeme mit  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -artigen Triplettzuständen von sehr viel schwächerer Strahlungsintensität. Sie beruht unter Umständen erheblich auf spinvibronischer Kopplung oder vibronischer Spin-Bahn-Kopplung.[Lim77] Wenn diese Kopplungen nicht in die Rechnungen eingehen, kann ein Vergleich der theoretischen Strahlungslebensdauer mit der experimentellen problematisch sein.

des  $T_1$ -Zustands des Pyranthions auf Hartree-Fock-Niveau waren hierbei die Dichtefunktionaltheorie und ihre zeitabhängige und spinunbeschränkte Variante die Methoden der Wahl. Dabei wurden das BHLYP- und das B3LYP-Funktional [Bec93a, LYP88, Bec93b, SDCF94] in Verbindung mit AO-Basissätzen von TZVP-Qualität aus der TURBOMOLE-Bibliothek [SHA94] verwendet. In der Regel wurde mit dem Programmpaket TURBOMOLE 5.6 [ABB<sup>+</sup>02] gearbeitet. Meist folgte eine numerische Frequenzanalyse mit Hilfe des Programms SNF [KRN02]. Konkrete Angaben zu den genauen Details der Optimierungen finden sich in den Abschnitten 7.2.2 und 7.3.2.

Anschließend wurde an den optimierten Geometrien das elektronische Anregungsspektrum auf DFT/MRCI-Niveau unter Verwendung des MRCI-Programms von Grimme und Waletzke [GW99] ermittelt. Die DFT/MRCI-Rechnungen dienten auch dazu, die Spin-Bahn-Rechnungen vorzubereiten. Anders gesagt: Die DFT/MRCI-Wellenfunktionen bildeten die Russel-Saunders- oder  $LS$ -Basis, in der die Spin-Bahn-Matrixelemente für die störungstheoretische Beschreibung von Phosphoreszenz und *Intersystem-Crossing* generiert wurden. Darüber hinaus dienen sie als Startvektoren für die Davidson-Diagonalisierung im MRSOCI. Die MRSOCI-Berechnungen von Phosphoreszenzraten wurden entsprechend als DFT/MRSOCI-Rechnungen ausgeführt, also auf DFT/MRCI-Niveau in den spinfreien Blöcken der Hamilton-Matrix. Die Spin-Bahn-Rechnungen selbst erfolgten mit dem SPOCK-Programmpaket [KTM02]. Als Spin-Bahn-Hamilton-Operator wurde die Einzentren-*Mean-Field*-Näherung des Breit-Pauli-Operators gewählt.

Zeitkonstanten von *Intersystem-Crossings* wurden im Rahmen von Fermis Goldener Regel mit dem Programm VIBES bestimmt (vgl. Kapitel 6). Um die nötigen Franck-Condon-Integrale zu berechnen, wurde dabei sowohl das Modell der verschobenen Oszillatoren als auch die Doktorov-Methode eingesetzt.

### 7.1.2 Testaspekte für Phosphoreszenzlebensdauern

Die Phosphoreszenzlebensdauern wurden sowohl mittels QDPT als auch mittels MRSOCI berechnet. Zunächst war die Frage, wie sich die Wahl des QDPT- und des MRSOCI-Raums auswirkt. Als veränderlicher Parameter wurde dabei die Dimension dieser Räume herangezogen. Die Größe des QDPT-Raums entspricht der Gesamtzahl der Wurzeln im spinfreien MRCI und ist damit in den Grenzen des technisch machbaren frei variierbar. Gleichzeitig beeinflusst sie auch die Anzahl der Konfigurationszustandsfunktionen (CSFs), welche die Mehrteilchenbasis im MRSOCI-Verfahren darstellen. Es bot sich daher an, auf QDPT- und auf MRSOCI-Niveau die Entwicklung der Phosphoreszenzrate mit der Anzahl spinfreier Wurzeln zu untersuchen.

Daneben wurde für das MRSOCI-Verfahren untersucht, inwiefern sich eine spezielle Konfigurationsselektion für spinabhängige Eigenschaften auf die berechnete Phosphoreszenzlebensdauer auswirkt. Sie tritt der üblichen Selektion während der spinfreien DFT/MRCI-Rechnung an die Seite und gestattet die Aufnahme aller Einfachanregungen zu den Referenzkonfigurationen in den MRCI- und damit den MRSOCI-Raum. Der Spin-Bahn-Operator in der *Mean-Field*-Näherung und der elektrische Dipol-Operator sind nämlich Einelektronen-Operatoren, so daß im Hinblick auf spinabhängige Eigenschaften Einfachanregungen zu Referenzen möglicherweise nicht unwesentlich beitragen. Durch die übliche energiebasierte Konfigurationsselektion wird aber nicht immer gewährleistet, daß alle wichtigen Einfachanregungen in den MRSOCI-Raum aufgenommen werden. Die Einfachanregungen sind im Hinblick auf die Elektronenkorrelation womöglich von untergeordneter Bedeutung. Beispielsweise tragen beim *ab-Initio*-CISD Einfachanregungen nach dem

Brillouin-Theorem nicht direkt zur Korrelationsenergie des Grundzustands bei, sondern nur indirekt, indem sie mit Doppelanregungen wechselwirken. Weil im *ab-initio*-MRCI die CSFs nach ihrem störungstheoretischen Beitrag zur Korrelationsenergie selektiert werden, könnte eine zusätzliche *Singles*-Selektion so für das MRSOCI auf *ab-initio*-Niveau fruchtbringend sein. Auch wenn im DFT/MRCI die Konfigurationen auf ein andere Weise — und zwar im wesentlichen energiebasiert — selektiert werden, so bleibt das Grundproblem doch bestehen. Der Selektor wurde von Martin Kleinschmidt deswegen dahingehend erweitert, daß nach Wahl Einfachanregungen von Referenzen in den internen MO-Raum oder sowohl in den internen als auch den externen MO-Raum aufgenommen werden können.[Kle05] Das geschieht formal zunächst nur innerhalb einer Multiplizität. Die in der Regel verwendeten, umfangreichen Referenzräume von Singulett- und Triplettmannigfaltigkeit dürften aber eine genügende Schnittmenge aufweisen, zumindest was die offenschaligen Referenzen angeht.

Schließlich stellte sich die Frage, welche Anforderungen hinsichtlich numerischer Genauigkeit an die Davidson-Diagonalisierung in einer MRSOCI-Rechnung zu stellen sind, wenn mit der Wellenfunktion Eigenschaften ermittelt werden sollen. Im MRSOCI-Zweig des SPOCKCI-Programms wird wie im MRCI-Programm die numerische Präzision anhand eines Konvergenzschwellwerts *vct* festgelegt, welcher die für Konvergenz geforderte maximale Abweichung der Energie zwischen zwei Davidson-Iterationen angibt. Hier wurden verschiedene Werte dieses Parameters erprobt.

### 7.1.3 Testaspekte für Intersystem-Crossing-Raten

Grundsätzlich sind sowohl *Intersystem-Crossings* der Art  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  oder  $S_1 \rightsquigarrow T_n$ , durch die Triplettzustände populiert werden, als auch die Relaxation in den Grundzustand  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  für das molekulare Photoverhalten von Interesse. Die beiden Varianten stellen typischerweise allerdings recht unterschiedliche Anforderungen im Hinblick auf die Quantifizierung ihrer Raten dar. Dafür verantwortlich sind Energiedifferenzen von unterschiedlicher Größe oder sogar Größenordnung zwischen den beteiligten elektronischen Zuständen.

Zwischen  $S_0$  und  $T_1$  ist eine beträchtliche Energielücke von 2 eV oder sogar mehr die Regel. Schon für mittelgroße Systeme mit bis zu 30 Schwingungsfreiheitsgraden ist die Dichte der  $S_0$ -Schwingungsniveaus, die bei einer adiabatischen Energiedifferenz zwischen  $S_0$ - und  $T_1$ -Zustand von etwa 2 eV isoenergetisch mit dem ( $\mathbf{v} = 0$ )-Schwingungsniveau des  $T_1$ -Zustands sind, in harmonischer Näherung von der Größenordnung  $10^8$  cm bis  $10^{11}$  cm.<sup>2</sup> Wenn zur Ermittlung der Ratenkonstante die vollständige Franck-Condon-gewichtete Zustandsdichte in Fermis Goldener Regel Gl. 4.59 oder deren algorithmischer Realisierung Gl. 4.61 herangezogen werden soll, müssen also selbst für Intervallbreiten  $\eta \approx 10^{-2}$  cm<sup>-1</sup> schätzungsweise  $10^6$  bis  $10^9$  Franck-Condon-Faktoren evaluiert werden. Wenn die Endzustände des strahlungslosen Zerfalls aufgrund der großen elektronischen Energiedifferenz hoch schwingungsangeregt sind, wird die Berechnung der Franck-Condon-Integrale mit dem Doktorov-Verfahren wegen des rekursiven Algorithmus sehr aufwendig.

Es wurde daher getestet, inwiefern die vollständige Franck-Condon-gewichtete Zustandsdichte durch eine partielle approximiert werden kann. In dieser sind Schwingungsanregungen lediglich in einige ausgewählte Moden (Anzahl  $n_{ex}$ ) mit den größten Verschiebungsparametern  $|\delta|$ , aber nicht in alle Moden möglich. Im Modell der verschobenen Oszillatoren

---

<sup>2</sup>Entsprechende Werte wurden anhand der Testsysteme Pyranthion und Dithiosuccinimid aus den berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen des  $S_0$ -Zustands nach einer approximativen Formel von Haarhoff [Haa63] berechnet.

tragen überhaupt nur Anregungen in Moden mit  $|\delta| \neq 0$  bei (vgl. Abschnitt 4.6.1). Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die Geometrien von Ausgangs- und Endzustand nur entlang totalsymmetrischer Moden gegeneinander verschoben sein können. Solange nur geringe Duschinsky-Rotationen auftreten, sollte ähnliches in guter Näherung auch mit der Doktorov-Methode (vgl. Abschnitt 4.6.2) der Fall sein. Dann ließe sich über eine approximative Franck-Condon-gewichtete Zustandssumme die Rate auch mit der Doktorov-Methode mit vertretbarem Aufwand berechnen. In Erweiterung dieses Ansatzes könnten diejenigen Moden mit der stärksten Duschinsky-Rotation oder Frequenzänderung aufgenommen werden, was bislang allerdings nicht implementiert ist.

Der Vorteil der Doktorov-Methode gegenüber dem Modell der verschobenen Oszillatoren besteht nicht zuletzt darin, daß sie Frequenzänderungen zwischen den elektronischen Zuständen Rechnung trägt. Die damit einhergehende Berücksichtigung der unterschiedlichen Ausdehnung der Kernwellenfunktionen sollte prinzipiell auch zu genaueren Ratenkonstanten führen. Aufgrund des Versagens der harmonischen Näherung bei hinreichend hohen Energien sind bei *Intersystem-Crossings* der Art  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  allerdings auch mit der Doktorov-Methode erhebliche Fehler zu erwarten, deren Ausmaß aus dem Vergleich der berechneten absoluten Ratenkonstanten mit experimentellen Werten abgelesen werden sollte.

Weiterhin sollte getestet werden, ob und inwiefern die mit Franck-Condon-Integralen aus einem bestimmten Energieintervall berechneten Raten überhaupt numerisch stabil sind oder in Abhängigkeit von der adiabatischen Energiedifferenz  $\Delta E^{ad}$  oder der Intervallbreite  $\eta$  stark und unkontrollierbar schwanken. Ist praktisch überprüfbar, daß die akkumulierten Franck-Condon-Faktoren in einem Intervall nicht völlig unterschiedlich zu denen des Nachbarintervalls sind? Dieses Problem sollte zum einen bei Prozessen der Art  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  akut werden, wenn wie oben erwähnt mit extrem kleinen Energieintervallen operiert werden soll. Zum anderen und sogar extremer tritt es aber bei *Intersystem-Crossings* wie  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  oder  $S_1 \rightsquigarrow T_n$  auf. Hier sind die Paarungen  $S_1$  und  $T_1$  oder auch  $S_1$  und  $T_n$  nicht selten fast-entartet. Im Endzustand kann von einem Quasikontinuum von Schwingungszuständen häufig kaum mehr die Rede sein, das aber Voraussetzung zur Anwendung von Fermis Goldener Regel ist. Im Extremfall nehmen die Prozesse  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  oder  $S_1 \rightsquigarrow T_n$  den Charakter von raschen, resonanten Übergängen zwischen nur zwei vibronischen Niveaus an, für die bei genügend starker Kopplung schließlich jegliche Form von Störungstheorie ihren Sinn verliert. In der Literatur wurde diese Problematik eingehend in einer systemunabhängigen theoretischen Analyse bearbeitet, der eine Klassifikation nach Grenzfällen wie beispielsweise dem statistischen Limit entsprungen ist (vgl. beispielsweise Ref. [MO95, Fon76b]). Das Vorliegen des Grenzfalles wird dort anhand von wenigen molekularen Parametern wie der Niveaudichte festgemacht. Hier wird dagegen pragmatisch gefragt, wie in den Rechnungen die Intervallweite  $\eta$  gewählt werden sollte, um stabile Resultate zu erhalten.

## 7.2 Pyranthion

Nachfolgend werden die elektronischen Zustände des Pyranthions nach irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe  $C_{2v}$  klassifiziert. In Übereinstimmung mit der experimentellen Literatur wird dabei das Koordinatensystem so gewählt, daß die Molekülebene mit der  $yz$ -Ebene zusammenfällt.

### 7.2.1 Stand der experimentellen Forschung

Die Phosphoreszenz des ( $n \rightarrow \pi^*$ )-artigen  $T_1$ -Zustands  $a^3A_2$  von Pyranthion wurde von Taherian und Maki in festen Matrizen von  $n$ -Pentan bei tiefen (77 K) und sehr tiefen (1-20 K) Temperaturen untersucht.[TM83] Aus den schwingungsaufgelösten Messungen bei sehr tiefen Temperaturen von 1 K konnten dabei individuelle Lebensdauern der Sublevels  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$  des untersten Triplettzustands zu  $\tau_x = 2.3$  ms und  $\tau_y = 3.7$  ms bestimmt werden. Wegen einer sehr großen, inversen Nullfeldaufspaltung — je nach Gitterplatz in der Matrix wurden  $D = -28$  cm<sup>-1</sup> oder  $D = -24$  cm<sup>-1</sup> gemessen — ist das Sublevel  $T_{1z}$  bei sehr tiefen Temperaturen nicht populiert. Emission aus  $T_{1z}$  setzt erst bei erhöhten Temperaturen von 10-12 K ein. In Verbindung mit der mittleren Lebensdauer des  $T_1$ -Zustands bei 77 K von  $\bar{\tau} = 85$   $\mu$ s konnte aus den individuellen Tiefsttemperatur-Lebensdauern  $\tau_x$  und  $\tau_y$  die Lebensdauer des dritten  $T_1$ -Sublevels zu  $\tau_z = 21$   $\mu$ s bestimmt werden.<sup>3</sup>  $T_{1z}$  ist also wesentlich kurzlebiger als die anderen beiden Sublevels. Weil für  $T_{1x}$ , anders als für  $T_{1y}$ , bei den Tiefsttemperatur-Messungen der 0-0-Übergang fehlte, wurde geschlossen, daß die Intensität von  $T_{1x}$  hauptsächlich vibronisch induziert ist. Reine Strahlungslebensdauern oder *Intersystem-Crossing*-Raten des  $T_1$ -Zustands lassen sich nicht allein aus den Messungen von Taherian und Maki gewinnen, weil keine Informationen über Quantenausbeuten vorhanden sind.

Komplementär zur Studie von Taherian und Maki wurde von Szymanski, Steer und Maciejewski die Phosphoreszenz des PT bei Raumtemperatur untersucht.[SSM87] Dabei wurden flüssige Lösungen von Pyranthion in Perfluoro-1,3-dimethylcyclohexan (PF-1,3-DMCH) und 3-Methylpentan (3-MP) eingesetzt. Aus der Lebensdauer des  $T_1$ -Zustands bei unterschiedlichen PT-Konzentrationen wurde nach dem Stern-Volmer-Verfahren die  $T_1$ -Lebensdauer bei unendlicher Verdünnung zu  $\tau^0(T_1) = (43 \pm 4)$   $\mu$ s in PF-1,3-DMCH und  $\tau^0(T_1) = (6.5 \pm 0.5)$   $\mu$ s in 3-MP bestimmt. Diese Werte sind frei von bimolekularen Selbstlöschungsprozessen (*Self-Quenching*). Bei Raumtemperatur wurde eine Phosphoreszenzquantenausbeute  $\Phi_P^0(S_2)$  gemessen, welche auf die Anregung in einen als  $S_2$  bezeichneten ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustand bezogen ist. Der  $S_2$ -Zustand ist stark absorbierend mit einem Absorptionsmaximum von 3.78 eV in 3-MP. Die Ausbeute ist mit  $\Phi_P^0(S_2) = 0.33 \pm 0.04$  in PF-1,3-DMCH außerordentlich hoch, in 3-MP mit  $\Phi_P^0(S_2) = 0.034$  hingegen deutlich niedriger. Ihre Kenntnis erlaubt in Verbindung mit abgeschätzten Effizienzen der intramolekularen Relaxationsprozesse  $S_2 \rightsquigarrow S_1$  und  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ , die Zerfallsrate des  $T_1$ -Zustands in Raten strahlender und nichtstrahlender Prozesse aufzuschlüsseln: Im Solvens PF-1,3-DMCH wurden die Zeitkonstante der Phosphoreszenz zu  $\bar{k}_P^{(298\text{ K})} = 1.1 \cdot 10^4$  s<sup>-1</sup> und die des *Intersystem-Crossings*  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  zu  $\bar{k}_{ISC}^{(298\text{ K})} = 1.2 \cdot 10^4$  s<sup>-1</sup> angegeben. In 3-MP lauten die entsprechenden Daten:  $\bar{k}_P^{(298\text{ K})} = 7.1 \cdot 10^3$  s<sup>-1</sup> und  $\bar{k}_{ISC}^{(298\text{ K})} = 14.7 \cdot 10^4$  s<sup>-1</sup>.

Zusätzlich wurden von Ruth *et al.* hochaufgelöste Phosphoreszenzanregungsspektren von Pyranthion im Düsenstrahl veröffentlicht.[ROMB97, RDB02] Für den Theoretiker enthalten sie eine Fülle wertvoller Informationen: Dies sind die Energien von 0-0-Übergängen im Vakuum wie insbesondere  $E_{0-0}(S_0 \rightarrow T_{1z}) = 16844$  cm<sup>-1</sup> (2.09 eV) und die von Schwingungsprogressionen. Letztere erlauben etwa einen Vergleich mit berechneten Schwingungsfrequenzen für den  $T_1$ -Zustand. In diesem Zusammenhang scheint auch das von Somogyi *et al.* veröffentlichte Schwingungsspektrum des Grundzustands erwähnenswert.[SJF<sup>+</sup>89] Eine sorgfältige Analyse der Schwingungsprogressionen kann auch klären, in welchem Ausmaß

<sup>3</sup>Hierzu wurde von den Autoren nicht der übliche Ausdruck für die Hochtemperaturlebensdauer verwendet. Während letzterer gleiche Populationen von 1/3 für alle drei Sublevels  $T_{1x}$ ,  $T_{1y}$  und  $T_{1z}$  voraussetzt, wurde statt dessen eine Boltzmann-Verteilung mit  $p_x = p_y = 1$  und  $p_z = 0.64$  angenommen.

die Phosphoreszenz vibronisch induziert ist. Einige Übergänge im schwingungsaufgelösten Phosphoreszenzanregungsspektrum sind in der Intensität dem 0-0-Übergang vergleichbar und werden Moden der Symmetrie  $B_2$  zugeordnet (beispielsweise  $\bar{\nu}_{26}(b_2) = 386\text{cm}^{-1}$  und  $\bar{\nu}_{26}(b_2) = 664\text{cm}^{-1}$  im  $T_1$ -Zustand). Aussagen über relative Intensitäten der einzelnen  $T_1$ -Sublevels sind allerdings nicht möglich, weil die Sensitivität der Methode von Ruth *et al.* nur für die Detektion des intensivsten emittierenden Sublevels  $T_{1z}$  ausreicht.

## 7.2.2 Das elektronische Spektrum

Für Pyranthion wurden die Geometrien des Grundzustands  $S_0$  und des untersten Triplettzustands  $T_1$  optimiert. Strukturen, welche mit verschiedenen Methoden in  $C_{2v}$ -Symmetrie bestimmt wurden, sind in Tab. 7.1 gezeigt. Der  $T_1$ -Zustand  $a^3A_2$  geht aus der HOMO-LUMO-Anregung hervor ( $9b_2 \rightarrow 5b_1$ , näheres unten und in Abb. 7.2). In den ROHF und UDFT-Rechnungen wurde für den  $T_1$ -Zustand diese Konfiguration optimiert. Frequenzanalysen wiesen die erhaltenen Geometrien durchweg als echte Minima aus. Verglichen mit der BHLYP-Struktur des  $S_0$ -Minimums, weist das  $T_1$ -Minimum laut der UDFT-Rechnung mit dem BHLYP-Funktional als wesentlichsten Unterschied eine Aufweitung der ( $C_0 = S$ )-Bindung um etwa 10 pm auf. Ganz ähnliches resultiert auch aus einer ROHF-Optimierung des  $T_1$ -Zustands.

Tabelle 7.1: *Pyranthion: Optimierte Geometrien des  $S_0$ - und des  $T_1$ -Zustands. (Bindungslängen  $d$  [pm], Winkel  $\angle$  [Grad], TZVP-Basis,  $C_{2v}$ -Symmetrie, Atomnummerierung wie in Abb. 7.1.)*

	$S_0$	$T_1$	$T_1$
	BHLYP	ROHF	UBHLYP
$d(S - C_0)$	165	176	175
$d(C_0 - C_1)$	144	144	142
$d(C_1 - C_2)$	133	133	134
$d(C_2 - O)$	134	136	136
$d(C_1 - H_1)$	107	107	107
$d(C_2 - H_2)$	107	107	107
$\angle(S - C_0 - C_1)$	123	122	122
$\angle(C_1 - C_0 - C_1')$	113	116	116
$\angle(C_0 - C_1 - C_2)$	121	120	120
$\angle(C_1 - C_2 - O)$	123	124	123
$\angle(C_2 - O - C_2')$	118	118	117

Um der Beschreibung des elektronischen Spektrums Anschaulichkeit zu verleihen, sind in Abb. 7.2 einige Valenzorbitale des Pyranthions gezeigt. Das HOMO ( $9b_2$ ) ist ein nahezu reines  $n$ -Orbital des Schwefelatoms. An der  $S_0$ -Geometrie befinden sich darunter in energetisch absteigender Reihenfolge die drei  $\pi$ -Orbitale  $\pi_{H-1}$  ( $4b_1$ ),  $\pi_{H-2}$  ( $1a_2$ ) und  $\pi_{H-3}$  ( $3b_1$ ).

Letzteres ist nicht abgebildet. Statt dessen findet sich in Abb. 7.2 das nahe-entartete Orbital  $\sigma_{H-4}$  ( $15a_1$ ), welches hinsichtlich Spin-Bahn-Kopplung und Phosphoreszenz wichtiger erscheint. An der  $T_1$ -Geometrie ist außerdem die Reihenfolge der beiden Orbitale  $3b_1$  und  $15a_1$  vertauscht. Die beiden niedrigsten virtuellen Orbitale sind die  $\pi^*$ -Orbitale  $\pi_L^*$  ( $5b_1$ , LUMO) und  $\pi_{L+1}^*$  ( $2a_2$ ). Das LUMO ist insbesondere im Bereich der ( $C_0 = S$ )-Bindung antibindend.

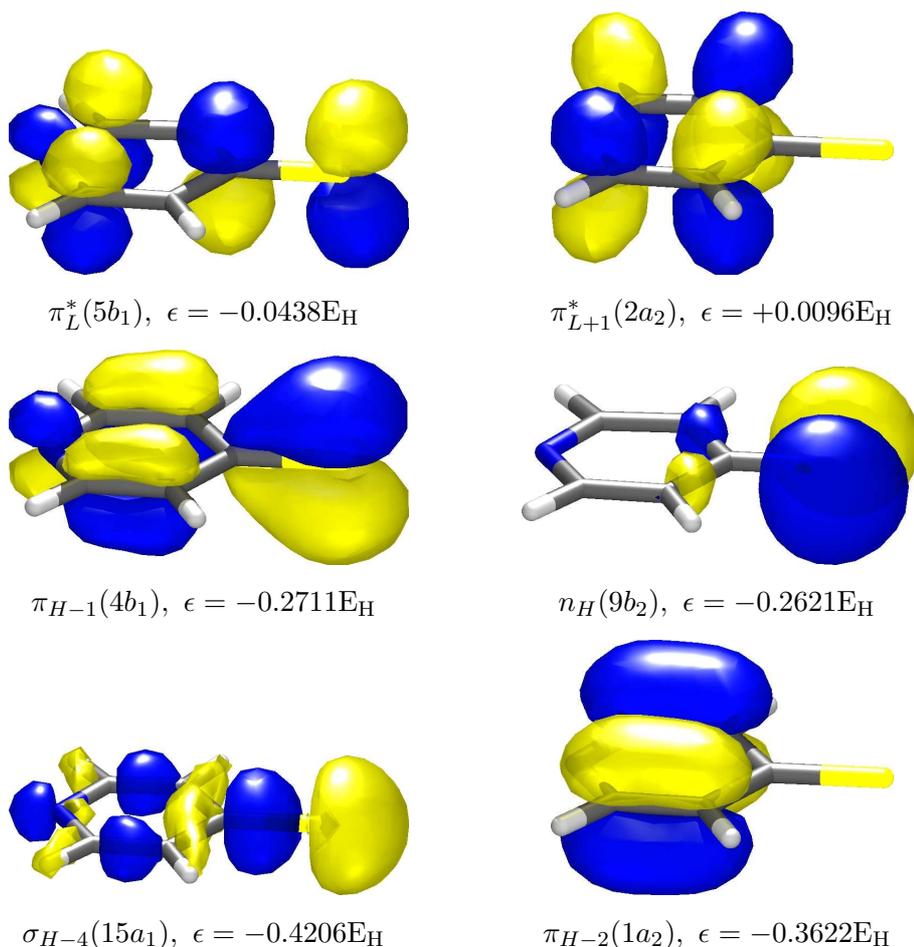


Abbildung 7.2: Die höchsten besetzten  $n$ - und  $\pi$ -artigen Molekülorbitale und die niedrigsten unbesetzten  $\pi^*$ -artigen Molekülorbitale. (BHLYP-Funktional, TZVP-Basis,  $S_0$ -Geometrie, Isoflächenwert 0.050.)

Im berechneten elektronischen Spektrum des Pyranthions aus Tab. 7.2 und 7.3 werden der unterste angeregte Singulettzustand  $S_1$  ( $1^1A_2$ ) und der unterste Triplettzustand  $T_1$  ( $a^3A_2$ ) von der Anregung  $n_H \rightarrow \pi_L^*$  dominiert. Im Singulettspektrum finden sich unterhalb von 5 eV drei weitere Zustände: Von den beiden ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-artigen Zuständen  $2^1A_1$  und  $1^1B_2$  fällt ersterer durch ein erhebliches Dipolübergangsmoment zum Grundzustand bzw. eine große Oszillatorstärke auf. Der Zustand  $1^1B_1$  basiert auf der Anregung  $n_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$ . Der entsprechende spektrale Übergang ist — wie für ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustände erwartet — nur von geringer Intensität. Angestoßen durch die theoretische Vorhersage eines solchen dunkeln Zustands

nahe des stark absorbierenden Zustands  $2^1A_1$ , konnte er von Ruth *et al.* auch experimentell in hochaufgelösten Gasphasenspektren identifiziert werden.[RDB02]<sup>4</sup> Das Triplett-Pendant zum  $2^1A_1$ -Zustand ist der Zustand  $3^3A_1$ . Er ist nahe-entartet mit dem  $T_1$ -Zustand. Das bedingt im Zusammenwirken mit beträchtlicher Spin-Bahn-Kopplung (vgl. 7.3) die große Nullfeldauspaltung (vgl. Abschn. 7.2.1).

Was die Zustände oberhalb von 5 eV betrifft, ist die berechnete energetische Lage nur begrenzt aussagekräftig, weil die TZVP-Basis keine ausreichend diffusen Funktionen für Rydberg-Zustände einschließt. Diese hochenergetischen Zustände können aber durchaus als intermediäre Zustände in der Störungstheorie dienen. Oberhalb von 5 eV finden sich neben ( $n \rightarrow \pi^*$ )- und ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Anregungen auch ( $\sigma \rightarrow \pi^*$ )-Anregungen, welche für einfache Thiocarbonyle in der Literatur erwähnt sind.[HG95] Beispielsweise entsprechen der Anregung  $\sigma_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  die Zustände  $2^1B_1$  und  $2^3B_1$ . Schließlich treten noch ( $n \rightarrow \sigma^*$ )- und ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-artige Zustände auf wie  $3^1B_2$ ,  $3^3B_2$ ,  $4^1B_1$  und  $3^3B_1$ . In die zugehörigen Anregungen ist ein in Abb. 7.2 nicht gezeigtes Orbital involviert, das trotz gewisser diffuser Anteile als  $\sigma_{L+2}^*$  klassifiziert wird. Diese Klassifikation wird durch die Spin-Bahn-Matrixelemente gerechtfertigt, welche in Tab. 7.2 und 7.3 für die genannten Zustände aufgeführt sind und deren Größe weniger auf Rydberg- als auf Valenzanregungen hinweist.

Tabelle 7.2: *Pyranthion: Berechnetes Singulettenspektrum mit Energien  $E$  [eV] an  $S_0$ - und  $T_1$ -Minimum. Dipol-(Übergangs-)Matrixelemente [ $ea_0$ ] und Spin-Bahn-Matrixelemente [ $cm^{-1}$ ] am  $T_1$ -Minimum. (DFT/MRCI, TZVP-Basis)*

$ ^1\Phi\rangle$	Anregung	$E@S_0$	$E@T_1$	$\langle X^1A_1 \mu_i ^1\Phi\rangle@T_1$	$\langle ^1\Phi \mathcal{H}_{SO} a^3A_2\rangle@T_1^\dagger$
$X^1A_1$	—	0.00	0.14	1.5907	$-i \cdot 150.1$
$1^1A_2$	$n_H \rightarrow \pi_L^*$	2.20	2.03	0.0	0.0
$2^1A_1$	$\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$	4.01	3.67	-2.2767	$-i \cdot 118.8$
$1^1B_1$	$n_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$	3.80	3.78	0.0414	$i \cdot 0.6$
$1^1B_2$	$\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$	4.38	4.22	0.1094	-0.1
$2^1A_2$	Doppelanregung	5.70	5.64	0.0	0.0
$2^1B_2$	$\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$	5.71	5.70	-0.9175	-3.7
$3^1A_1$	gemischt	5.91	5.75	0.5713	$-i \cdot 2.3$
$3^1B_2$	$n_H \rightarrow \sigma_{L+2}^*$	6.21	5.92	-0.1458	-28.2
$2^1B_1$	$\sigma_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$	6.49	6.08	0.3946	$-i \cdot 128.6$
$3^1B_1$	Doppelanregung	6.56	6.34	-0.0159	$i \cdot 10.4$
$4^1B_1$	$\pi_{H-1} \rightarrow \sigma_{L+2}^*$	6.66	6.38	0.0297	$i \cdot 29.4$

<sup>†</sup>: Werte abweichend von Ref. [TWMG01].  $\mathcal{H}_{SO}$  wurde dort mit den Programmen MRDCI [BP74, BP85] und BNSOC [HM00] berechnet. Anstelle des DFT/MRCI stand ein *ab initio*-MRCI mit ca. 20000 CSFs.

<sup>4</sup>Weil der dunkle  $1^1B_2$ -Zustand vorher nicht detektiert werden konnte, wurde der ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-artige  $2^1A_1$ -Zustand in der Literatur bis dahin als  $S_2$  geführt.

Tabelle 7.3: *Pyranthion: Triplettpektrum. (weitere Erläuterungen in Tab. 7.2)*

$ ^3\Phi\rangle$	Anregung	$E@S_0$	$E@T_1$	$\langle a^3A_2 \mu_i ^3\Phi\rangle@T_1$	$\langle X^1A_1 \mathcal{H}_{SO} ^3\Phi\rangle@T_1^\dagger$
$a^3A_2$	$n_H \rightarrow \pi_L^*$	2.08	1.94	-0.2243	$-i \cdot 150.1$
$1^3A_1$	$\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$	2.34	2.11	0.0	0.0
$1^3B_2$	$\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$	3.78	3.82	-0.0020	$-i \cdot 0.4$
$1^3B_1$	$n_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$	3.84	3.84	-0.2971	2.7
$2^3A_1$	gemischt	4.97	5.08	0.0	0.0
$2^3B_2$	$\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$	5.14	5.15	-0.0103	$i \cdot 3.6$
$3^3B_2$	$n_H \rightarrow \sigma_{L+2}^*$	5.86	5.40	-0.1646	$i \cdot 134.3$
$2^3A_2$	Doppelanregung	5.70	5.62	0.0254	$-i \cdot 1.7$
$2^3B_1$	$\sigma_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$	6.10	5.70	-0.2493	-89.7
$3^3A_1$	$\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$	5.98	5.91	0.0	0.0
$3^3A_2$	gemischt	6.16	6.13	0.2042	$-i \cdot 17.6$
$3^3B_1$	$\pi_{H-1} \rightarrow \sigma_{L+2}^*$	6.52	6.14	0.0552	117.8

†: vgl. Tab. 7.2

### 7.2.3 Phosphoreszenz I: Methodenvergleich und numerische Tests

Tab. 7.4 enthält auf MRSOCI-Niveau bestimmte Übergangsmomente der Phosphoreszenz von Pyranthion. Mit I bis III beziffert, finden sich dort mehrere Ansätze, welche sich in der Wahl der MRSOCI-Räume und damit der Größe und Zusammensetzung der CSF-Basis unterscheiden. Daneben wurde die numerische Genauigkeit in den MRSOCI-Rechnungen mit dem Konvergenzparameter  $vct$  variiert, worauf zunächst eingegangen wird.

Der *Default* dieses Parameters, mit dem auch die vorausgehenden spinfreien Rechnungen erfolgten, liegt bei  $vct = 5 \cdot 10^{-6} E_H$  ( $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$ ). Dieser Wert erweist sich jedoch als zu grob oder zumindest kritisch: Gerade für das Sublevel  $T_{1z}$  mit dem größten Übergangsmoment ergeben sich Abweichungen von bis zu 30% ( $\approx 5 \cdot 10^{-2}$  a.u.) gegenüber Rechnungen mit höherer Präzision. Mit Schwellwerten  $vct = 5 \cdot 10^{-7} E_H$  und weniger zeigen sich dagegen keine nennenswerten Schwankungen mehr. Gegenüber spinfreien MRCI-Rechnungen sind die Anforderungen an die absolute numerische Genauigkeit der Energie im MRSOCI also leicht gesteigert, wenn mit den MRSOCI-Vektoren Matrixelemente für molekulare Eigenschaften bestimmt werden sollen.

Bei ausreichend niedrigem Konvergenzschwellwert ( $vct \leq 10^{-7} E_H$ ) sind die Differenzen in den Übergangsmomenten zwischen den Ansätzen I - III praktisch vernachlässigbar. Die stärkste relative Abweichung zeigt sich mit  $\approx 4\%$  für das  $T_{1y}$ -Level, während die maximale absolute Abweichung von der Größenordnung  $10^{-4}$  a.u. im Übergangsmoment von  $T_{1z}$  auftritt. Ansatz I ist dabei ausgesprochen minimalistisch: Lediglich  $S_0$  und  $T_1$  wurden im spinfreien MRCI bestimmt. Um den MRSOCI-Raum nicht auf CSFs bestimmter räumlicher Symmetrien einzuschränken, wurde dabei die molekulare Symmetrie nicht ausgenutzt. Eine minimale Rechnung in  $C_{2v}$ -Symmetrie erfordert hingegen mindestens acht  $LS$ -Zustände (je einer pro Raumsymmetrie und Multiplizität) wie Ansatz II, der verglichen mit Ansatz

I eine CSF-Basis von mehr als doppeltem Umfang hat. Wesentlich geänderte Übergangsmomente ergeben sich dadurch aber ebenso wenig wie mit der Basis aus Ansatz III von fast vier Millionen CSFs. Ansatz III kombiniert eine beachtliche Zahl von  $LS$ -Zuständen mit zusätzlicher Selektion von Einfachanregungen, woraus sich komplementär zum Minimalansatz I eine sehr hochdimensionale Basis ergibt. Die *Singles*-Selektion erweitert den MRSOCI-Raum um  $\approx 3.5$  Millionen CSFs, wie ein Vergleich mit Tab. 7.5 erkennen lässt.

Tabelle 7.4: *Pyranthion: Abhängigkeit der Übergangsmomente  $\mu = |\mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta})| [ea_0]$  mit  $\zeta = x, y, z$  vom Konvergenzkriterium  $vct [E_H]$  in der Davidson-Diagonalisierung. (TZVP-Basis, DFT/MRCI,  $T_1$ -Geometrie, jeweils 4 MRSOCI-Wurzeln gerechnet.)*

Ansatz I: $C_{1\text{-Symmetrie}}$ , 2 $LS$ -Zustände, 26371 CSF <sup>†</sup>					
	$vct =$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$
Level		$\mu$	$\mu$	$\mu$	$\mu$
$T_{1x}$		$2.53 \cdot 10^{-3}$	$2.39 \cdot 10^{-3}$	$2.39 \cdot 10^{-3}$	$2.38 \cdot 10^{-3}$
$T_{1y}$		$1.07 \cdot 10^{-3}$	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$1.08 \cdot 10^{-3}$	$1.08 \cdot 10^{-3}$
$T_{1z}$		$3.81 \cdot 10^{-2}$	$3.84 \cdot 10^{-2}$	$3.84 \cdot 10^{-2}$	$3.84 \cdot 10^{-2}$
Ansatz II: $C_{2v\text{-Symmetrie}}$ , 8 $LS$ -Zustände, 68110 CSF <sup>†</sup>					
	$vct =$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$
Level		$\mu$	$\mu$	$\mu$	$\mu$
$T_{1x}$		$2.31 \cdot 10^{-3}$	$2.41 \cdot 10^{-3}$	$2.42 \cdot 10^{-3}$	$2.42 \cdot 10^{-3}$
$T_{1y}$		$1.05 \cdot 10^{-3}$	$1.07 \cdot 10^{-3}$	$1.07 \cdot 10^{-3}$	$1.07 \cdot 10^{-3}$
$T_{1z}$		$3.30 \cdot 10^{-2}$	$3.83 \cdot 10^{-2}$	$3.87 \cdot 10^{-2}$	$3.86 \cdot 10^{-2}$
Ansatz III: $C_{2v\text{-Symmetrie}}$ , 48 $LS$ -Zustände, 3730589 CSF <sup>†‡</sup>					
	$vct =$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$
Level		$\mu$	$\mu$	$\mu$	$\mu$
$T_{1x}$		$2.44 \cdot 10^{-3}$	$2.44 \cdot 10^{-3}$	$2.46 \cdot 10^{-3}$	$2.47 \cdot 10^{-3}$
$T_{1y}$		$1.05 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-3}$
$T_{1z}$		$3.85 \cdot 10^{-2}$	$3.85 \cdot 10^{-2}$	$3.84 \cdot 10^{-2}$	$3.83 \cdot 10^{-2}$

<sup>†</sup> : Anzahl CSF im MRSOCI unter Zählung aller  $M_S$ -Komponenten

<sup>‡</sup> : zusätzliche Selektion aller Einfachanregungen (in den intern und externen Orbitalraum) zu Referenzen

Wahrscheinlich beruht das Ausbleiben nennenswerter Änderungen zwischen I und III auf der Konfigurationsselektion im DFT/MRCI, die nach der Energiedifferenz-Methode arbeitet: Konfigurationen werden selektiert, solange ihre Energie unterhalb einer gewissen Grenze liegt. Einfachanregungen, welche potentiell wichtig im Hinblick auf das Übergangsmoment sind, sind so bis zu dieser Grenze ohnehin eingeschlossen. Konfigurationen ober-

halb der Grenze werden nur wichtig, wenn deren sehr starke Spin-Bahn-Kopplung den großen Energienenner zu den Referenzraumwurzeln kompensieren kann. Das ist hier offenbar nicht der Fall. Für Schwerelementverbindungen könnte es aber durchaus akut werden, so daß eine zusätzliche Selektion von Einfachanregungen entscheidend wäre.

Tab. 7.5 zeigt wiederum berechnete Übergangsdipolmomente und Lebensdauern der Phosphoreszenz des Pyranthions. Dort sind für unterschiedliche Anzahlen von  $LS$ -Zuständen — und daher auch CSFs (vgl. Abschnitt 7.1.2) — die QDPT- und MRSOCI-Werte einander gegenübergestellt. Wieder sind die MRSOCI-Werte bemerkenswert konstant. Wie schon in Tab. 7.4, ist Konvergenz im Bezug auf die Dimension des MRSOCI-Raums schon in der kleinsten Rechnung erreicht. Die QDPT-Werte streuen dagegen insgesamt erheblich weiter. Auf QDPT-Niveau mit nur acht  $LS$ -Zuständen berechnet, sind die Lebensdauern der Sublevels  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$  um mehrere Zehnerpotenzen, die des  $T_{1z}$ -Sublevels etwa um den Faktor 4 grösser als in den anderen Rechnungen. Mit 24 und 48  $LS$ -Zuständen gibt das QDPT-Verfahren immerhin eine  $T_{1z}$ -Strahlungslebensdauer von  $\approx 0.1$  ms, die mit den MRSOCI-Werten übereinstimmt und als konvergiert betrachtet werden kann. Ähnliche Konstanz zeigt auch das Hochtemperaturmittel  $\bar{\tau}_P$ , weil das  $T_{1z}$ -Sublevel infolge seiner verglichen mit  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$  weitaus kürzeren Lebensdauer  $\bar{\tau}_P$  dominiert.

Für die anderen beiden Sublevels weichen die QDPT-Lebensdauern aber auch in einer Basis von 48  $LS$ -Zuständen noch um den Faktor zwei von den MRSOCI-Werten ab. In einer Basis von 48  $LS$ -Zuständen sind die QDPT-Lebensdauern der Sublevels  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$  in diesem Sinn sogar schlechter als in einer Basis von 24  $LS$ -Zuständen. Gerade im Fall dieser beiden langlebigen Niveaus ist die QDPT-Lebensdauer demnach relativ schlecht konvergent. Interessant ist auch ein Vergleich der Feinstrukturaufspaltung: Noch in der größten QDPT-Rechnung differiert die energetische Reihenfolge der Sublevels  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$  von derjenigen, welche durchgängig vom MRSOCI-Verfahren vorhergesagt wird.

Die rasche Konvergenz der QDPT-Werte im Falle des  $T_{1z}$ -Sublevels kann dadurch begründet werden, daß unter den individuellen Beiträgen zum Übergangsmoment in Tab. 7.2 und 7.3 die folgenden zwei Terme stark dominieren: (1) Die direkte Kopplung zwischen  $T_1$  und  $S_0$  (in Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie ist das der Störkoeffizient  $\langle S_0 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1z} \rangle / (E(T_1) - E(S_0)) \approx 0.01$ , multipliziert mit der Dipolmomentdifferenz  $\Delta\mu = 1.81$  ea<sub>0</sub>). (2) Intermediäre Kopplung über den als  $S_2$  bezeichneten  $2^1A_1$ -Zustand mit dem spinerlaubten Übergang  $S_0 \rightarrow S_2$  als Intensitätsquelle (Störkoeffizient  $\langle S_2 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1z} \rangle / (E(T_1) - E(S_2)) \approx 0.008$ , multipliziert mit dem großen Übergangsmoment  $\langle S_0 | \mu | S_2 \rangle = -2.28$  ea<sub>0</sub>). In einer Basis von nur acht  $LS$ -Zuständen wird nur der erste Term und somit etwa das halbe Übergangsmoment in der QDPT-Methode erfaßt, während mit nur einem weiteren  $A_1$ -Singulettzustand in der Basis bereits praktisch das gesamte Übergangsmoment von  $\approx 0.038$  a.u. reproduzierbar ist.

Für die Emission aus den beiden anderen Sublevels  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$  sind Kopplungen zu niederenergetischen Zuständen weniger ausschlaggebend. Der prominenteste Beitrag für das Übergangsmoment  $\mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1x})$  stammt vom Singulettzustand  $2^1B_1$  (Störkoeffizient  $\langle 2^1B_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1x} \rangle / (E(T_1) - E(2^1B_1)) \approx 0.004$ , multipliziert mit dem Übergangsmoment  $\langle S_0 | \mu | 2^1B_1 \rangle = 0.39$  ea<sub>0</sub>). Mit  $\approx 0.0015$  a.u. macht die ( $\sigma \rightarrow \pi^*$ )-Anregung  $2^1B_1$  betragsmässig aber nur etwa die Hälfte des gesamten Übergangsmoments  $\mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1x})$  aus. Für den Prozess  $\mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1y})$  kommen Singulettts der Symmetrie  $B_2$  als Intensitätsquellen in Frage. Die ( $n \rightarrow \sigma^*$ )-artigen Anregungen  $3^1B_2$  und  $5^1B_2$  weisen mittelgroße Spin-Bahn-Matrixelemente  $\langle 3^1B_2 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1y} \rangle = -28.2$  cm<sup>-1</sup> und  $\langle 5^1B_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1y} \rangle = 25.7$  cm<sup>-1</sup> auf. Weil beide Zustände mit unterschiedlicher Phase, aber gleichgerichtetem Übergangsmoment eingehen, heben sie sich in ihrer Wirkung teilweise auf. Ohnehin beläuft sich der Beitrag des

$3^1B_2$ -Zustands von  $\approx 1.3 \cdot 10^{-4}$  a.u. nur auf  $\approx 10\%$  des gesamten Übergangsmoments  $\mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1y})$ .

Tabelle 7.5: *Phosphoreszenz von Pyranthion: Vertikale Anregungsenergien  $\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1,\zeta}}$  [ $cm^{-1}$ ], Übergangsdipolmomente  $|\mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1,\zeta})|$  [ $ea_0$ ] und Strahlungslebensdauern  $\tau_{p,\zeta}$  [ $ms$ ] der drei Sublevels  $T_{1,\zeta}$  ( $\zeta = x, y, z$ ) des  $T_1$ -Zustands. (TZVP-Basis, DFT/MRCI,  $T_1$ -Geometrie,  $C_{2v}$ -Symmetrie, Konvergenzkriterium  $vct = 5 \cdot 10^{-9} E_H$  für Diagonalisierung im MRSOCI.)*

Ansatz I: 8 $LS$ -Zustände, 68110 CSF <sup>†</sup>						
QDPT			MRSOCI			
	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1,\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1,\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1,\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1,\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$
$T_{1x}$	14652.31	$1.69 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^8$	14653.53	$2.42 \cdot 10^{-3}$	27
$T_{1y}$	14652.31	$2.81 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^5$	14653.54	$1.07 \cdot 10^{-3}$	137
$T_{1z}$	14674.93	$1.89 \cdot 10^{-2}$	0.437	14674.85	$3.86 \cdot 10^{-2}$	0.105
Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_P = 1.311$			Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_P = 0.313$			
Ansatz II: 24 $LS$ -Zustände, 138727 CSF <sup>†</sup>						
QDPT			MRSOCI			
	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1,\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1,\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1,\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1,\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$
$T_{1x}$	14581.47	$1.83 \cdot 10^{-3}$	47	14582.29	$2.45 \cdot 10^{-3}$	27
$T_{1y}$	14581.39	$8.42 \cdot 10^{-4}$	225	14582.31	$1.09 \cdot 10^{-3}$	134
$T_{1z}$	14601.85	$3.79 \cdot 10^{-2}$	0.110	14602.53	$3.83 \cdot 10^{-2}$	0.108
Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_P = 0.329$			Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_P = 0.322$			
Ansatz III: 48 $LS$ -Zustände, 235472 CSF <sup>†</sup>						
QDPT			MRSOCI			
	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1,\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1,\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1,\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1,\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$
$T_{1x}$	14489.20	$1.63 \cdot 10^{-3}$	61	14490.03	$2.44 \cdot 10^{-3}$	27
$T_{1y}$	14489.13	$7.32 \cdot 10^{-4}$	302	14490.04	$1.08 \cdot 10^{-3}$	140
$T_{1z}$	14508.78	$3.81 \cdot 10^{-2}$	0.111	14509.47	$3.83 \cdot 10^{-2}$	0.110
Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_P = 0.332$			Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_P = 0.328$			

<sup>†</sup> : Anzahl CSF im MRSOCI unter Zählung aller  $M_S$ -Komponenten

Es ist plausibel, daß mit der QDPT-Methode die Lebensdauern der Sublevels  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$  gerade deshalb schlecht konvergieren, weil niederenergetische Zustände keinen dominieren-

den Anteil am Übergangsmoment haben. Etwas anders ausgedrückt bedeutet das: In der Praxis kann das MRSOCI auch in Fällen schwacher Spin-Bahn-Kopplung und sehr kleiner Übergangsmomente dem QDPT überlegen sein, obwohl theoretisch gerade dann die Voraussetzungen für die Störungstheorie erfüllt sind. Die Überlegenheit des MRSOCI rührt von der CSF-Basis her. Sie kann augenscheinlich ohne größere Probleme so umfangreich gewählt werden, daß für spinabhängige Eigenschaften konvergierte Resultate erzielt werden. Die *LS*-Basen sind den CSF-Basen zwar rein theoretisch äquivalent, in praktischen QDPT-Rechnungen werden sie aber stark trunziert.

### 7.2.4 Phosphoreszenz II: Vergleich mit dem Experiment

Nach Gl. 3.27 geht in die Phosphoreszenzrate das Übergangsmoment  $|\mu_{el}(\mathbf{S}_0 \leftarrow \mathbf{T}_{1\zeta})|$  quadratisch ein, die Anregungsenergie  $\Delta E_{\mathbf{S}_0 \rightarrow \mathbf{T}_{1\zeta}}$  sogar zur dritten Potenz. Beide Größen sind im allgemeinen mit einem gewissen Fehler behaftet: Schon den spinreinen Übergangsmomenten wird ein relativer Fehler von etwa 30% zugeordnet.[TWMG01] Die Standardabweichung der DFT/MRCI-Energien in einem Testsatz beträgt weniger als 0.2 eV.[GW99] Beim Pyranthion liegt die adiabatische Anregungsenergie des  $T_1$ -Zustands mit  $15646 \text{ cm}^{-1}$  etwa  $1200 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb von dessen experimenteller 0-0-Energie von  $16844 \text{ cm}^{-1}$ . Korrigiert man die Energien  $\Delta E_{\mathbf{S}_0 \rightarrow \mathbf{T}_{1\zeta}}$  in Tab. 7.5 um diese  $1200 \text{ cm}^{-1}$  nach oben, so steigern sich die Lumineszenzraten etwa um den Faktor 1.25 und die Lebensdauern reduzieren sich entsprechend um den inversen Faktor von etwa 0.80. Die Phosphoreszenzlebensdauer stellt insofern eine sehr sensible Größe dar, und Fehlerfortpflanzung in den theoretischen Daten ist ein gewisses Problem.

Von diesem Standpunkt aus sind die MRSOCI-Werte von  $\approx 0.3 \text{ ms}$  für das Hochtemperaturmittel  $\bar{\tau}_P$  der Phosphoreszenzlebensdauer in sehr guter Übereinstimmung mit der experimentellen  $T_1$ -Strahlungslebensdauer  $\bar{\tau}_P^{(298 \text{ K})}$  bei Raumtemperatur, welche je nach Solvens  $0.090 \text{ ms}$  bis  $0.141 \text{ ms}$  beträgt (vgl. Abschnitt 7.2.1). Auch die theoretischen Werte des Parameters  $D$  der Nullfeldaufspaltung von  $-19.4$  bis  $-21.3 \text{ cm}^{-1}$  fallen relativ gut zumindest mit dem einen experimentellen Wert von  $-24 \text{ cm}^{-1}$  zusammen. Obwohl aus dem Experiment genaue Informationen über die individuellen Strahlungslebensdauern der Sublevels  $T_{1x}$ ,  $T_{1y}$  und  $T_{1z}$  nicht vorliegen, kann man für  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$  aus den Tiefsttemperatur-Lebensdauern  $\tau_x = 2.3 \text{ ms}$  und  $\tau_y = 3.7 \text{ ms}$  doch Strahlungslebensdauern von mindestens einigen Millisekunden folgern. Theorie und Experiment stimmen damit in dem Bild überein, daß die Phosphoreszenz bei Raumtemperatur wesentlich von  $T_{1z}$  herrührt.

Wenn allerdings die Sublevels  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$  bei tiefen Temperaturen hauptsächlich strahlend zerfallen, wären die berechneten Lebensdauern  $\tau_{P,x}$  und  $\tau_{P,y}$  ein bis zwei Größenordnungen zu hoch. In Abwesenheit vibronischer Spin-Bahn-Kopplung ergäbe sich wegen  $\langle S_0 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1x} \rangle = \langle S_0 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1y} \rangle = 0$  sogar, daß  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$  (mit Ausnahme des indirekten, thermisch initiierten ISC über  $T_{1z}$ ) rein strahlend zerfallen. Vibronische Spin-Bahn-Kopplung könnte im Fall dieser langlebigeren Sublevels aber sowohl für die Lumineszenz als auch den strahlungslosen Zerfall eine wichtige Rolle spielen. Ähnlich könnte eine vibronische Verstärkung des Übergangsmoments  $\mathbf{S}_0 \leftarrow \mathbf{T}_{1z}$  begründen, warum auch das theoretische Hochtemperaturmittel  $\bar{\tau}_P$  der Phosphoreszenzlebensdauer um einen größeren Faktor oberhalb des experimentellen Werts  $\bar{\tau}_P^{(298 \text{ K})}$  liegt, als der erwähnte Fehler in der Anregungsenergie erklären kann. Die experimentelle Evidenz für solche vibronischen Effekte wurde bereits in Abschnitt 7.2.1 diskutiert.

### 7.2.5 Intersystem-Crossing $T_1 \rightsquigarrow S_0$

Tab. 7.6 gibt summarisch einige Testansätze wieder, in denen die Zeitkonstante des *Intersystem-Crossings*  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  für Pyranthion berechnet wurde. Das elektronische Kopplungsmatrixelement wurde dabei stets entsprechend Tab. 7.3 zu  $\langle S_0 | \mathcal{H}_{SO} | T_1 \rangle = -i \cdot 150.1 \text{ cm}^{-1}$  angesetzt. Als Geometrien des  $S_0$ - und des  $T_1$ -Zustands wurden die auf (U)DFT-Niveau mit dem BHLYP-Funktional optimierten Strukturen aus Tab. 7.1 eingesetzt. In den Ansätzen 1 bis 6 mit dem einfachen Modell der verschobenen Oszillatoren (FC=A), für die nur ein einziger Satz Normalmoden benötigt wird, werden diejenigen des  $S_0$ -Zustands verwendet, während für die Ansätze 7 bis 12 mit dem Doktorov-Verfahren (FC=B) eine Schwingungsanalyse sowohl für den Ausgangszustand  $T_1$  als auch den Endzustand  $S_0$  benötigt wird.

Tabelle 7.6: *Pyranthion: Berechnete Ratenkonstanten  $k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$ . (Franck-Condon-Faktoren mit FC=A nach dem einfachen Modell verschobener Oszillatoren, mit FC=B nach dem Doktorov-Verfahren für Duschinsky-Effekte, weitere Erläuterungen im Text.)*

Ansatz	FC	$\Delta E^{ad}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\eta$ [cm <sup>-1</sup> ]	$n_{ex}$	$n_\eta$	$\overline{\langle \mathbf{v}'   \mathbf{0} \rangle^2}$	$k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$ [ms <sup>-1</sup> ]
1	A	15646.1	50	4	166	$2.9 \cdot 10^{-15}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$
2	A	15646.1	50	6	2203	$7.6 \cdot 10^{-14}$	$4.5 \cdot 10^1$
3	A	15646.1	50	8	17006	$2.9 \cdot 10^{-14}$	$1.3 \cdot 10^2$
4	A	15646.1	50	10	29837	$2.1 \cdot 10^{-14}$	$1.7 \cdot 10^2$
5	A	15646.1	50	12	163862	$3.8 \cdot 10^{-15}$	$1.7 \cdot 10^2$
6	A	14935.3	50	10	22322	$9.7 \cdot 10^{-14}$	$5.8 \cdot 10^2$
7	B	15646.1	50	4	147	$6.2 \cdot 10^{-12}$	$2.4 \cdot 10^2$
8	B	15646.1	50	6	1818	$1.6 \cdot 10^{-11}$	$7.6 \cdot 10^3$
9	B	15646.1	50	8	13130	$4.2 \cdot 10^{-12}$	$1.5 \cdot 10^4$
10	B	15646.1	50	10	22325	$2.8 \cdot 10^{-12}$	$1.6 \cdot 10^4$
11	B	15646.1	50	12	116842	$5.3 \cdot 10^{-13}$	$1.6 \cdot 10^4$
12	B	15646.1	50	14	391752	$1.9 \cdot 10^{-13}$	$2.0 \cdot 10^4$

Zunächst augenfällig ist der allein durch den Algorithmus für die Franck-Condon-Faktoren bedingte Unterschied: Annähernd zwei Zehnerpotenzen in den Ratenkonstanten  $k_{isc}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$  trennen Ansätze, welche wie beispielsweise 4 und 10 ansonsten mit den gleichen Einstellungen ausgeführt wurden. Im Modell der verschobenen Oszillatoren wird im Vergleich zur Doktorov-Methode zwar eine leicht gesteigerte Zahl  $n_\eta$  von Levels im Endzustand gefunden. Deren durchschnittlicher Franck-Condon-Faktor  $\overline{\langle \mathbf{v}' | \mathbf{0} \rangle^2}$  ist aber um mehr als zwei Größenordnungen niedriger, was die erwähnte Diskrepanz in den Ratenkonstanten mit sich bringt.

Der Einfluß von Frequenzänderungen und Duschinsky-Rotationen auf den Übergang  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  ist also immens, wobei der erste Faktor der bedeutendere sein dürfte: Angeregte Zustände wie der  $T_1$ -Zustand weisen im allgemeinen niedrigere Schwingungsfrequenzen als

der  $S_0$ -Zustand auf und haben damit auch ausgedehntere Schwingungswellenfunktionen. Die größere Ausdehnung kann bei Moden mit großem Verschiebungsparameter  $|\delta|$  zu verbessertem Überlapp mit hochangeregten Schwingungsniveaus im  $S_0$ -Zustand führen. Das wird im Modell der verschobenen Oszillatoren völlig vernachlässigt.

Als Nebeneffekt kommt noch hinzu, daß im Modell der verschobenen Oszillatoren gleiche Nullpunktsschwingungsenergien von  $T_1$  und  $S_0$  angenommen werden. So resultiert selbst bei identischer adiabatischer Energiedifferenz  $\Delta E^{ad}$  relativ zum Doktorov-Algorithmus eine überhöhte 0-0-Energie für den ( $S_0 \leftarrow T_1$ )-Übergang. Diese führt nach dem *Energy-Gap-Law* zu einer zusätzlichen Erniedrigung der Rate, weil zwar die Niveaudichte erreichbarer Schwingungszustände mit der Schwingungsenergie zunimmt, aber die zugehörigen Franck-Condon-Faktoren absinken. Um den Effekt zu quantifizieren, wurde in Ansatz 6 der Wert von  $\Delta E^{ad}$  künstlich um die Differenz der Nullpunktsschwingungsenergien von  $711 \text{ cm}^{-1}$  erniedrigt. Dadurch ergibt sich eine Anzahl gefundener Levels  $n_\eta$ , welche praktisch identisch mit der von Ansatz 10 ist. Die Rate  $k_{isc}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$  steigt dadurch zwar im Vergleich zu Ansatz 4 um einen Faktor von mehr als 3, bleibt aber noch wesentlich unter dem Wert von Ansatz 10. Der Unterschied der Zeitkonstanten ist also wesentlich den Franck-Condon-Faktoren zuzuschreiben.

Mit den experimentellen Raten  $\bar{k}_{ISC}^{(298 \text{ K})} = 12 \text{ ms}^{-1}$  (in PF-1,3-DMCH) und  $\bar{k}_{ISC}^{(298 \text{ K})} = 147 \text{ ms}^{-1}$  (in 3-MP) stimmt nun aber der Wert des Modells der verschobenen Oszillatoren  $k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0) = 1.7 \cdot 10^2 \text{ ms}^{-1}$  recht gut überein.<sup>5</sup> Das Doktorov-Verfahren überschätzt mit  $k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0) \geq 2.0 \cdot 10^4 \text{ ms}^{-1}$  die Rate dagegen um mindestens zwei Größenordnungen.

Es liegt nahe, als Ursache das Versagen der harmonischen Näherung zu vermuten. Dann ergäbe sich die relativ gute Übereinstimmung des Modells der verschobenen Oszillatoren mit dem Experiment aus einer Fehlerkompensation: Indem Frequenzänderungen in diesem Modell vernachlässigt werden, wird die Rate zwar unterschätzt, was aber durch die Defizite der harmonischen Näherung in etwa ausgeglichen wird. Wenn anhand von Potentialkurven ein Überschießen der harmonischen Näherung auch relativ leicht anschaulich erklärt werden kann, so ist doch Vorsicht geboten, was eine Verallgemeinerung hinsichtlich der Fehlerkompensation betrifft. Diese stellt sich bei anderen Systemen keineswegs ein, wie das Beispiel des Dithiosuccinimids in Abschnitt 7.3.4 demonstriert.

Neben der harmonischen Näherung verbirgt sich in den Geometrien eine weitere ernstzunehmende Fehlerquelle. Die Franck-Condon-Faktoren hängen nämlich über die Verschiebungsparameter in exponentieller Weise von den Geometrien ab. Systematisch wurde dieser Effekt aber nicht getestet. Das gilt auch für die Auswirkungen, die das Überschätzen der harmonischen Schwingungsfrequenzen mit dem BHLYP-Funktional auf die Franck-Condon-gewichtete Zustandsdichte hat.

Mit den Ansatzreihen 1 - 5 und 7 - 12 wurde der Einfluß der Zahl der aktiven Moden  $n_{ex}$  untersucht, wobei die aktiven Moden nach der Größe des Verschiebungsparameters  $\delta$  ausgewählt wurden. Dem Wert  $n_{ex} = 10$  kommt eine gewisse herausragende Bedeutung zu, weil lediglich die zehn  $A_1$ -symmetrischen Schwingungen überhaupt von Null verschiedene  $|\delta|$ -Parameter aufweisen.<sup>6</sup> Eine Charakterisierung der 10 totalsymmetrischen Moden mit-

<sup>5</sup>Bei dem Vergleich muß streng genommen in Rechnung gestellt werden, daß die Raten in Tab. 7.6 sich auf den Übergang  $T_{1z} \rightsquigarrow S_0$  bei 0 K beziehen. Ähnlich zum Hochttemperaturmittel der Phosphoreszenz stellt die Rate  $\bar{k}_{ISC}^{(298 \text{ K})}$  hingegen eine Mittelung über alle drei Triplettsublevels dar. Dabei ist aber gleichzeitig auch über die Schwingungsniveaus zu mitteln, woraus sich in der Regel ein Anstieg der ISC-Raten mit der Temperatur ergibt.

<sup>6</sup>Bei der gewählten Orientierung des Koordinatensystems mit der Molekülebene als  $yz$ -Ebene entfallen

samt der zugehörigen  $|\delta|$ -Parameter findet sich in Tab. 7.7. Wie bereits die Geometriedaten in Tab. 7.1 nahelegen, enthalten die vier Moden mit den größten  $|\delta|$ -Werten (Moden 5, 8, 16 und 17) nennenswerte Amplituden der (C = S)-Streckschwingung. Als weitere wichtige Freiheitsgrade folgen Deformationen des Pyranrings und (C – H)-Biegeschwingungen. Vergleichsweise abgeschlagen sind dagegen (C – H)-Streckschwingungen, deren Verschiebungsparameter kaum 3% des maximalen Werts von 0.922 für Mode 5 ausmachen.

Tabelle 7.7: *Pyranthion: Totalsymmetrische Akzeptormoden des  $S_0$ -Zustands für das ISC  $T_1 \rightsquigarrow S_0$ . (unskalierte, mit BHLYP berechnete Schwingungsfrequenzen  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Verschiebung  $|\delta|$  in natürlichen, dimensionslosen Oszillatorkoordinaten.)*

Mode	$\bar{\nu}$	Typ <sup>†</sup>	$ \delta $
5 (1a <sub>1</sub> )	444	<i>pyr def, C=S str, C-H bend</i>	0.922
8 (2a <sub>1</sub> )	758	<i>C=S str, pyr def, C-H bend</i>	0.741
11 (3a <sub>1</sub> )	981	<i>pyr def, C-O str</i>	0.358
14 (4a <sub>1</sub> )	1081	<i>C-H bend, pyr def</i>	0.582
16 (5a <sub>1</sub> )	1224	<i>C=S str, C-H bend, pyr def</i>	0.844
17 (6a <sub>1</sub> )	1298	<i>C-H bend, pyr def, C=S str</i>	0.759
21 (7a <sub>1</sub> )	1521	<i>C-H bend, pyr def</i>	0.606
23 (8a <sub>1</sub> )	1755	<i>C-C str, C-H bend</i>	0.238
25 (9a <sub>1</sub> )	3316	<i>C-H str</i>	0.033
27 (10a <sub>1</sub> )	3339	<i>C-H str</i>	0.023

<sup>†</sup> Abkürzungen: *str* Streckschwingung, *bend* Knick- oder Biegeschwingung, *def* Deformationsschwingung, *pyr* Pyranring.

10 Normalmoden auf die irreduzible Darstellung  $A_1$ , 3 auf  $A_2$ , 5 auf  $B_1$  und 9 auf  $B_2$ .

Welchen Effekt die Beschränkung der Zahl der aktiven Moden über den Parameter  $n_{ex}$  auf die berechnete Rate  $k_{isc}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$  ausübt, zeigt anschaulich Abb. 7.3 anhand der akkumulierten Franck-Condon-Faktoren. Die mittlere Steigung der Funktionen  $f_{FC}(E)$  ist direkt proportional zur jeweils berechneten Ratenkonstanten, die in Tab. 7.6 abgelesen werden kann.

Im Modell der verschobenen Oszillatoren sind mit  $n_{ex} = 10$  alle koppelnden Niveaus im Endzustand erfasst. Mit anderen Worten: Die Hinzunahme weiterer Moden wirkt sich auf  $f_{FC}(E)$  nicht mehr aus; die 10 totalsymmetrischen Moden geben innerhalb des Modells die vollständige Rate  $k_{isc}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$ . Mit acht Moden, also ohne die C – H-Streckschwingungen ergibt sich eine nur leicht abgeflachte Akkumulationsfunktion. Eine weitere Reduktion auf sechs oder gar vier Moden geht aber an die Substanz.

Relativ gesehen ergeben die Funktionen  $f_{FC}(E)$  für vier bis zehn Moden mit der Doktorov-Methode ein ziemlich ähnliches Bild. Zehn Moden geben hier allerdings noch nicht das vollständige Resultat. Mit zwölf Moden folgte zwar praktisch das gleiche Resultat; aber die Hinzunahme zweier weiterer Moden brachte dann doch eine merkbliche Steigerung ein. Hier wird kenntlich, daß im Bezug auf Frequenzänderungen und Duschinsky-Rotationen keine Selektion stattfand. Wenn demzufolge auch nicht ausgeschlossen ist, daß gewisse nennenswert koppelnde Moden vernachlässigt wurden, dürfte die Größenordnung der berechneten Ratenkonstante davon doch nicht tangiert werden. Die Kriterien Frequenzänderung und Duschinsky-Rotation zusätzlich in der Auswahl der Moden zu berücksichtigen, scheint nichtsdestotrotz sinnvoll.

Die Modenselektion nach dem Verschiebungsparameter  $|\delta|$  erweist sich damit also im wesentlichen als praxistauglich und auch ausbaufähig. Etwas erstaunlich und auch nicht unbedingt von Vorteil ist aber folgender Umstand: Zumindest für das Beispiel  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  in Pyranthion liegen die Kurven  $f_{FC}(E)$  der akkumulierten Franck-Condon-Faktoren nicht in dem Sinne einer konvergenten Funktionenfolge mit zunehmender Modenzahl  $n_{ex}$  zunehmend eng beieinander. Zwischen Kurven aufeinanderfolgender  $n_{ex}$ -Werte wird mit wachsendem  $n_{ex}$  der Abstand nicht punktweise kleiner. Im Modell der verschobenen Oszillatoren ändert sich beispielsweise die Rate beim Übergang von  $n_{ex} = 6$  auf  $n_{ex} = 8$  am stärksten. Auch der Effekt der (C – H)-Moden auf die Rate ist mit  $\approx 24\%$  des vollständigen Werts von  $1.7 \cdot 10^2 \text{ ms}^{-1}$  im Vergleich zu deren Anteil am  $\delta$ -Vektor überproportional. Darauf wird am Beispiel des Dithiosuccinimids in Abschnitt 7.3.4 näher eingegangen, das ein ähnliches Phänomen in noch extremerer Ausprägung zeigt.

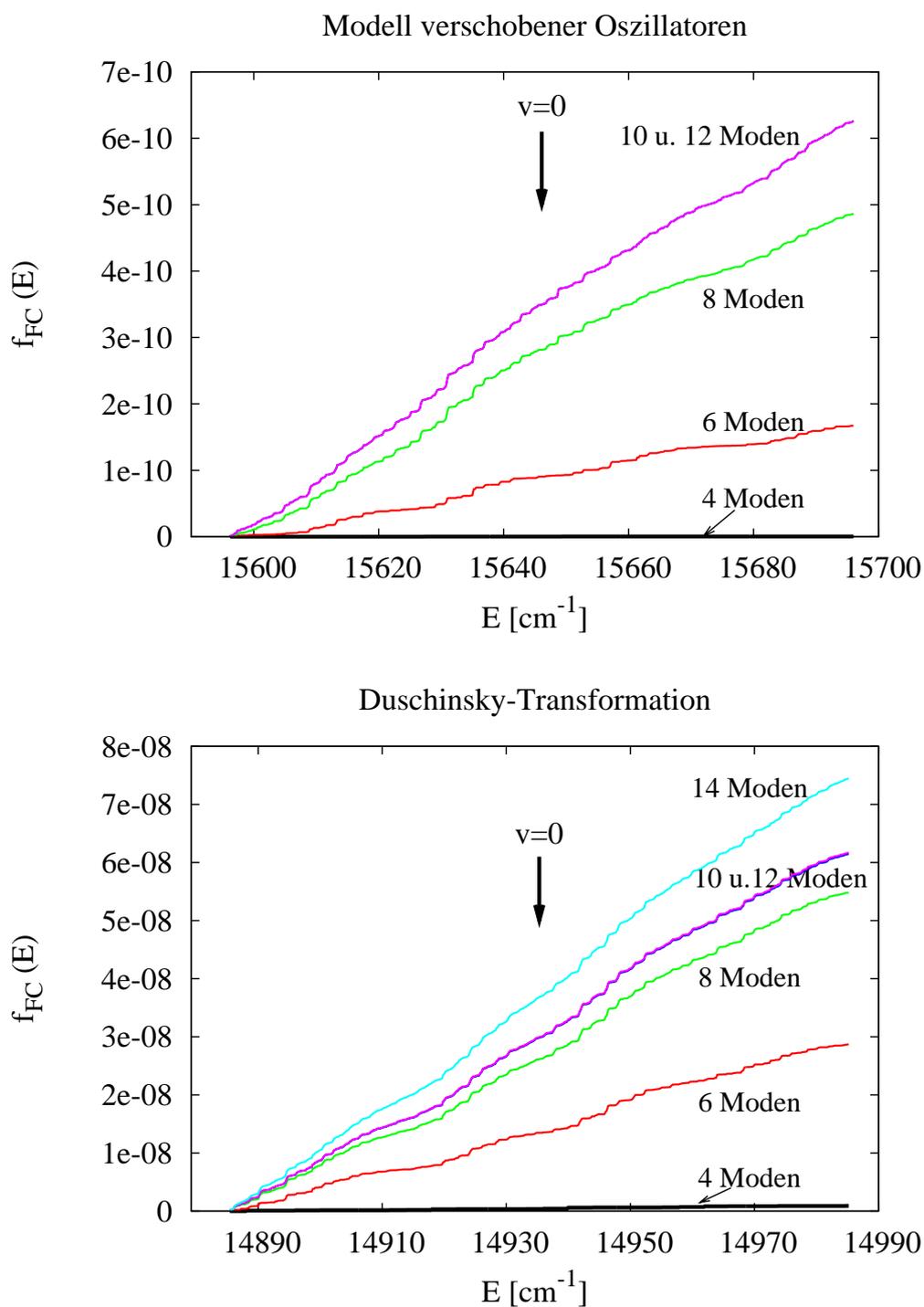


Abbildung 7.3: Pyranthion: Akkumulation der Franck-Condon-Faktoren  $f_{FC}(E)$  für das Intersystem-Crossing  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  in Abhängigkeit der Anzahl  $|\delta|$ -selektierter aktiver Moden  $n_{ex}$ . Es gilt  $f_{FC}(E) = \sum_{\{\mathbf{v}' \text{ mit } E_{\mathbf{v}=0-\eta} \leq E_{\mathbf{v}'}-E_{\mathbf{0}'} \leq E\}} |\langle \mathbf{v}' | \mathbf{v} = \mathbf{0} \rangle|^2$ , wobei die Energieskala  $E$  anschaulich die Schwingungsanregungsenergie im Endzustand repräsentiert. Die Position  $E_{\mathbf{v}=\mathbf{0}}$  isoenergetisch zu  $v = 0$  ist jeweils durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Schließlich finden sich in Tab. 7.8 einige Tests zur numerischen Stabilität der berechneten Ratenkonstanten hinsichtlich der Wahl des Energieintervalls  $\eta$ . Mit  $\eta$ -Parametern von 5 bis  $500 \text{ cm}^{-1}$  ergeben sich demnach recht konstante Werte der Rate. Sehr große Werte von  $\eta$  bedeuten allerdings nicht nur gesteigerten Rechenaufwand. Sie bewirken auch eine zunehmende Verfälschung der Rate, weil dann der globale, nichtlineare Verlauf der  $f_{FC}(E)$ -Funktion eingeht, die in großem Maßstab meist einer Exponentialfunktion gleicht. Intervallbreiten von  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  und weniger haben laut Tab. 7.8 demgegenüber eine breite Streuung der Resultate zufolge. Außerdem bewirken sie starke Schwankungen bei minimalen Änderungen der adiabatischen Energiedifferenz  $\Delta E^{ad}$  von Bruchteilen von  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Schwankungen werden dadurch hervorgerufen, daß die Funktion  $f_{FC}(E)$  der akkumulierten Franck-Condon-Faktoren, bei entsprechender Vergrößerung gesehen, immer eine Stufenfunktion ist und eine genügend kleine Intervallbreite  $\eta$  letzten Endes nur noch ganz wenige Stufen überragt.

Das legt nahe, daß der  $\eta$ -Parameter so groß gewählt werden sollte, daß die  $f_{FC}(E)$ -Funktion im Maßstab des sich ergebenden Intervalls stetig, glatt oder wenigstens „feingestuft“ erscheinen sollte, ohne daß bereits deren globaler, nichtlinearer Verlauf sichtbar wird. Die Wahl ist damit von der Dichte der Niveaus im Endzustand, und zwar der Dichte der koppelnden Niveaus abhängig. Für sehr niedrige Dichten sind die geforderten Kriterien womöglich gar nicht zu erfüllen. Vom physikalischen Standpunkt mag das in dieser Weise aus einer eher numerischen Motivation gewählte Energieintervall unter Umständen insofern als unsinnig groß erscheinen, als wesentliche Teile des Intervalls mitunter nicht mehr wirklich als entartet mit dem Ausgangszustand angesehen werden können. Dies ist nicht gravierend, solange sich die Kopplung zu den Levels des Endzustands im physikalisch relevanten Intervall  $\epsilon$  bei Energieverschiebungen des Ausgangslevels bis mindestens der Größe von  $\eta$  nur unwesentlich ändert. Wenn das physikalisch relevante Intervall  $\epsilon$  aber so klein sein sollte, daß die erwähnte Stufigkeit der Kopplung durchschlägt, wäre ein zu großes numerisches Intervall  $\eta$  sicherlich unzulässig. In diesem Fall läge aber auch kein strahlungsloser Zerfall mit exponentiellem Zeitgesetz vor, sondern eher ein rascher, resonanter Übergang, welcher nicht alle Voraussetzungen zur Anwendung von Fermis Goldener Regel erfüllt.

Tabelle 7.8: *Pyranthion: Abhängigkeit der berechneten Ratenkonstanten  $k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$  von der Intervallbreite  $\eta$ . (Weitere Erläuterungen in Tab. 7.6 und im Text.)*

Ansatz	FC	$\Delta E^{ad}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\eta$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$n_{ex}$	$n_\eta$	$\overline{\langle \mathbf{v}'   \mathbf{0} \rangle^2}$	$k_{isc}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$ [ $\text{ms}^{-1}$ ]
4a	A	15646.1	500	10	299828	$2.4 \cdot 10^{-14}$	$1.9 \cdot 10^2$
4b	A	15646.1	5	10	2996	$2.2 \cdot 10^{-14}$	$1.7 \cdot 10^2$
4c	A	15646.1	0.50	10	284	$1.3 \cdot 10^{-14}$	$9.6 \cdot 10^1$
4d	A	15646.1	0.05	10	28	$6.6 \cdot 10^{-15}$	$4.9 \cdot 10^1$
4e	A	15645.8	0.05	10	21	$1.8 \cdot 10^{-15}$	$1.0 \cdot 10^1$
4f	A	15645.6	0.05	10	24	$2.6 \cdot 10^{-14}$	$1.7 \cdot 10^2$

## 7.3 Dithiosuccinimid

Bezüglich des Koordinatensystems wird nachfolgend die Wahl aus der experimentellen Literatur (Ref. [MPD95]) übernommen. Diese geht von einer  $C_{2v}$ -symmetrischen Struktur aus. Der fünfgliedrige Ring ist dann planar und soll in der  $yz$ -Ebene liegen.

### 7.3.1 Stand der experimentellen Forschung

Absorption und Lumineszenz des Dithiosuccinimids wurden von Meskers *et al.* spektroskopiert.[MPD95] Bei Raumtemperatur in Cyclohexan wurden drei absorbierende Übergänge im sichtbaren Bereich identifiziert: Einem mäßig intensiven Bandensystem mit Maxima bei 448 nm (2.77 eV), 430 nm (2.88 eV) und 408 nm (3.04 eV) wurden Übergänge in zwei ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustände  $S_1$  ( $1^1B_1$ ) und  $S_2$  ( $1^1A_2$ ) zugeordnet. Eine davon rotverschobene, sehr schwache Schulter bei 473 nm (2.63 eV) wurde als ( $S_0 \rightarrow T_1$ )-Absorption ausgewiesen, wobei das ( $n \rightarrow \pi^*$ )-artige  $S_1$ -Pendant  $1^3B_1$  als  $T_1$ -Zustand zugeordnet wurde. Erwähnt wurde ferner eine intensive Absorption bei  $\approx 250$  nm ( $\approx 4.96$  eV), hinter welcher ein angeregter  $A_1$ -Singulett vermutet wurde.

Bei tiefen Temperaturen (77 K) wurde in einer glasartigen Matrix von EPA (Diethylether, Isopentan und Ethanol im Volumenverhältnis 2:2:1) intensive Phosphoreszenz beobachtet. Die Quantenausbeute wurde zu  $0.5 \pm 0.2$  geschätzt und die Lebensdauer des emittierenden Triplettzustands  $T_1$  mit  $0.10 \pm 0.01$  ms angegeben. Der Bandenursprung der Phosphoreszenz liegt bei 472 nm.

Um die der Phosphoreszenz zugrunde liegenden Kopplungsmechanismen zu untersuchen, wurden die lineare Polarisation des Phosphoreszenzanregungsspektrums und der magnetische Zirkulardichroismus der ( $S_0 \rightarrow T_1$ )-Absorption gemessen. Als wichtigste Intensitätsquelle agiert demnach der bei 313 nm (3.96 eV) intensiv absorbierende ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustand  $S_3$  ( $1^1B_2$ ) (Polarisationsrichtung  $y$ ), wobei die Kopplung mit dem Sublevel  $T_{1z}$  zustande kommt. In etwas geringerem Ausmaß soll Interaktion des  $T_{1y}$ -Sublevels mit  $A_1$ -Singulett hinzukommen (Polarisationsrichtung  $z$ ). Das Verhältnis der Übergangsdipolmomente der Phosphoreszenz in beiden Polarisationsrichtungen wurde zu  $\approx 0.1$  abgeschätzt.

Neben der Studie von Meskers *et al.* liegen ältere Arbeiten zur Kristallstruktur (Ref. [RSKP96]) und zum Absorptionsspektrum (Ref. [FHS89, BS66]) des Dithiosuccinimids vor, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

### 7.3.2 Das elektronische Spektrum

Die Geometrie des Grundzustands des Dithiosuccinimids wurde auf DFT-Niveau unter Verwendung des B3LYP-Funktional optimiert. Dabei ergab sich ein Minimum mit  $C_{2v}$ -Symmetrie, das in Tab. 7.11 charakterisiert ist. Dort finden sich ebenfalls eine Reihe Strukturen des  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustands, die aus Optimierungen mit verschiedenen Methoden hervorgegangen sind und die am Ende dieses Abschnitts diskutiert werden.

Valenzorbitale, welche für das elektronische Spektrum von Interesse sind, sind in Abb. 7.4 dargestellt. Das Molekül besitzt in  $C_{2v}$ -Symmetrie zwei äquivalente Thiocarbonylgruppen, welche über das zentrale Stickstoffatom in Wechselwirkung miteinander treten. Die gezeigten Molekülorbitale sind über diesen Chromophor  $S = C - N - C = S$  vollständig delokalisiert. Eine gedankliche Zerlegung ist allerdings hilfreich, um den Charakter der Orbitale zu verstehen, insbesondere was die Beiträge der  $(C = S)$ -Gruppen angeht.

HOMO und HOMO-1 setzen sich ganz überwiegend aus  $n$ -Orbitalen der beiden Schwefelatome zusammen. Die Wechselwirkung der beiden lokalisierten  $n$ -Orbitale ist wegen der

großen Entfernung schwach. Sie wird hauptsächlich indirekt über kleine Beiträge am Stickstoffatom vermittelt. Das HOMO-1 ( $n_1$ ,  $15a_1$ ) stellt daher eine schwach bindende, das HOMO ( $n_2$ ,  $12b_2$ ) eine schwach antibindende Linearkombination dar. Unter den gezeigten  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Orbitalen unterhalb bzw. oberhalb der beiden  $n$ -Orbitale gehört jeweils eines der Symmetrie  $A_2$  und eines der Symmetrie  $B_1$  an. Im Gegensatz zu den  $A_2$ -symmetrischen Orbitalen verläuft in den  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Orbitalen mit  $B_1$ -Symmetrie keine Knotenfläche durch die (N – H)-Bindung. Das Orbital HOMO-2 ( $\pi_2$ ,  $4b_1$ ) ist antibindend bezüglich der (C – N)-Bindungen und bindend entlang der (C = S)-Bindungen. Es kann nicht nur als  $\pi$ -Orbital, sondern auch als Linearkombination von  $n$ -Orbitalen des Schwefels und des Stickstoffs senkrecht zum Ring angesehen werden, weil die Amplituden an den Kohlenstoffatomen nur gering sind. Das  $A_2$ -Orbital HOMO-3 ( $\pi_1$ ,  $3a_2$ ) lässt sich als antibindende Linearkombination von  $\pi$ -Orbitalen zweier isolierter (C = S)-Chromophore auffassen. Das LUMO ( $\pi_3^*$ ,  $4a_2$ ) erscheint dagegen als antibindende Linearkombination von zwei  $\pi^*$ -Orbitalen isolierter (C = S)-Gruppen. Schließlich ist das Orbital LUMO+1 ( $\pi_4^*$ ,  $5b_1$ ) sogar bezüglich sämtlicher vier Bindungen im Chromophor antibindend.

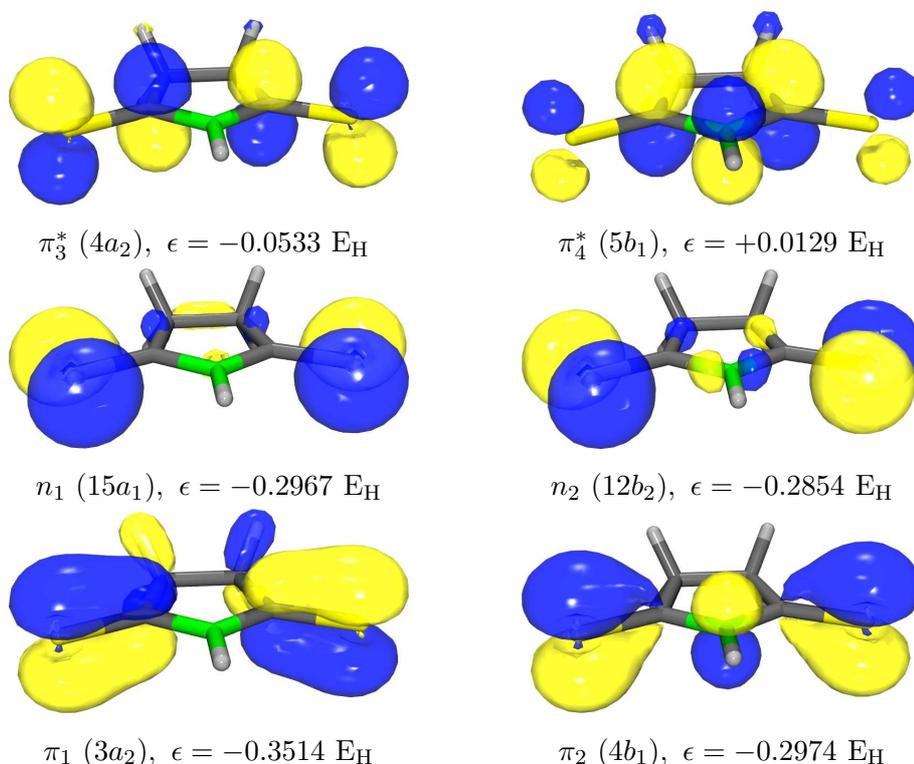


Abbildung 7.4: Die höchsten besetzten  $n$ - und  $\pi$ -artigen Molekülorbitale und die niedrigsten unbesetzten  $\pi^*$ -artigen Molekülorbitale. ( $S_0$ -Geometrie, TZVP-Basis, Isoflächenwert 0.050.)

Tabelle 7.9: *Dithiosuccinimid: Berechnetes Singulettpektrum mit Energien [eV] an  $S_0$ -Minimum und  $C_2$ -symmetrischer  $T_1$ -Struktur, Dipol-(Übergangs-)Matrixelementen [ $ea_0$ ] und Spin-Bahn-Matrixelementen [ $cm^{-1}$ ]. (DFT/MRCI, TZVP-Basis)*

$ ^1\Phi\rangle(@S_0)$	Anregung	$E@S_0$	$E@T_1$	$\langle S_0 \mu_i ^1\Phi\rangle@T_1$	$\langle ^1\Phi \mathcal{H}_{SO} T_1\rangle@T_1$
$S_0$	$(X^1A_1)$ —	0.00	0.03	$-0.880(z)$	$-i \cdot 6.1(x)/-185.2(y)$
$S_1$	$(1^1B_1)$ $n_2 \rightarrow \pi_3^*$	2.68	2.56	$-0.054(x)/-0.003(y)$	$i \cdot 0.4(z)$
$S_2$	$(1^1A_2)$ $n_1 \rightarrow \pi_3^*$	2.87	2.74	$0.015(z)$	$-i \cdot 14.5(x)/0.5(y)$
$S_3$	$(1^1B_2)$ $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$	4.18	4.00	$-0.008(x)/2.724(y)$	$-i \cdot 61.3(z)$
$S_4$	$(2^1A_2)$ $n_2 \rightarrow \pi_4^*$	4.70	4.56	$-0.022(z)$	$i \cdot 12.1(x)/-11.5(y)$
$S_5$	$(2^1A_1)$ $n_1, n_2 \rightarrow \pi_3^*, \pi_4^*$	4.83	4.62	$-0.006(z)$	$i \cdot 4.9(x)/46.2(y)$
$S_6$	$(2^1B_1)$ $n_1 \rightarrow \pi_4^*$	4.89	4.73	$-0.042(x)/0.008(y)$	$-i \cdot 0.5(z)$
$S_7$	$(3^1A_1)$ $\pi_2 \rightarrow \pi_4^*/\pi_1 \rightarrow \pi_3^*$	5.18	4.94	$0.351(z)$	$i \cdot 1.7(x)/47.1(y)$
$S_8$	$(4^1A_1)$ $\pi_2 \rightarrow \pi_4^*/\pi_1 \rightarrow \pi_3^*$	5.48	5.28	$0.754(z)$	$i \cdot 2.6(x)/90.4(y)$

Tabelle 7.10: *Dithiosuccinimid: Triplettpektrum. (weitere Erläuterungen in Tab. 7.9)*

$ ^3\Phi\rangle(@S_0)$	Anregung	$E@S_0$	$E@T_1$	$\langle T_1 \mu_i ^3\Phi\rangle@T_1$	$\langle S_0 \mathcal{H}_{SO} ^3\Phi\rangle@T_1$
$T_1$	$(1^3B_1)$ $n_2 \rightarrow \pi_3^*$	2.47	2.36	$-0.533(z)$	$-i \cdot 6.1(x)/-185.2(y)$
$T_2$	$(1^3A_2)$ $n_1 \rightarrow \pi_3^*$	2.67	2.55	$-0.016(x)/1.892(y)$	$i \cdot 73.1(z)$
$T_3$	$(1^3B_2)$ $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$	2.80	2.64	$-0.002(z)$	$\approx 0(x)/-2.2(y)$
$T_4$	$(1^3A_1)$ $\pi_1 \rightarrow \pi_3^*/\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$	3.49	3.32	$-0.019(x)/-0.010(y)$	$-i \cdot 4.9(z)$
$T_5$	$(2^3B_2)$ $n_1, n_2 \rightarrow (\pi_3^*)^2$	4.63	4.40	$0.016(z)$	$\approx 0(x)/0.9(y)$
$T_6$	$(2^3A_2)$ $n_2 \rightarrow \pi_4^*/n_1 \rightarrow \pi_3^*$	4.75	4.63	$0.015(x)/1.500(y)$	$-i \cdot 28.4(z)$
$T_7$	$(2^3A_1)$ $n_1, n_2 \rightarrow \pi_3^*, \pi_4^*$	4.78	4.58	$-0.007(x)/0.429(y)$	$-i \cdot 8.2(z)$
$T_8$	$(2^3B_1)$ $n_1 \rightarrow \pi_4^*$	4.93	4.78	$-0.023(z)$	$i \cdot 3.1(x)/41.5(y)$

Das berechnete vertikale elektronische Spektrum an der  $S_0$ -Geometrie geht aus Tab. 7.9 und 7.10 hervor. Der HOMO-LUMO-Anregung  $n_2 \rightarrow \pi_3^*$  entsprechen der unterste angeregte Singulett- und Triplettzustand  $S_1$  ( $1^1B_1$ ) und  $T_1$  ( $1^3B_1$ ) mit Energien von 2.68 eV und 2.47 eV. Die ( $n_1 \rightarrow \pi_3^*$ )-Anregungen finden sich mit  $S_2$  ( $1^1A_2$ ) und  $T_2$  ( $1^3A_2$ ) jeweils nur etwa 0.2 eV oberhalb davon. Aber auch der ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Triplettzustand  $T_3$  ( $1^3B_2$ ) ist mit 2.80 eV nahe-entartet. Er geht aus der Anregung  $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$  hervor. Sein Pendant unter den Singulett ist der Zustand  $S_3$  ( $1^1B_2$ ), der mit einer vertikalen Anregungsenergie von 4.18 eV aber bereits deutlich höher als die ( $n_2 \rightarrow \pi_3^*$ )- und ( $n_1 \rightarrow \pi_3^*$ )-Anregungen liegt. Im sichtbaren Bereich des Absorptionsspektrums liegen demzufolge nur die Übergänge  $S_0 \rightarrow S_1$  (Wellenlänge  $\approx 448$  nm) und  $S_0 \rightarrow S_2$  (Wellenlänge  $\approx 408$  nm), wobei ersterer schwach erlaubt und

letzterer — zumindest in der Condon-Näherung — gänzlich verboten ist. Der intensive Übergang  $S_0 \rightarrow S_3$  befindet sich dagegen mit einer Wellenlänge von  $\approx 297$  nm bereits im UV-Bereich.

Unter den weiteren Singulettzuständen in Tab. 7.9 sind ( $n \rightarrow \pi^*$ )-artige (Doppel)-Anregungen und die beiden totalsymmetrischen ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustände  $S_7$  ( $3^1A_1$ ) und  $S_8$  ( $4^1A_1$ ). Letztere zeichnen sich durch nennenswerte elektrische Dipolübergangsmomente zum Grundzustand aus. Mit der TZVP-Basis betragen ihre Energien 5.18 und 5.48 eV. Werden diffuse Funktionen zur Basis hinzugefügt, relaxieren die Werte auf 5.03 eV und 5.31 eV.[TKM<sup>+</sup>03] Der Triplettzustand  $T_4$  ( $1^3A_1$ ) bei 3.49 eV geht wie auch ein weiterer nicht tabellierter Triplettzustand  $3^3A_1$  bei  $\approx 5.3$  eV aus den gleichen Anregungen ( $\pi_1 \rightarrow \pi_3^*/\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$ ) wie  $S_7$  und  $S_8$  hervor.

Im Hinblick auf die Geometrieoptimierung insbesondere des  $T_1$ -Zustands erweisen sich die Nahe-Entartungen im Spektrum als ziemliches Problem. Die energetische Reihenfolge der untersten drei Zustände der Triplettmannigfaltigkeit wird auf TDDFT-Niveau je nach Funktional verschieden vorhergesagt. Dadurch wird die Optimierung in niedrigeren Symmetrien als  $C_{2v}$  sehr erschwert. Das B3LYP-Funktional gibt in guter Übereinstimmung mit den DFT/MRCI-Werten im Vertikalspektrum an der  $S_0$ -Geometrie für den  $T_1$ -Zustand eine Energie von 2.34 eV, worauf  $T_3$  und  $T_2$  nahe-entartet mit Energien von 2.52 eV und 2.59 eV folgen. Das BHLYP-Funktional tendiert demgegenüber dazu, die Energie der ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Triplets  $T_3$  und  $T_4$  erheblich zu unterschätzen.  $T_3$  wird vertikal bei 2.42 eV und damit um 0.3 eV unterhalb des  $T_1$ -Zustands bei 2.72 eV positioniert.[TKM<sup>+</sup>03]

Wie Tab. 7.11 anhand der  $S_1$ - und der  $T_1$ -Geometrie verdeutlicht, hängen die Minimumgeometrien der angeregten Zustände aber auch qualitativ vom Funktional ab. So ergibt sich mit dem B3LYP-Funktional eine  $S_1$ -Geometrie mit deutlich verschiedenen (C = S)-Bindungslängen, die näherungsweise spiegelsymmetrisch zur Ringebene ist ( $C_s$ -Symmetrie bez.  $\sigma_{yz}$ ). Für die  $T_1$ -Geometrie sagt dasselbe Funktional eine Struktur mit bis auf 2 pm identischen (C = S)-Bindungslängen voraus, wobei durch eine Drehung des (CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub>)-Alkylrests gegen den planar bleibenden Chromophor der Ring zu  $C_2$ -Symmetrie hin verzerrt wird. Mit dem BHLYP-Funktional findet sich eine solche, fast  $C_2$ -symmetrische Struktur für den  $S_1$ -Zustand, während die  $T_1$ -Geometrie hier erheblich verschiedene (C = S)-Bindungslängen aufweist. In dieser  $T_1$ -Struktur ist der Chromophor zusätzlich asymmetrisch aus der Ebene deformiert.

Dabei muß aber festgehalten werden, daß sich die Verzerrung des angeregten Moleküls von  $C_{2v}$ -Symmetrie hin zu einer niederen energetisch kaum auswirkt, auch wenn die geometrische Änderung wie für den  $T_1$ -Zustand mit dem BHLYP-Funktional drastisch scheint. Das zeigt Tab. 7.11 anhand der  $T_1$ -Geometrie und Energie in verschiedenen hohen Symmetrien. Von der  $S_0$ -Geometrie ausgehend, relaxieren der  $S_1$ - und der  $T_1$ -Zustand energetisch im wesentlichen, indem beide (C = S)-Bindungen elongiert werden. Dies geschieht unter Erhaltung der  $C_{2v}$ -Symmetrie entlang von  $A_1$ -Schwingungsmoden. Zusätzliche Verzerrungen im angeregten Zustand entlang von  $A_2$ - oder  $B_2$ -Moden hin zu den niedrigeren Symmetrien  $C_2$  oder  $C_s$  (bez.  $yz$ -Ebene) lassen sich als Pseudo-Jahn-Teller-Effekt zwischen nahe-entarteten Zuständen deuten (vgl. Abschnitt 4.7). Wenn das Molekülgerüst beispielsweise entlang eines  $B_2$ -Freiheitsgrads verformt wird, können die beiden ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustände  $S_1$  und  $S_2$  bzw.  $T_1$  und  $T_2$  wechselwirken, wodurch das Potential des unteren Zustands eine Doppelminimumform annehmen kann. Die Art, in der die Strukturen in Tab. 7.11 je nach Funktional und Multiplizität qualitativ differieren, kann als Hinweis gedeutet werden, daß zumindest eines der verwendeten Dichtefunktionale zur Vorhersage solcher Pseudo-Jahn-Teller-Verzerrungen nicht ausreichend genau ist.

Tabelle 7.11: *Dithiosuccinimid: Optimierte Geometrien von  $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$  (Bindungslängen  $d$  [pm], Winkel  $\alpha$  [Grad] und Diederwinkel  $\angle$  [Grad], adiabatische (TD)DFT-Energien  $E_{(TD)DFT}$  [eV], TZVP-Basis, Atomnummerierung wie in Abb. 7.1.)*

	$S_0$		$S_1$		$T_1$			
	B3LYP	BHLYP	TD-B3LYP	TD-BHLYP	TD-B3LYP	TD-BHLYP	TD-BHLYP	TD-BHLYP
	$C_{2v}$ , Min	$C_{2v}$ , Min	$\approx C_s$ , Min	$\approx C_2$ , Min	$\approx C_2$ , Min	$C_1$ , Min	$C_2$ , SP <sup>†</sup>	$C_{2v}$ , SP <sup>†</sup>
$E_{(TD)DFT}$	0	0	2.60	3.07	2.26	2.63	2.66	2.66
$d(C_3 - S_7)$	164	163	167	168	168	165	166	166
$d(C_6 - S_8)$	164	163	173	166	170	170	166	166
$d(N_2 - C_3)$	137	136	139	136	137	134	136	136
$d(N_2 - C_6)$	137	136	134	135	136	139	136	136
$d(N_2 - H_1)$	101	100	101	100	101	100	100	100
$d(C_3 - C_4)$	152	151	152	151	152	151	151	151
$d(C_6 - C_5)$	152	151	151	151	152	151	151	151
$\alpha(C_6 - N_2 - C_3)$	117	117	117	116	117	116	116	116
$\alpha(N_2 - C_3 - S_7)$	125	125	124	124	124	125	124	124
$\alpha(N_2 - C_6 - S_8)$	125	125	125	124	124	122	124	124
$\alpha(N_2 - C_3 - C_4)$	107	107	106	107	106	106	107	107
$\alpha(N_2 - C_6 - C_5)$	107	107	108	107	107	106	107	107
$\angle(H_1 - N_2 - C_3 - S_7)$	0	0	0	0	-1	-3	1	0
$\angle(H_1 - N_2 - C_6 - S_8)$	0	0	0	1	-2	24	1	0
$\angle(N_2 - C_3 - C_4 - C_5)$	0	0	1	-9	-8	14	10	0
$\angle(N_2 - C_6 - C_5 - C_4)$	0	0	1	-9	-8	19	10	0
$\angle(C_3 - C_4 - C_5 - C_6)$	0	0	-1	10	10	-20	12	0

<sup>†</sup> : Sattelpunkt: imaginäre Frequenz  $\bar{\nu}_1 = i406.8 \text{ cm}^{-1}$  ( $B$ -Mode)

<sup>‡</sup> : Sattelpunkt: imaginäre Frequenzen  $\bar{\nu}_1 = i303.2 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_2$ -Mode) und  $\bar{\nu}_2 = i43.4 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_2$ -Mode)

### 7.3.3 Phosphoreszenz

Zur Berechnung der Phosphoreszenz wurde die mit dem BHLYP-Funktional optimierte,  $C_2$ -symmetrische  $T_1$ -Struktur verwendet. Das stimmt mit Ref. [TKM<sup>+</sup>03] überein, bei deren Erstellung Schwingungsanalysen auf TDDFT-Niveau und damit die zuverlässige Klassifizierung von Minima und Sattelpunkten wie in Tab. 7.11 noch nicht möglich waren. In Tab. 7.12 sind QDPT- und MRSOCI-Werte für Übergangsmomente und Lebensdauern der Phosphoreszenz des Dithiosuccinimids einander gegenübergestellt. Wie bereits in Abschnitt 7.2.3 am Beispiel des Pyranthions, wurde auch hier das Konvergenzverhalten getestet, indem mit  $LS$ - bzw. CSF-Basen unterschiedlicher Größe gearbeitet wurde.

Die QDPT-Methode offenbart hier doch erhebliche Nachteile: Die starken Abweichungen der Übergangsmomente zwischen dem kleinsten und dem größten QDPT-Raum sind dabei noch hinnehmbar, weil der kleinste Raum von 4  $LS$ -Zuständen (Ansatz I) lediglich der minimalen, für einen *Sum-Over-States*-Ansatz abwegigen Wahl in  $C_2$ -Symmetrie entspricht. Aber auch in der mittleren Basis von immerhin 32  $LS$ -Zuständen (Ansatz II) differiert das Übergangsmoment  $|\mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1z})|$  noch um  $\approx 3 \cdot 10^{-3}$  a.u. ( $\approx 15\%$ ) von dem Resultat mit 64  $LS$ -Zuständen (Ansatz III). Das Übergangsmoment des  $T_{1z}$ -Niveaus ist dabei betragsmäßig das größte von allen drei Sublevels.

Das MRSOCI-Verfahren erweist sich dagegen wiederum als sehr robust hinsichtlich der Größe der Basis: Auch die minimalistische Wahl von 4  $LS$ -Zuständen oder 14676 Konfigurationen gibt bereits praktisch konvergierte Übergangsmomente. Die Differenz zwischen den Übergangsmomenten aus den einzelnen MRSOCI-Rechnungen beträgt maximal  $\approx 1.3 \cdot 10^{-4}$  a.u. (für  $T_{1y}$ ). Das ist nur etwa 1/20 der oben erwähnten Abweichung zwischen den QDPT-Werten mit 32 und 64  $LS$ -Zuständen. Die stärkste relative Abweichung von  $\approx 10\%$  ergibt sich im MRSOCI-Verfahren für das kleinste Übergangsmoment, das dem Sublevel  $T_{1x}$  angehört. In einer Basis von 64  $LS$ -Zuständen (Ansatz III) stimmt der QDPT-Wert des größten Übergangsmoments  $|\mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1z})|$  mit dem MRSOCI-Resultat überein. Dieser Wert kann also als praktisch konvergiert betrachtet werden. Für das Übergangsmoment des  $T_{1y}$ -Sublevels besteht aber selbst mit dieser  $LS$ -Basis noch eine Differenz von  $\approx 4 \cdot 10^{-4}$  a.u. zum MRSOCI-Wert.

Weil in der  $C_2$ -symmetrischen  $T_1$ -Struktur der Chromophor nahezu planar ist, gilt in guter Näherung für die Phosphoreszenz des  $T_1$  ( $1^3B$ )-Zustands auch, was nach den Auswahlregeln in  $C_{2v}$ -Symmetrie für einen  $T_1$  ( $1^3B_1$ )-Zustand folgt (vgl. Ref. [Tat99]):

Die Emission aus dem  $T_{1x}$ -Sublevel ist verboten. Das Sublevel  $T_{1y}$  luminesziert  $z$ -polarisiert, wofür neben  $^3B_1$ -Anteilen im spingemischten  $S_0$ -Zustand hauptsächlich  $^1A_1$ -Beimischungen im  $T_{1y}$ -Sublevel verantwortlich sind. Hier tragen auch der Grundzustand  $S_0$  ( $X^1A_1$ ) und der  $T_1$  ( $1^3B_1$ ) selbst bei. Nach Tab. 7.9 und 7.10 gilt für deren Dipolmomentdifferenz  $\mu_{S_0} - \mu_{T_1} = -0.347$  a.u. Gewichtet mit einem Störkoeffizienten des Betrags  $185.2/18791 \approx 10^{-2}$  ergibt das einen Beitrag von  $\approx 3.4 \cdot 10^{-3}$  a.u. zum Übergangsmoment. Das ist praktisch der Wert aus der QDPT-Rechnung mit 4  $LS$ -Zuständen. Das dritte Sublevel  $T_{1z}$  strahlt mit  $y$ -Polarisation, wobei die Spin-Bahn-Kopplung als Intensitätsquellen Übergänge  $X^1A_1 \leftarrow i^1B_2$  und  $1^3B_1 \leftarrow i^3A_2$  erschließt. Der intensiv absorbierende, energetisch relativ nahe zum  $T_1$ -Zustand gelegene  $S_3$  ( $1^1B_2$ ) bringt in das Übergangsmoment  $\approx (61.3/13227) 2.724$  a.u.  $\approx 1.26 \cdot 10^{-2}$  a.u. ein. Weil die QDPT-Basis mit 4  $LS$ -Zuständen diesen Zustand nicht enthält, wird das Übergangsmoment hier stark unterschätzt. Das MRSOCI leidet auch in der kleinen Basis mit nur 14676 Konfigurationen nicht unter dieser Problematik: Die Hauptkonfiguration  $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$  des  $S_3$ -Zustands findet — in  $C_2$ -Symmetrie — als Einfachanregung zur  $S_1$ -Hauptkonfiguration  $n_1 \rightarrow \pi_3^*$  Eingang in die

MRCI-Entwicklung des  $S_1$ -Zustands und demzufolge in die MRSOCI-Wellenfunktion.

Tabelle 7.12: *Phosphoreszenz von Dithiosuccinimid: Vertikale Anregungsenergien  $\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$  [ $cm^{-1}$ ], Übergangsdipolmomente  $|\mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta})|$  [ $ea_0$ ] und Strahlungslebensdauern  $\tau_{p,\zeta}$  [ $ms$ ] der drei Sublevels  $T_{1\zeta}$  ( $\zeta = x, y, z$ ) des  $T_1$ -Zustands. QDPT: quasientartete Störungstheorie. MRSOCI: Spin-Bahn-Cl. (TZVP-Basis, DFT/MRCI,  $T_1$ -Geometrie,  $C_2$ -Symmetrie, Konvergenzkriterium  $vct = 5 \cdot 10^{-9} E_H$  für Diagonalisierung im MRSOCI.)*

Ansatz I: 4 $LS$ -Zustände, 14676 Konfigurationen, 63768 CSF <sup>†</sup>						
QDPT			MRSOCI			
	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$
$T_{1x}$	19023.49	$2.49 \cdot 10^{-5}$	$1.15 \cdot 10^5$	19020.97	$1.66 \cdot 10^{-4}$	$2.60 \cdot 10^3$
$T_{1y}$	19025.16	$3.35 \cdot 10^{-3}$	6.40	19023.91	$7.83 \cdot 10^{-3}$	1.17
$T_{1z}$	19023.35	$6.65 \cdot 10^{-3}$	1.62	19023.04	$1.90 \cdot 10^{-2}$	$1.98 \cdot 10^{-1}$
Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_P = 3.88$			Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_P = 0.509$			
Ansatz II: 32 $LS$ -Zustände, 50481 Konfigurationen, 262403 CSF <sup>†</sup>						
QDPT			MRSOCI			
	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$
$T_{1x}$	18831.54	$8.74 \cdot 10^{-5}$	$9.67 \cdot 10^3$	18833.38	$1.60 \cdot 10^{-4}$	$2.90 \cdot 10^3$
$T_{1y}$	18834.46	$7.16 \cdot 10^{-3}$	1.44	18836.27	$7.96 \cdot 10^{-3}$	1.16
$T_{1z}$	18833.40	$1.63 \cdot 10^{-2}$	$2.79 \cdot 10^{-1}$	18835.40	$1.90 \cdot 10^{-2}$	$2.04 \cdot 10^{-1}$
Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_P = 0.701$			Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_P = 0.521$			
Ansatz III: 64 $LS$ -Zustände, 68143 Konfigurationen, 426579 CSF <sup>†</sup>						
QDPT			MRSOCI			
	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$
$T_{1x}$	18805.62	$1.20 \cdot 10^{-4}$	$5.19 \cdot 10^3$	18806.87	$1.52 \cdot 10^{-4}$	$3.22 \cdot 10^3$
$T_{1y}$	18808.67	$7.30 \cdot 10^{-3}$	1.39	18809.76	$7.94 \cdot 10^{-3}$	1.18
$T_{1z}$	18807.59	$1.90 \cdot 10^{-2}$	$2.05 \cdot 10^{-1}$	18808.88	$1.90 \cdot 10^{-2}$	$2.05 \cdot 10^{-1}$
Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_P = 0.535$			Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_P = 0.524$			

<sup>†</sup> : Anzahl CSF im MRSOCI unter Zählung aller  $M_S$ -Komponenten

Aus der in Ref. [MPD95] genannten experimentellen  $T_1$ -Lebensdauer  $\tau_{T_1} = 0.10 \pm 0.01$  ms sowie der Phosphoreszenzquantenausbeute  $\Phi_P 0.5 \pm 0.2$  kann man eine Strahlungslebensdauer  $\bar{\tau}_P^{(exp)}$  von 0.1 ms bis 0.2 ms ableiten. Die untere Schätzung beruht auf den Annahmen, daß für die Triplettquantenausbeute  $\Phi_T = 0.5$  gilt und kein *Intersystem-Crossing*  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  stattfindet. Die obere Grenze folgt mit  $\Phi_T = 1$  und  $k_P = k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$ . Die berechneten Hochtemperaturmittel von  $\bar{\tau}_P \approx 0.5$  ms stimmen mit dem Experiment sehr zufriedenstellend überein, wenn man die Fehlersensitivität der berechneten und gemessenen Strahlungslebensdauern bedenkt. Einigkeit besteht zwischen Theorie und Experiment ferner darin, daß der  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Singulett  $S_3(1^1B_2)$  die wesentliche Intensitätsquelle der Phosphoreszenz darstellt.

### 7.3.4 Intersystem-Crossing $T_1 \rightsquigarrow S_0$

Tab. 7.13 gibt einige Rechnungen zum *Intersystem-Crossing*  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  in Dithiosuccinimid wieder. Als Geometrien des Ausgangs- und Endzustands wurden die  $C_{2v}$ -symmetrischen Strukturen aus Tab. 7.11 eingesetzt, welche auf (TD)DFT-Niveau mit dem BHLYP-Funktional optimiert worden waren. Dabei ist die  $T_1$ -Struktur zwar laut TDDFT/BHLYP ein Sattelpunkt zweiter Ordnung. Sie hat gegenüber dem symmetrieloosen Minimum doch den Vorzug, daß die Rechnungen in der — momentan einzig implementierten — harmonischen Näherung erfolgen können.<sup>7</sup> Um den  $C_{2v}$ -symmetrischen  $T_1$ -Sattelpunkt dennoch verwenden zu können, wurden den beiden imaginären Frequenzen reelle, schwach positive Werte von  $30 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_2$ -Mode) und  $50 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_2$ -Mode) zugeordnet. Das mag willkürlich erscheinen. Bislang steht der endgültigen Festlegung des genauen  $T_1$ -Minimums aber ohnehin die in Abschnitt 7.3.2 diskutierte Sensitivität der  $T_1$ -Struktur in Bezug auf die Methode im Wege.

Das Doktorov-Verfahren wird recht zeitaufwendig, wenn wie hier Franck-Condon-Integrale für hochangeregte Schwingungszustände rekursiv berechnet werden müssen. Deswegen wurde der Raum der Endzustände in den betreffenden Ansätzen 6 bis 9 zusätzlich derart eingeschränkt, daß die Zahl der Schwingungsquanten je Freiheitsgrad nicht mehr als sechs betrug. In einer Vergleichsrechnung (Ansatz 5) mit dem Modell der verschobenen Oszillatoren wurde dadurch keine nennenswerte Abweichung der Rate verursacht.

Für die elektronische Kopplung wurde das Spin-Bahn-Matrixelement  $\langle S_0 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1y} \rangle = -i \cdot 185.2 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tab. 7.10) eingesetzt. Damit wird zunächst nur der durch direkte Spin-Bahn-Wechselwirkung in  $C_{2v}$ -Symmetrie einzig erlaubte Prozess  $T_{1y} \rightsquigarrow S_0$  betrachtet. Auf den in  $C_2$ -Symmetrie hinzutretenden Prozess  $T_{1x} \rightsquigarrow S_0$  kann aber leicht aus dem Verhältnis der Spin-Bahn-Matrixelemente geschlossen werden.

In Analogie zum Pyranthion liegen auch hier die mit der Doktorov-Methode berechneten ( $T_1 \rightsquigarrow S_0$ )-Raten um mehrere Zehnerpotenzen über den Werten aus dem Modell der verschobenen Oszillatoren. Absolut gesehen sind die Ratenkonstanten von maximal einigen Zerfällen je Sekunde (Ansätze 8 und 9 in Tab. 7.13) um einen Faktor von etwa  $10^6$  bis  $10^9$  kleiner als für Pyranthion (vgl. 7.13 mit  $k_{ISC}$ -Werten auf einer  $\text{ms}^{-1}$ -Skala), obwohl das elektronische Kopplungsmatrixelement  $\langle S_0 | \mathcal{H}_{SO} | T_1 \rangle$  von vergleichbarer Größe ist! Der Unterschied muß also aus der mittleren Größe und der Anzahl bzw. Dichte der

<sup>7</sup>In der Umgebung des Sattelpunkts werden Schnitte durch die TDBHLYP-Potentialfläche des  $T_1$ -Zustands entlang der Moden mit imaginären Frequenzen zwangsläufig eine anharmonische Doppelminimumform haben. Eine harmonische Näherung wäre zwar auch für eine Halbseite eines solchen Potentials möglich, würde aber zu einer unphysikalischen Symmetriebrechung in den Rechnungen führen. So würden für die betroffenen Moden sogar falsche Auswahlregeln resultieren, indem ihnen von Null verschiedene Verschiebungsparameter zugeordnet würden.

Franck-Condon-Faktoren resultieren, welche zur Berechnung der approximativen Franck-Condon-gewichteten Zustandsdichte herangezogen wurden. Ein Teil des Effekts mag in der adiabatischen  $T_1$ -Anregungsenergie begründet sein, mit der die Franck-Condon-Faktoren nach dem *Energy-Gap-Law* in etwa exponentiell abfallen. Ein Anwachsen der adiabatischen  $T_1$ -Energie um etwa 20% im Vergleich zum Pyranthion reicht als alleinige Ursache aber sicher nicht aus. Maßgeblich ist vielmehr, daß sich die Gleichgewichtsgeometrien von Ausgangs- und Endzustand hier wesentlich ähnlicher sind. Laut Tab. 7.14 sind die Verschiebungsparameter  $|\delta|$  im Mittel hier entsprechend wesentlich geringer.

Tabelle 7.13: *Dithiosuccinimid: Berechnete Ratenkonstanten  $k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$ . (Franck-Condon-Faktoren mit  $FC=A$  nach dem einfachen Modell verschobener Oszillatoren, mit  $FC=B$  nach dem Doktorov-Verfahren für Duschinsky-Effekte, weitere Erläuterungen im Text.)*

Ansatz	FC	$\Delta E^{ad}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\eta$ [cm <sup>-1</sup> ]	$n_{ex}$	$n_\eta$	$\overline{\langle \mathbf{v}'   \mathbf{0} \rangle^2}$	$k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$ [s <sup>-1</sup> ]
1	A	19071.1	50	6	21982	$3.7 \cdot 10^{-26}$	$3.3 \cdot 10^{-7}$
2	A	19071.1	50	8	110347	$1.0 \cdot 10^{-25}$	$4.6 \cdot 10^{-6}$
3	A	19071.1	50	9	152911	$1.8 \cdot 10^{-24}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
4	A	19071.1	50	10	359499	$7.8 \cdot 10^{-25}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
5	A <sup>†</sup>	19071.1	50	10	76312	$3.4 \cdot 10^{-24}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
6	B <sup>†</sup>	19071.1	5	6	103	$5.8 \cdot 10^{-21}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$
7	B <sup>†</sup>	19071.1	5	8	1222	$1.6 \cdot 10^{-20}$	$8.1 \cdot 10^{-2}$
8	B <sup>†</sup>	19071.1	5	9	2130	$5.9 \cdot 10^{-19}$	5.1
9	B <sup>†</sup>	19071.1	5	10	6072	$2.1 \cdot 10^{-19}$	5.2

<sup>†</sup>Beschränkung der Schwingungsanregungen auf maximal 6 Quanten je Mode

Wie schon beim Pyranthion sind zehn totalsymmetrische Schwingungsfreiheitsgrade vorhanden. Mit der Wahl  $n_{ex} = 10$  folgt also innerhalb des Modells der verschobenen Oszillatoren der vollständige Wert der Rate. Und auch im Doktorov-Verfahren sollte mit  $n_{ex} = 10$  nach den Ausführungen von Abschnitt 7.2.5 das Resultat nicht zu fern vom vollständigen Wert liegen. Wegen des hohen Rechenaufwands wurden diesbezüglich hier aber keine Tests mit  $n_{ex} > 10$  unternommen.

Ausgesprochen erstaunlich ist aber die Art, in der sich die berechneten Ratenkonstanten  $k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$  für  $n_{ex} < 10$  entwickeln. Die Rate fällt schon mit acht und erst Recht mit sechs Moden (Ansätze 1, 2, 6 und 7) mehr als eine Zehnerpotenz niedriger aus als mit neun und zehn Moden (Ansätze 3, 4, 8 und 9). Entscheidend für den Wert der Rate  $k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$  ist demnach ausgerechnet Mode 30 ( $10a_1$ ), die (N – H)-Streckschwingung, welche lediglich Rang 9 bezüglich der Verschiebungsparameter  $|\delta|$  hat (vgl. Tab. 7.13). Trotzdem stellt sie im Vergleich zu den (C = S)-Streckschwingungen vermutlich deswegen die effektivere Akzeptormode dar, weil sie extrem hochfrequent ist und sozusagen gut zur Aufnahme der freiwerdenden elektronischen Energie taugt. Hingegen entspricht Mode 5 ( $2a_1$ ) zwar hauptsächlich der symmetrischen (C = S)-Streckschwingung und trägt dem-

zufolge den höchsten  $|\delta|$ -Wert, ist aber gleichzeitig ausgesprochen niederfrequent. Einzig Mode 22 ( $7a_1$ ) vereint ansonsten eine Verschiebung größer 0.5 mit einer Schwingungsfrequenz oberhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$ , während Pyranthion beispielsweise gleich vier solche Moden besitzt.

Tabelle 7.14: *Dithiosuccinimid: Totalsymmetrische Akzeptormoden des Grundzustands für das ISC  $T_1 \rightsquigarrow S_0$ . (Verschiebung  $|\delta|$  in natürlichen, dimensionslosen Oszillatorkoordinaten.)*

Mode	$\bar{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Typ <sup>†</sup>	$ \delta $
3 ( $1a_1$ )	228	$C=S$ bend <sup>‡</sup>	0.196
5 ( $2a_1$ )	477	$C=S$ str, Ring def	0.878
11 ( $3a_1$ )	888	$C_3-C_4/C_6-C_5$ str, Ring def	0.306
13 ( $4a_1$ )	1031	$C_4-C_5$ str	0.162
17 ( $5a_1$ )	1273	$C-H$ bend, $C_4-C_5$ str, $C=S$ str	0.193
20 ( $6a_1$ )	1347	$C_3-C_4/C_6-C_5$ str, Chromophor bend	0.139
22 ( $7a_1$ )	1434	$C-H$ bend, Ring def, $C-N$ str, $C=S$ str	0.528
24 ( $8a_1$ )	1537	$C-H$ bend	0.010
27 ( $9a_1$ )	3173	$C-H$ str	0.023
30 ( $10a_1$ )	3712	$N-H$ str	0.021

<sup>†</sup> Abkürzungen: str Streckschwingung, bend Knick- oder Biegeschwingung, def Deformationsschwingung.

<sup>‡</sup> vgl. auch Abb. 7.6

Indem hauptsächlich Endzustände beitragen, in denen neben anderen Moden auch Mode 30 ein- oder mehrfach angeregt ist, kommt noch ein zusätzlicher Effekt ins Spiel: Im Gegensatz zur entsprechenden Abb. 7.3 für das Pyranthion weisen die Akkumulationen der Franck-Condon-Faktoren in Abb. 7.5 deutliche Stufen auf. Deren Breiten betragen mehrere  $\text{cm}^{-1}$ . Die Dichte der nennenswert koppelnden Niveaus liegt demnach lediglich in einer Größenordnung von  $1\text{ cm}^{-1}$ . Das ist nur ein marginaler Anteil der Niveaudichte auf Basis aller Schwingungsfreiheitsgrade, welche von der Größenordnung  $10^{11}\text{ cm}^{-1}$  ist. Die Intervallbreite  $\eta$  sollte insofern nicht unbesehen nach der Gesamtniveaudichte gewählt werden, sondern nach der Dichte der koppelnden Niveaus bzw. der  $f_{FC}(E)$ -Funktion. Das trifft nach den vorliegenden Daten für beide Methoden zu. Für die Doktorov-Methode besteht allerdings noch die Möglichkeit, daß bei Hinzunahme weiterer Moden die  $f_{FC}(E)$ -Kurven wenigstens teilweise geglättet werden.

In Analogie zu den Ausführungen aus Abschnitt 7.3.3 kann aus den experimentellen Daten von Ref. [MPD95] die Rate  $k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0) = 5 \cdot 10^4\text{ s}^{-1}$  als obere Grenze abgeleitet werden, wenn  $\Phi_T = 1$  vorausgesetzt wird. Alle berechneten Raten unterschreiten diesen Wert um mindestens vier Größenordnungen. Obwohl es zunächst natürlich positiv ist, eine obere Grenze zu unterschreiten, wird man intuitiv zumindest die mit dem Modell der verschobenen Oszillatoren berechnete Rate  $k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0) = 1.1 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$  doch sehr kritisch sehen. Daß dieses Modell für das *Intersystem-Crossing*  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  in Pyranthion in Abschnitt 7.2.5 relativ gut abgeschnitten hat, setzt sich hier — höchstwahrscheinlich — nicht fort.

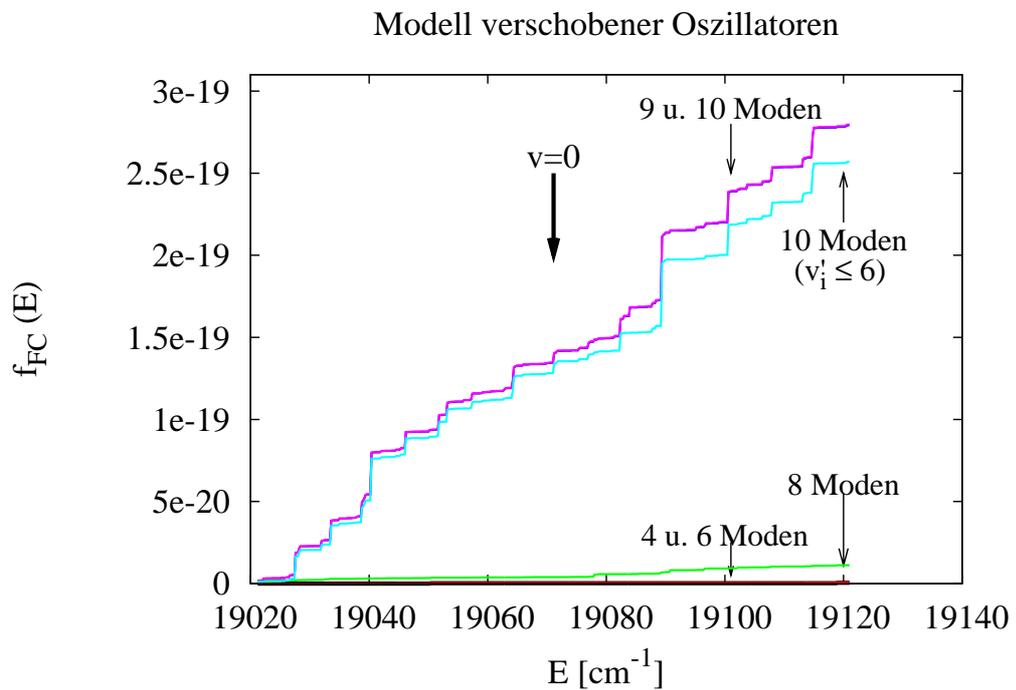


Abbildung 7.5: Dithiosuccinimid: Akkumulation der Franck-Condon-Faktoren  $f_{FC}(E)$  für das Intersystem-Crossing  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  in Abhängigkeit der Anzahl  $|\delta|$ -selektierter aktiver Moden  $n_{ex}$ . (Intervallbreite  $\eta$  im unteren Graph aus Kostengründen um 1/10 reduziert, weitere Erläuterungen im Text und in Abb. 7.3.)

### 7.3.5 Intersystem-Crossing $S_1 \rightsquigarrow T_2$

Die Minima der Zustände  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$  sind derart nahe-entartet, daß das *Intersystem-Crossing* von  $\{S_1, S_2\}$  in die Triplettmannigfaltigkeit  $\{T_1, T_2, T_3\}$  recht effizient verlaufen sollte. Wie in Ref. [TKM<sup>+</sup>03] dargelegt, liegen die adiabatischen DFT/MRCI-Energien dieser fünf Zustände nämlich sämtlich in einem Energieintervall von 2.36 eV bis 2.70 eV.

Weiter wurden dort bereits konische Durchschneidungen zwischen  $S_1$  und  $T_2$  sowie zwischen  $S_2$  und  $T_3$  lokalisiert, welche vom jeweiligen Singulett-Minimum aus mit geringer Aktivierungsenergie erreichbar sind. Sie sind in dem in Abb. 7.6 gezeigten Schnitt durch die Potentialhyperflächen der unteren angeregten Zustände zu finden. Er wurde, ausgehend von der  $S_0$ -Geometrie, entlang der totalsymmetrischen, niederfrequenten (C = S)-Biegeschwingung  $q_3$  ( $1a_1$ ) aufgenommen, die auch als symmetrische Scherschwingung der beiden (C = S)-Gruppen gegeneinander gesehen werden kann. Wenn die Kurven in Abbildung 7.6 auch um das  $S_0$ -Minimum entwickelt wurden,<sup>8</sup> so dürfte wegen der nur geringen Geometrieänderung im angeregten Zustand ein entsprechender Schnitt um das  $S_1$ - oder  $S_2$ -Minimum ähnlich sein. Auch daß die Strukturen der Singulett-Minima, wie in Abschnitt 7.3.2 beschrieben, zum Teil Sattelpunkte auf den TDDFT-Potentialflächen sind, dürfte die Sachlage nicht wesentlich ändern, weil die energetische Relaxation entlang der Moden mit imaginären Frequenzen vernachlässigbar ist.

Was die Spin-Bahn-Wechselwirkung angeht, hebt sich das *Intersystem-Crossing*  $S_2 \rightsquigarrow T_{3y}$  mit einem Matrixelement  $\langle S_2 | \mathcal{H}_{SO} | T_{3y} \rangle = -172.5 \text{ cm}^{-1}$  von den anderen in Frage kommenden Kanälen ab. Wie die anderen hier genannten Matrixelemente, wurde es an der leicht in Richtung  $C_2$ -Symmetrie verzerrten  $T_1$ -Geometrie aus der TD-BHLYP-Optimierung berechnet. Entsprechend existiert daneben für den Übergang  $S_2 \rightsquigarrow T_{3x}$  ein nichtverschwindendes Matrixelement  $\langle S_2 | \mathcal{H}_{SO} | T_{3x} \rangle = i \cdot 1.8 \text{ cm}^{-1}$ . Es ist von untergeordneter Bedeutung, weil die Geometrie nur leicht von  $C_{2v}$ -Symmetrie abweicht. Für  $S_1 \rightsquigarrow T_{2x}$  ist die Kopplung mit  $\langle S_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{2x} \rangle = -i \cdot 13.7 \text{ cm}^{-1}$  schon eine Größenordnung kleiner. Prozesse wie  $S_2 \rightsquigarrow T_2$  und  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  sind in  $C_{2v}$ -Symmetrie wegen  $\langle 1^1B_1 | \mathcal{H}_{SO} | 1^3B_1 \rangle = \langle 1^1A_2 | \mathcal{H}_{SO} | 1^3A_2 \rangle = 0$  verboten. An der  $C_{2v}$ -nahen  $T_1$ -Geometrie wurden daher nur sehr geringe Wechselwirkungen  $\langle S_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1z} \rangle = i \cdot 0.4 \text{ cm}^{-1}$  und  $\langle S_2 | \mathcal{H}_{SO} | T_2 \rangle = -i \cdot 0.1 \text{ cm}^{-1}$  errechnet.

In kondensierter Phase dürfte der Kanal  $S_2 \rightsquigarrow T_{3y}$  gegenüber  $S_1 \rightsquigarrow T_{2x}$  aber erheblich an Bedeutung verlieren, weil  $S_2$  rasch durch interne Konversion  $S_2 \rightsquigarrow S_1$  strahlungslos zerfallen sollte und die dabei freiwerdende Energie irreversibel in die Umgebung entweicht.<sup>9</sup>

<sup>8</sup>Das geschah aus technischen Gründen: Die Daten entstammen Ref. [TKM<sup>+</sup>03]. Erst nach deren Veröffentlichung wurde nämlich die parallele, numerische Schwingungsanalyse für angeregte Zustände auf TDDFT-Niveau mit dem SNF-Treiber [KRN02] auf dem neuen Linux-Cluster des Instituts möglich.

<sup>9</sup>In engem Zusammenhang damit steht die Kashasche Regel, nach der praktisch einzig und allein die jeweils untersten angeregten Zustände einer Multiplizität  $S_1$  bzw.  $T_1$  lumineszieren können.[KM95] Hintergrund ist auch hier die allgemein hohe Effizienz der strahlungslosen Prozesse  $S_n \rightsquigarrow S_1$  und  $T_n \rightsquigarrow T_1$  in kondensierter Phase.

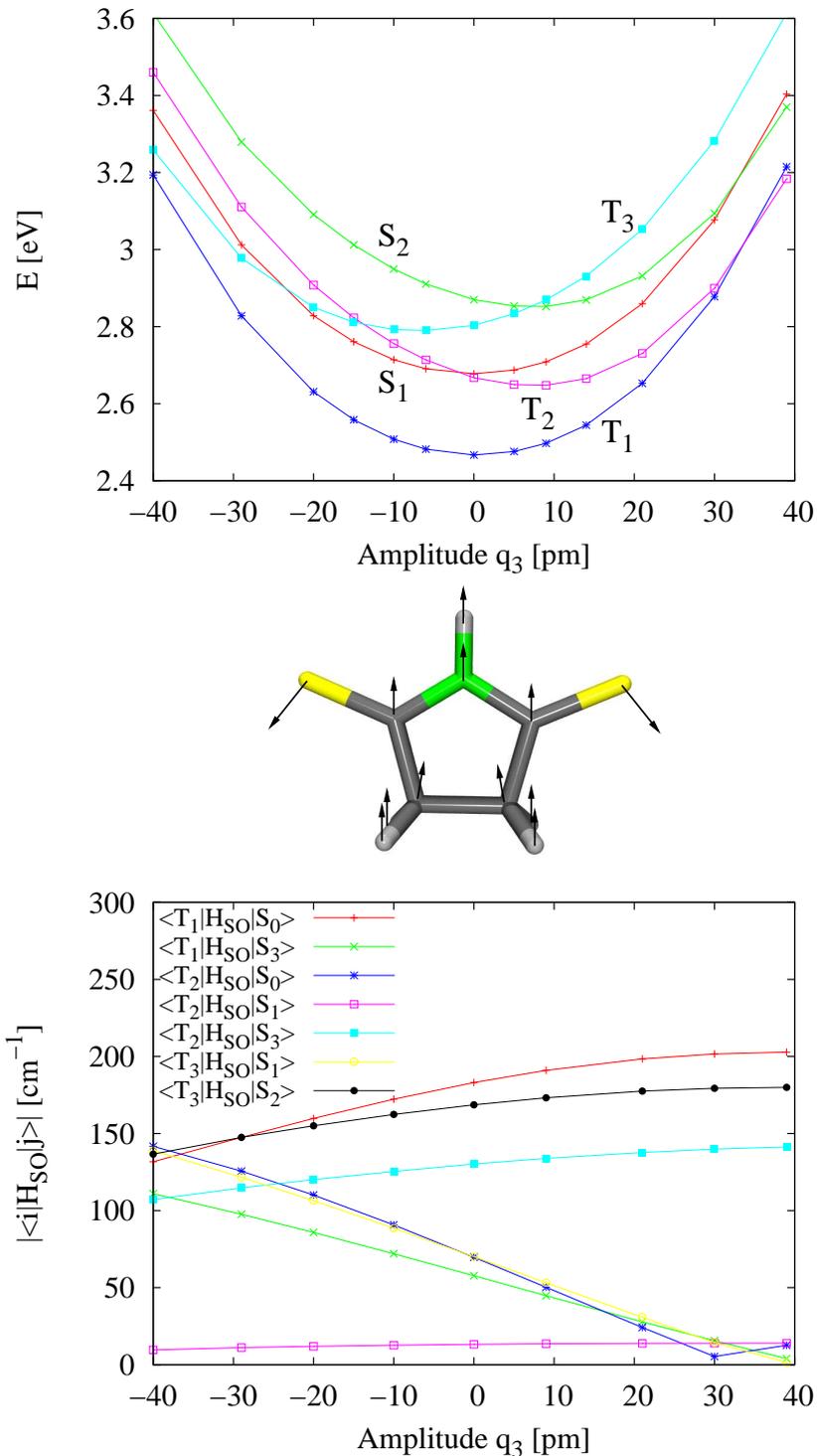


Abbildung 7.6: Dithiosuccinimid: Schermode  $q_3$  und ( $S \rightsquigarrow T$ )-ISC. Oben: Schnitt durch die Potentialflächen der untersten angeregten Zustände entlang  $q_3$ . Unten: Abhängigkeit der Spin-Bahn-Matrixelemente von  $q_3$ . (TZVP-Basis, DFT/MRCI,  $q_3 = 0$  entspricht mit BHLYP optimierter,  $C_{2v}$ -symmetrischer  $S_0$ -Geometrie.)

Anhand des *Intersystem-Crossings*  $S_1 \rightsquigarrow T_{2x}$  wurde getestet, welche Aussagen mit den bestehenden programmtechnischen Mitteln im Bezug auf die Zeitkonstante des strahlungslosen Übergangs im Falle nahe-entarteter elektronischer Zustände möglich sind.

Die eingesetzten Geometrien des  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustands wurden mit dem BHLYP-Funktional auf TDDFT-Niveau optimiert. Aus denselben Gründen wie bei der Berechnung der Rate  $k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$  im vorangegangenen Abschnitt 7.3.4, wurde dabei  $C_{2v}$ -Symmetrie vorausgesetzt. Für beide Zustände ergab die Frequenzanalyse eine  $A_2$ -Mode imaginärer Frequenz, nämlich  $\bar{\nu}_1 = i20.5 \text{ cm}^{-1}$  für den  $S_1$ -Zustand und  $\bar{\nu}_1 = i72.0 \text{ cm}^{-1}$  für den  $T_2$ -Zustand. Für diese Moden wurden die Ersetzungen  $\bar{\nu}_1 \stackrel{!}{=} 50 \text{ cm}^{-1}$  ( $S_1$ ) und  $\bar{\nu}_1 \stackrel{!}{=} 40 \text{ cm}^{-1}$  ( $T_2$ ) vorgenommen. Die adiabatische Energiedifferenz von  $S_1$  und  $T_2$  wurde nach Ref. [TKM<sup>+</sup>03] mit  $\Delta E^{ad} = E^{ad}(S_1) - E^{ad}(T_2) \approx 400 \text{ cm}^{-1}$  angesetzt. Die Franck-Condon-Faktoren wurden mit der Doktorov-Methode berechnet.

Zur Orientierung wurde zunächst die in Abb. 7.7 gezeigte Akkumulation der Franck-Condon-Faktoren aufgenommen. Sie berücksichtigt alle Franck-Condon-Faktoren zwischen dem ( $\mathbf{v} = \mathbf{0}$ )-Level des  $S_1$ -Zustands und denjenigen  $T_2$ -Schwingungsniveaus, welche in einem Energie-Intervall der Breite  $\eta = \pm 1000 \text{ cm}^{-1}$  um das Ausgangslevel herum angesiedelt sind.

Wie sich zeigt, wird durch eine negative Differenz der Nullpunktsschwingungsenergien  $\Delta E_{zpv} = E_{v=0} - E_{v'=0} = 19108.5 \text{ cm}^{-1} - 19754.7 \text{ cm}^{-1} = -646.2 \text{ cm}^{-1}$  die adiabatische elektronische Energiedifferenz  $\Delta E^{ad}$  überkompensiert. Koppelnde  $T_2$ -Niveaus sind demzufolge in Abb. 7.7 erst  $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb des Ausgangsniveaus  $|S_1, \mathbf{v} = \mathbf{0}\rangle$  anzutreffen. Energiedifferenzen dieser Größenordnung liegen jedoch unterhalb der Fehlergrenze der DFT/MRCI-Methode, so daß die vibronischen Niveaus  $|S_1, \mathbf{v} = \mathbf{0}\rangle$  und  $|T_2, \mathbf{v}' = \mathbf{0}\rangle$  als quasi-entartet angesehen werden sollten. Die Akkumulation der Franck-Condon-Faktoren zeigt sehr breite und hohe Stufen. Sie steigt innerhalb von wenigen hundert Wellenzahlen auf  $\approx 0.6$  an. Entsprechend wird die Kopplung durch wenige (305) Zustände verursacht, von denen einige mit sehr großen Franck-Condon-Faktoren eingehen. Beispielsweise gilt für den 0-0-Übergang  $|\langle \mathbf{0} | \mathbf{0}' \rangle|^2 \approx 0.30$ .

Obwohl ein isoenergetischer Übergang streng genommen unmöglich scheint, ergibt Fermis Goldene Regel durchaus von Null verschiedene Ratenkonstanten, wenn das Suchintervall  $\eta$  nur genügend groß gewählt wird. So wurde mit  $\eta = 1000 \text{ cm}^{-1}$  ein Wert  $k_{ISC}(S_1 \rightsquigarrow T_2) = 7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  ( $\tau_{ISC}(S_1 \rightsquigarrow T_2) \approx 14 \text{ ps}$ ) erhalten. Unkritisch sollten die Zahlen aber nicht hingenommen werden, weil die Anwendbarkeit von Fermis Goldener Regel wegen der geringen Niveaudichte doch sehr fraglich ist.

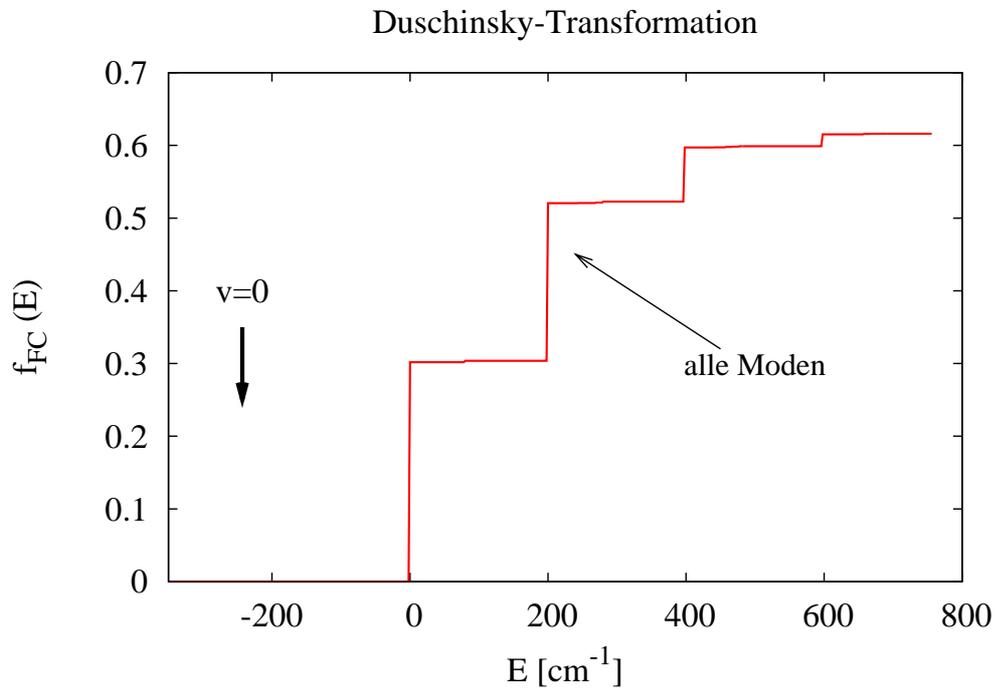


Abbildung 7.7: Dithiosuccinimid: Akkumulation der Franck-Condon-Faktoren  $f_{FC}(E)$  für das Intersystem-Crossing  $S_1 \rightsquigarrow T_2$ . (Abszisse  $E$ : Schwingungsanregungsenergie im Endzustand. Senkrechter Pfeil: Position isoenergetisch zu  $v = 0$ . Weitere Erläuterungen im Text und in Abb. 7.3.)

Weil die Zahl der koppelnden Niveaus aber sehr klein ist, läßt sich die Zeitentwicklung des Systems durch explizite Auswertung von Gl. 4.18 untersuchen, ohne auf die Goldene Regel oder andere Formen der Störungstheorie zurückgreifen zu müssen. Benötigt wurden dazu die Eigenzustände  $|n\rangle$  des Hamilton-Operators inklusive Spin-Bahn-Wechselwirkung in der vibronischen Basis. Sie wurden erhalten, indem eine Hamilton-Matrix diagonalisiert wurde, deren Diagonale durch harmonische vibronische Energien und deren Außerdiagonalelemente durch Franck-Condon-gewichtete Spin-Bahn-Matrixelemente gegeben waren. Für einen als  $|\Psi(t = 0)\rangle = |S_1, \mathbf{v} = \mathbf{0}\rangle$  präparierten Ausgangszustand ist die sich ergebende Entwicklung der Überlebenswahrscheinlichkeit in Abb. 7.8 für einen Zeitraum von einer Picosekunde dargestellt. Wegen der angesprochenen Unsicherheit der adiabatischen Energiedifferenz hat die dargestellte Zeitentwicklung vor allem exemplarischen Charakter: Die Kurven könnten sich infolge kleiner energetischer Verschiebungen unterhalb der Rechengenauigkeit erheblich ändern.

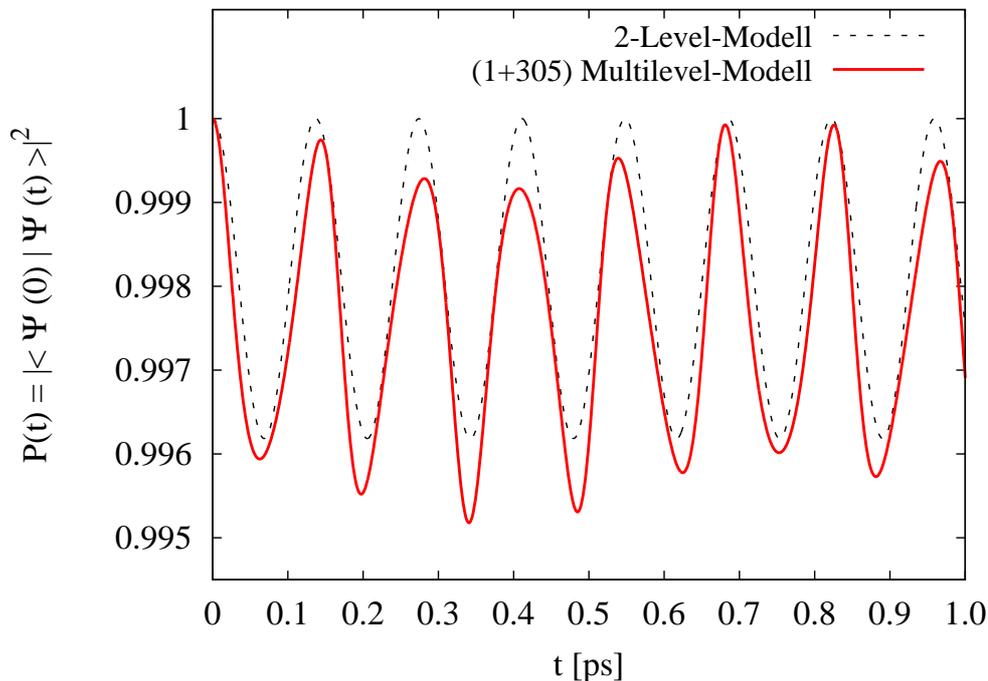


Abbildung 7.8: *Dithiosuccinimid*: Zeitentwicklung der  $S_1$ -Überlebenswahrscheinlichkeit beim Intersystem-Crossing  $S_1 \leftrightarrow T_2$ . (Die vibronische Basis des Multilevel-Modells besteht aus dem  $|S_1, \mathbf{v} = \mathbf{0}\rangle$ -Niveau und 305 gefundenen Endniveaus  $\{|T_2, \mathbf{v}'\rangle\}$ . Das 2-Level-Modell wurde auf  $|S_1, \mathbf{v} = \mathbf{0}\rangle$  und  $|T_2, \mathbf{v}' = \mathbf{0}\rangle$  beschränkt.)

Laut Abb. 7.8 oszilliert ein kleiner Anteil von etwa 0.4% der Population zwischen dem  $S_1$ - und dem  $T_2$ -Zustand hin und her. Die Frequenz der Oszillationen ist im Subpicosekundenbereich angesiedelt. Schon das 2-Level-System aus  $\{|S_1, \mathbf{v} = \mathbf{0}\rangle\}$  und  $\{|T_2, \mathbf{v}' = \mathbf{0}\rangle\}$  zeigt dieses Verhalten, so daß der Übergang im wesentlichen in das Niveau  $\{|T_2, \mathbf{v}' = \mathbf{0}\rangle\}$  erfolgen dürfte. Das 2-Level-Modell eignet sich besonders, um anhand analytischer Ausdrücke das Ausmaß des Populationstransfers und die Oszillationsfrequenz nachzuvollziehen (vgl. Ref. [MK00]). Im vorliegenden Fall überschreitet die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus deren Kopplung erheblich ( $E_{0-0} = 243 \text{ cm}^{-1}$  und  $|\langle S_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{2x} \rangle \langle \mathbf{0} | \mathbf{0}' \rangle| = 7.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Wechselwirkung zwischen den beiden vibronischen Niveaus bleibt also schwach. Der untere Eigenzustand wird vom vibronischen Level  $|S_1, \mathbf{v} = \mathbf{0}\rangle$  mit einem Koeffizientenquadrat  $|a_{11}|^2 \approx 0.999$  dominiert, während das andere Level  $|T_2, \mathbf{v}' = \mathbf{0}\rangle$  mit  $|a_{21}|^2 \approx 0.001$  kaum beiträgt. Der oszillierende Anteil der Überlebenswahrscheinlichkeit ist durch

$$2 |a_{11}|^2 |a_{12}|^2 \cdot \cos\left(\frac{E_1 - E_2}{\hbar} t\right) = 2 |a_{11}|^2 |a_{21}|^2 \cdot \cos\left(\frac{E_1 - E_2}{\hbar} t\right)$$

gegeben, wobei mit  $E_1$  und  $E_2$  die Energien der beiden Eigenzustände bezeichnet sind und der zeitlich konstante Vorfaktor  $2 |a_{11}|^2 |a_{12}|^2$  der Transferamplitude entspricht. Die mäßige Amplitude kann also direkt auf die geringe Mischung der vibronischen Niveaus zurückgeführt werden.

Aus dem Modell kann ohne weiteres keine Rate  $k_{ISC}(S_1 \rightsquigarrow T_2)$  extrahiert werden, weil die Zeitentwicklung in Abb. 7.8 im Beobachtungszeitraum periodisch und der Übergang damit reversibel ist. In kondensierter Phase erscheint ein irreversibler Zerfall insbesondere als  $S_1 \rightsquigarrow T_2 \rightsquigarrow T_1$  möglich. Von dem einfachen 2-Level-Modell wird aber weder die interne Konversion  $T_2 \rightsquigarrow T_1$  als Folgeprozess des eigentlichen *Intersystem-Crossings* noch die anschließende Schwingungsrelaxation berücksichtigt. Wenn diese Prozesse wesentlich rascher als das *Intersystem-Crossing* selbst verlaufen, wird die durch  $S_1 \rightsquigarrow T_2$  entstehende Population praktisch instantan Richtung  $T_1$ -Zustand abgeführt und der Rücktransfer in den  $S_1$ -Zustand verhindert. Aus Abb. 7.8 ergibt sich unter diesen Voraussetzungen eine grobe Schätzung der ISC-Rate als Quotient aus Transferamplitude und Periodendauer für eine Oszillation zu  $k_{ISC}(S_1 \rightsquigarrow T_2) \approx 0.002/0.14 \text{ ps} \approx 1.4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  oder  $\tau_{ISC}(S_1 \rightsquigarrow T_2) \approx 72 \text{ ps}$ . Der obige Wert  $k_{ISC}(S_1 \rightsquigarrow T_2) = 7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  ist immerhin von der gleichen Größenordnung.

Insofern scheint die Goldene Regel sogar in solchen Fällen extrem geringer Niveaudichte nicht völlig zu versagen. Eine gewisse Skepsis bleibt aber angebracht. Das betrifft nicht nur die prinzipielle Frage nach der Anwendbarkeit der Goldenen Regel. Daneben steht noch die Frage nach der Wahl des  $\eta$ -Parameters zur Disposition. Außerdem wird man stets prüfen müssen, ob die gezogenen Schlüsse beständig gegenüber kleineren Abweichungen der quantenchemischen Ausgangsdaten von der Größenordnung des Methodenfehlers sind. Das betrifft insbesondere die elektronischen Anregungsenergien.

Ein anderer Aspekt besteht darin, inwieweit die Condon-Näherung eines von der Kerngeometrie unabhängigen elektronischen Kopplungsmatrixelements überhaupt angebracht ist. Als Beispiel möge nur die Auftragung der Spin-Bahn-Matrixelemente entlang der Schermode  $q_3$  in Abb. 7.6 dienen. Das Matrixelement  $\langle S_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{2x} \rangle$  ist für die gezeigten Auslenkungen zwar praktisch konstant. Das gilt aber nicht für andere Matrixelemente, wie beispielsweise das Matrixelement  $\langle S_3 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1z} \rangle$  frappierend zeigt. Analysiert wird die Abhängigkeit dieses Matrixelements von der  $q_3$ -Amplitude in Ref. [TKM<sup>+</sup>03]. Die Frage nach der Gültigkeit der Condon-Näherung wird auch in Abschnitt 8.6 über das *Intersystem-Crossing* in Psoralenen angeschnitten.

Direkte experimentelle Informationen zum *Intersystem-Crossing*  $S_1 \rightsquigarrow T_2$  in Dithiosuccinimid sind nicht verfügbar. Man kann aber feststellen, daß die hohe gemessene Phosphoreszenzquantenausbeute  $\Phi_P \approx 0.5 \pm 0.2$  bei 77 K [MPD95] einen effizienten Kanal für das Singulett-Triplett-ISC zumindest sehr wahrscheinlich macht. Eine gewisse Unsicherheit bleibt zwar darin bestehen, daß aus Ref. [MPD95] nicht hervorgeht, auf welche Absorptionswellenlänge und welchen absorbierenden Zustand sich die Phosphoreszenzquantenausbeute bezieht. So kann der hohe Wert  $\Phi_P \approx 0.5$  partiell auch darauf beruhen, daß die Singulett-Triplett-Absorption ( $S_0 \rightarrow T_2$ ) von vergleichbarer Energie und Intensität wie die Singulett-Singulett-Absorption  $S_0 \rightarrow S_1$  ist (jedenfalls nach der Theorie, vgl. Ref. [TKM<sup>+</sup>03]). Bei geeigneter Anregung kann also über den optischen Übergang  $S_0 \rightarrow T_2$  auch direkt die Triplettmannigfaltigkeit populiert werden. Mit anderen Worten: Die mindestens 0.5 betragende Triplettquantenausbeute  $\Phi_T$  wird dann nicht mehr allein durch die Effizienz  $\eta_{S \rightsquigarrow T}$  des Singulett-Triplett-ISC bestimmt bzw. hervorgerufen.

Auf jeden Fall sollte der strahlungslose ( $S \rightsquigarrow T$ )-Übergang aber wesentlich rascher als die Fluoreszenz  $S_0 \rightsquigarrow S_1$  sein, weil Dithiosuccinimid nach Ref. [MPD95] bei 77 K nicht meßbar fluoresziert.<sup>10</sup> Die Fluoreszenzrate des ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustands  $S_1$  ( $1^1B_1$ ) kann wiederum aus den theoretischen Daten in Tab. 7.9 für die Anregungsenergie und das Dipolübergangsmoment

<sup>10</sup> Allerdings wird in Ref. [MPD95] für verwandte Dithioimide sehr schwache, thermisch aktivierte Fluoreszenz berichtet.

zu  $k_F \approx 5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt werden. Die erhaltenen Raten  $k_{ISC}(S_1 \rightsquigarrow T_2) = 1.4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  und  $k_{ISC}(S_1 \rightsquigarrow T_1) = 7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  fallen außerdem in den oberen Bereich derjenige Spanne, welche in Tab. 4.1 für *Intersystem-Crossings* der Art  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  angegeben wird. Diese Spanne dürfte weitgehend als typisch für Singulett-Triplett-Übergänge angenommen werden, ganz gleich, ob es sich um  $(S_1 \rightsquigarrow T_1)$ - oder  $(S_1 \rightsquigarrow T_2)$ -Prozesse handelt.

## Kapitel 8

# Photophysik von Psoralenen

### 8.1 Motivation

Bereits im altindischen Buch Atharva Veda aus dem 14. Jahrhundert v. Chr. wird eine Pflanze (vermutlich *Psoralea corylifolia*) zur Behandlung einer Hautkrankheit beschrieben, die den Patienten infolge einer Pigmentierungsstörung entsteht.[MBK90, Bon00] Es dürfte sich bei der Krankheit um Vitiligo<sup>1</sup> handeln, eine nicht lebensbedrohliche, aber psychisch belastende Krankheit, die bei etwa 1% der Bevölkerung auftritt. Die Wirksamkeit der altindischen Therapie ist auf einen in der verwendeten Pflanze enthaltenen Sekundärstoff, das Psoralen (s. Abb. 8.1), zurückgeführt worden. Eine repigmentierende Wirkung besitzen das Psoralen und seine Derivate allerdings nur in Kombination mit UV-Bestrahlung: Sie sind photobiologisch aktiv.

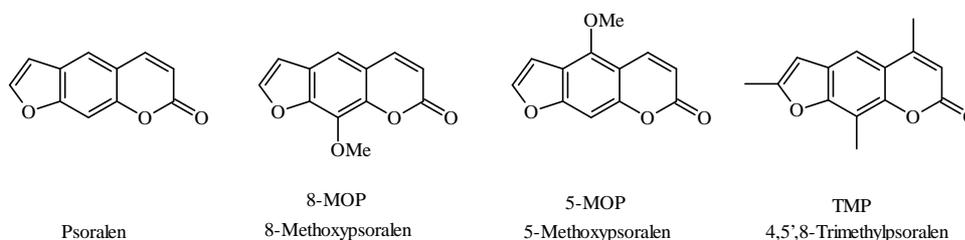


Abbildung 8.1: *Psoralen und einige seiner natürlichen Derivate.*

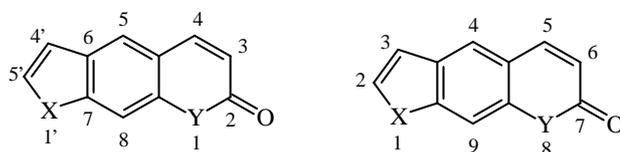
In der modernen Medizin wird die PUVA-Therapie (PUVA: Psoralen + UVA-Strahlung) hauptsächlich zur effektiven Behandlung von Psoriasis<sup>2</sup> eingesetzt, unter der etwa zwei von hundert Menschen in Mitteleuropa leiden und die vermutlich erblich bedingt ist.[Bon00] Die PUVA-Therapie ist aber auch wirksam gegen Vitiligo und andere Hautkrankheiten (Mykosen, Flechten, Nesselsucht).[DV95] Die Psoralene werden dabei in Tablettenform eingenommen oder durch Bäder oder Salben äußerlich angewendet. Anschließend werden die betroffenen Hautbereiche mit Licht aus dem UVA-Bereich mit einer Wellenlänge von 320 bis 400 nm bestrahlt. Zu den aus Pflanzen isolierten Psoralenderivaten, die in der

<sup>1</sup>Weißflecken-Krankheit

<sup>2</sup>Schuppenflechte

PUVA-Therapie angewendet werden, gehören das 4,5',8-Trimethylpsoralen (TMP), das 8-Methoxypsoralen (8-MOP, Xanthotoxin) und das 5-Methoxypsoralen (5-MOP, Bergapten).<sup>3</sup> Letzteres ist Bestandteil des Bergamotteöls. 8-MOP und 5-MOP sind auch in Bärenklau und Sellerie enthalten. Die PUVA-Therapie mit diesen Psoralenen bekämpft sehr effektiv stärkere Schübe von Psoriasis. Allerdings ist bei der Behandlung große Sorgfalt erforderlich, da ansonsten das Risiko von Nebenwirkungen besteht. So können kurzfristig Hautverbrennungen (Erytheme) auftreten.[Bon00] Langfristig besteht die Gefahr von vorzeitiger Hautalterung und sogar von Hautkrebs.[Bon00, Mor90] So wird Bergapten, dessen bräunende Wirkung früher in Kosmetika ausgenutzt wurde, heute aus Bergamotteöl vor dessen Verwendung entfernt.[BW91]

Um die therapeutische Wirksamkeit der PUVA-Therapie zu optimieren und gleichzeitig die Risiken eventueller Nebenwirkungen zu minimieren, sind in jüngerer Zeit eine Reihe synthetischer Psoralene entwickelt worden. Zu diesen gehören die Thio- und Selenoanaloge des Psoralens, die auch als Heteropsoralene bezeichnet werden. Sie gehen aus dem natürlichen Psoralen formal bei einfacher oder doppelter Substitution intracyclischen Sauerstoffs durch Schwefel oder Selen hervor (s. Abb. 8.2). Diese Heteropsoralene sind jedoch nicht nur als Kandidaten für den praktischen Einsatz von Interesse. Mit ihren variablen photophysikalischen Eigenschaften und ihrer gleichzeitig relativ ähnlichen Molekülgeometrie (ohne wechselnde periphere Substituenten) bilden sie außerdem gewissermaßen einen Testsatz für die Forschung. Vergleichende Untersuchungen an diesem Satz ermöglichen ein genaueres Verständnis der molekularen Mechanismen, die hinter der PUVA-Therapie und ihren Nebenwirkungen stehen.



X,Y = O, S oder Se

Abbildung 8.2: Struktur der Thio- und Selenoanaloge von Psoralen. Links: das in der Fachliteratur übliche Numerierungsschema (Lokanten). Rechts: Numerierungsschema für Psoralen entsprechend Chemical Abstracts (entnommen aus Ref. [Bon00]).

Während der PUVA-Behandlung gehen Psoralenmoleküle durch Absorption ultravioletter Strahlung in einen elektronisch angeregten Singulettzustand ( $S$ ) über. Das angeregte Psoralen könnte entweder direkt reagieren oder zunächst durch *Intersystem-Crossing* ( $S \rightsquigarrow T$ ) strahlungslos in einen Triplettzustand ( $T$ ) übergehen. Die Frage, ob für die photobiologische Aktivität ein Singulett- oder ein Triplettzustand Ausgangspunkt ist, wird in der Literatur mitunter unterschiedlich beantwortet und ist letzten Endes nicht endgültig geklärt (vgl. [ST79, AEM<sup>+</sup>00, MBK90]). Die vorliegende Arbeit will mit den Hilfsmitteln der Quantenchemie einen Beitrag zur Klärung dieser Frage leisten.

<sup>3</sup>In diesen Kurznamen findet das Numerierungsschema aus der Fachliteratur Anwendung, s. Abb. 8.2 (links).

Es liegt nahe, daß die Substitution von Sauerstoff durch Schwefel oder Selen in den Heteropsoralenen sich beträchtlich auf  $S \rightsquigarrow T$  *Intersystem-Crossing*-Raten und damit auf die Triplet-Quantenausbeute nach einer Photoanregung auswirken kann. Denn zum einen verändert die Heteroatomsubstitution die Größe der elektronischen Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen Singulett- und Tripletzuständen: Die Spin-Bahn-Aufspaltung in den Spektren der Atome steigt mit der Kernladungszahl sehr stark an.[Mar01] Ebenso ist bekannt, daß spinverbotene Prozesse wie Phosphoreszenz und *Intersystem-Crossing* durch einen Schweratoms substituenten drastisch beschleunigt werden können.[KM95] Ein bekanntes Beispiel für diesen (internen) Schweratomeffekt ist die Phosphoreszenz von 1,4-Dibrom-Naphthalen.[KM95] Zum anderen können das adiabatische elektronische Spektrum und damit die relative energetische Lage angeregter Zustände zueinander von der Heteroatomsubstitution abhängig sein. Diese relative Lage der Zustände bestimmt, welche Kanäle für den strahlungslosen Zerfall eines angeregten Zustands überhaupt zur Verfügung stehen. Zusätzlich beeinflusst sie über die Franck-Condon-Faktoren indirekt die Zeitkonstante eines energetisch zugänglichen Zerfallskanals (s. Kapitel 4).

Die quantenchemische Untersuchung der Photophysik der Psoralene und des Einflusses der Substitution von Heteroatomen ist Gegenstand des vorliegenden Kapitels 8. In Abschnitt 8.2 wird zunächst das heutige Wissen über die photobiologische Aktivität der Psoralene und ihre molekularen Grundlagen zusammengefasst. Abschnitt 8.3 beschreibt eine vergleichende Studie über vertikale elektronische Spektren und die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung für Psoralen und seine Heteroanaloge. Detaillierte Untersuchungen der Mutterverbindung Psoralen enthalten die Abschnitte 8.4 bis 8.6. Minima angeregter Zustände und der adiabatischen elektronischen Spektren finden sich in Abschnitt 8.4. Danach werden in den Abschnitten 8.5 und 8.6 Berechnungen der Raten spinverbotener Prozesse dargestellt. Während sich Abschnitt 8.5 den strahlenden Übergängen, also der Phosphoreszenz  $S_0 \leftarrow T_1$  widmet, beschäftigt sich Abschnitt 8.6 mit den strahlungslosen Zerfallsprozessen. Dabei wird besonderes Augenmerk auf das *Intersystem-Crossing*  $S \rightsquigarrow T$  von einem angeregten Singulettzustand in die Triplettmannigfaltigkeit gelegt.

## 8.2 Stand der Forschung

### 8.2.1 Die photobiologische Aktivität von Psoralenen

Während der letzten vierzig Jahre sind in der experimentellen Photobiologie und Photochemie große Anstrengungen unternommen worden, um sowohl die therapeutische Wirkung als auch die unerwünschten Nebenwirkungen von Psoralenen auf molekularer Ebene zu verstehen (Übersichtsartikel Ref. [Pot91, Ave89, ST79, HS95]). Auch wenn die Mechanismen der photobiologischen Aktivität noch nicht vollständig verstanden sind, so besteht doch Einigkeit darüber, daß zum einen Photocycloadditionen von Psoralenen an Biomoleküle und zum anderen Photoreaktionen, die reaktive Sauerstoffspezies erzeugen, eine wichtige Rolle spielen.

#### Photocycloadditionen an Biomoleküle

Psoralene reagieren in photochemisch erlaubten [2+2]-Cycloadditionen unter anderem mit Pyrimidinbasen und mit ungesättigten Fettsäuren.[DV95] Die Pyrimidinbasen Cytosin, Thymin und Uracil sind Bausteine der DNA bzw. RNA. Photoaddukte mit Psoralenen werden insbesondere von Thymin gebildet. Aber auch Psoralen-Cytosin-Addukte sind be-

kannt. Sowohl [2+2]-Cycloadditionen an freie Pyrimidinbasen und Pyrimidinnucleoside (insbesondere an Thymin und Thymidin) als auch an native DNA wurden festgestellt. [Mor90, DV95, LRB<sup>+</sup>82, SK83, DGL96] Die Reaktion von 8-MOP mit Thymin in einer Wasser-Ethanol-Matrix ist in Abb. 8.3 dargestellt.

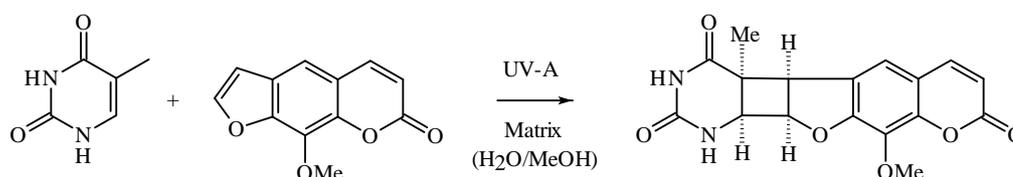


Abbildung 8.3: [2+2]-Photocycloaddition von 8-MOP und Thymin.[LRB<sup>+</sup>82]

Chemisch gesehen, sind Psoralene annelierte, heterocyclische Carbonylverbindungen: An den zentralen Phenylring sind in gegenüberliegenden Positionen ein sechsgliedriger Pyronring und ein fünfgliedriger Furanring anneliert. Der Pyronring trägt die Carbonylgruppe und weist außerdem eine Lactonstruktur auf. Die Einheit, welche sich allein durch Annelierung des Phenylrings und des Pyronrings ergibt, wird Coumarin genannt. Psoralene werden daher mitunter auch als (lineare) Furocoumarine bezeichnet. [2+2]-Photocycloadditionen von Psoralenen sind unter Beteiligung der C = C-Doppelbindung in den Positionen 2 und 3 im Furanring und der C = C-Doppelbindung in den Positionen 5 und 6 innerhalb des Pyronrings möglich. In der alternativen Numerierung sind dies die 4',5'- und die 3,4-Positionen.

Für den Spezialfall der Reaktion in Abb. 8.3 konnte mittels Röntgenstrukturanalyse die dargestellte Regio- und Stereoselektivität nachgewiesen werden.[LRB<sup>+</sup>82] Demnach läuft die Reaktion des 8-MOP mit der freien Thyminbase in der Matrix bevorzugt an der 2,3-Doppelbindung im Furanring unter Bildung eines Endo-Addukts<sup>4</sup> ab. Mit anderen Psoralenen und in flüssiger Lösung ist eine solche Regio- und Stereoselektivität aber weniger ausgeprägt: Im allgemeinen ist die Photocycloaddition von Thymin ebenfalls an der 5,6-Doppelbindung im Pyronring möglich, und auch Diaddukte aus einem Psoralenmolekül und zwei Thymineinheiten werden gebildet (s. Abb. 8.4).[ST79, Bon00] Dabei entstehen häufig Isomergemische. Ein Diaddukt kann nur gebildet werden, wenn die erste [2+2]-Photoaddition an der Furanseite stattfindet. Nur in diesem Fall ist nämlich der zurückbleibende Coumarinchromophor in der Lage, weiterhin Licht im UVA-Bereich zu absorbieren. Das Pyron-Monoaddukt enthält hingegen nur noch einen Benzofuranchromophor, der erst bei höheren Energien im UVB-Bereich absorbiert: In Ethanol bei 77 K wurde der 0-0-Übergang der Fluoreszenz von Benzofuran bei  $\bar{\nu}_{0-0}^f = 33100 \text{ cm}^{-1}$ , entsprechend einer Wellenlänge  $\lambda_{0-0}^f = 302 \text{ nm}$ , gefunden.[ZK89] Die [2+2]-Photocycloadditionen von Psoralen an Thymin sind im allgemeinen reversibel.

Im Falle nativer DNA wird das Psoralen vor der eigentlichen Photocycloaddition zunächst in die DNA-Doppelhelix eingelagert. Für diese Interkalation ist keine Photoanregung erforderlich. In einem Modell aus Kraftfeldrechnungen bildet sich eine *Sandwich*-Struktur, in der das Psoralen zwischen zwei Basenpaaren der DNA liegt. Nach Photoanregung im

<sup>4</sup>In der Originalliteratur wird es als *cis*- oder genauer als *cis-syn*-Addukt bezeichnet.[LRB<sup>+</sup>82]

UVA-Bereich kann das so interkalierte Psoralen Mono- oder Diaddukte mit Pyrimidinbasen in seiner unmittelbaren Umgebung bilden. Diaddukte bewirken dabei *Crosslinks* (Querverbindungen) zwischen den beiden Strängen der DNA. Die für die mitotische Zellteilung notwendige DNA-Replikation wird durch die Bildung von Psoralen-Addukten und *Crosslinks* beeinträchtigt. Unkontrollierte Zellteilung und Überproduktion von Zellen (Hyperproliferation), welche zu schorfigen und schuppenbildenden Hautbereichen führen, sollen auf diese Weise durch die Photocycloaddition von Psoralenen an Thyminbasen der DNA inhibiert werden. Dies gilt als entscheidend für die therapeutische Wirkung der PUVA-Behandlung von Psoriasis. Es wird allerdings untersucht und diskutiert, welches Krebsrisiko diese Therapie mit sich bringt.[Gas95]

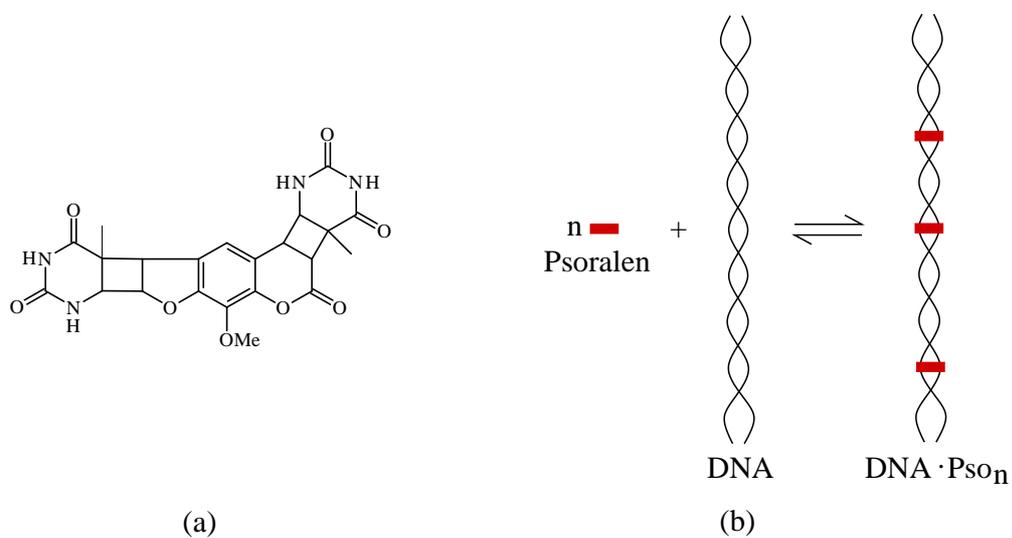


Abbildung 8.4: a: Diaddukt von 8-MOP und zwei Thymineinheiten. b: Schematische Darstellung der Bildung von *Crosslinks* innerhalb eines DNA-Doppelstrangs.

Die PUVA-Therapie von Vitiligo basiert wahrscheinlich auf der [2+2]-Photocycloaddition von Psoralenen an ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate, insbesondere an Lecithin.[DV95] *In vitro* wurden Photocycloaddukte von TMP und Ölsäuremethylester und von 8-MOP und Lecithin nachgewiesen.[DV95] Während TMP mit Ölsäuremethylester in alkoholischer Lösung bevorzugt unter Beteiligung der 5,6-Doppelbindung im Pyronring reagiert, bildet 8-MOP mit Lecithin sowohl 5,6- als auch 2,3-Addukte.[DV95] Diese Psoralen-Lecithin-Addukte wurden auch *in vivo* nachgewiesen.[DV95]

Lecithin gehört chemisch zur Gruppe der Phosphoglyceride.[BW91] Das sind fettähnliche Triglyceride, die neben zwei langkettigen Fettsäureresten noch einen Phosphorsäurerest mit einer Base tragen. Lecithine sind wichtiger Bestandteil von Zellmembranen. In der lebenden Zelle können Psoralen-Lecithin-Addukte von Phospholipasen unter Bildung von Psoralen-Fettsäure-Addukten gespalten werden.[DV95] Letztere sind in der Lage, die Funktion von Diacylglycerol als Botenstoff zur Aktivierung des Enzyms Proteinkinase C zu imitieren. Dadurch wird die Produktion des Pigments Melanin in Hautzellen bzw. die Bildung von Melanocyten in der Haut stimuliert. Im Gegensatz zum antiproliferativen Effekt, der mit der Photocycloaddition von Psoralenen an DNA-Basen einhergeht, liegt hier daher ein proliferativer Effekt vor.[AEM<sup>+</sup>00]

## Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies

Als reaktive Sauerstoffspezies werden sauerstoffhaltige Verbindungen bezeichnet, die Biomoleküle unter physiologischen Bedingungen oxidativ angreifen können.[SS02] Dazu zählen neben Radikalen wie dem Hydroxylradikal  $\text{OH}^\ominus$ , dem Peroxylradikal  $\text{ROO}^\ominus$  oder dem Superoxidradikalanion  $\text{O}_2^{\ominus}$  auch Moleküle wie Wasserstoffperoxid  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Singulett-sauerstoff  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ .

Singulett-sauerstoff ist Disauerstoff ( $\text{O}_2$ ), der sich nicht im elektronischen Grundzustand  $^3\Sigma_g^-$ , sondern im untersten angeregten elektronischen Zustand  $^1\Delta_g$  befindet. Die adiabatische Anregungsenergie dieses Zustands beträgt  $7918.1 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $94.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . [HH89] Der entsprechende 0-0-Übergang liegt bei  $7882.39 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $94.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . [HH89]

Singulett-sauerstoff ist in der Gasphase sehr langlebig: Der strahlende Übergang  $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$  vom angeregten Zustand in den Grundzustand ist zunächst spinverboten. Gemäß den Auswahlregeln der  $D_{\infty h}$ -Punktgruppe ist er aber zusätzlich elektrisch und magnetisch dipolverboten, und lediglich elektrisch quadrupolerlaubt. Diese Auswahlregeln gelten allerdings für reine Spinzustände. Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung wurde von Klotz *et al.* ein theoretischer Wert von 5270 s für die Strahlungslebensdauer des  $^1\Delta_g$ -Zustands aus einer korrelierten *ab-initio*-Rechnung bestimmt. [KMP<sup>+</sup>84] Der Übergang  $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$  — genauer in den  $\Omega$ -Komponenten der Zustände:  $\Omega = 2 \rightarrow \Omega = 1$  — „borgt sich“ über die Spin-Bahn-Wechselwirkung Intensität von den spinerlaubten und magnetisch dipolerlaubten Übergängen  $^1\Delta_g \rightarrow ^1\Pi_g$  und  $^3\Pi_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ . [KMP<sup>+</sup>84] Einen um Größenordnungen geringeren Beitrag zur Intensität besitzt der Übergang  $\Omega = 2 \rightarrow \Omega = 0$ , welcher von elektrischen Quadrupol-Termen herrührt. [KMP<sup>+</sup>84] Der experimentelle Wert für die Strahlungslebensdauer des  $^1\Delta_g$ -Zustands beträgt 3900 s. [BWW65]

Allerdings wurde gefunden, daß die Oszillatorstärke der Absorption  $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Delta_g$  in Lösung durch intermolekulare Effekte um einen Faktor 1000 gesteigert werden kann. [LK73] Rechnungen sagen vorher, daß die Intensität des Übergangs  $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Delta_g$  allein durch Kollisionen mit molekularem Wasserstoff um einen Faktor 10 anwachsen kann. [MÅ97] Der Effekt basiert darauf, daß in den Stoßkomplexen die (*g/u*)-Symmetrie gebrochen wird und deswegen zusätzliche Mechanismen der Intensitätsborgung greifen können. Durch Komplexbildung mit anderen, stärker polarisierbaren Molekülen wird eine Steigerung um eine weitere Größenordnung erwartet. [MÅ97]

Wegen der extrem niedrigen Schwingungszustandsdichte spielt rein intramolekulare strahlungslose Relaxation praktisch keine Rolle. [MK72]  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  relaxiert daher in erster Linie physikalisch durch Stöße mit anderen Molekülen (*Quenching*) oder durch chemische Reaktionen. Die gemessene Lebensdauer in Luft bei einem Druck von 1 Atmosphäre beträgt  $\approx 76 \text{ ms}$ . [Bon00] In kondensierter Phase resultieren je nach Solvens Lebensdauern im Bereich von  $\approx 2 \mu\text{s}$  (in  $\text{H}_2\text{O}$ ) bis  $\approx 1 \text{ ms}$  (in  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ). [MK72, Tur91] Mit organischen Verbindungen, insbesondere Alkenen und konjugierten Dienen, geht Singulett-sauerstoff vielfältige Reaktionen ein, die auch in der präparativen organischen Photochemie Anwendung finden. [Tur91, Bon00]

Mögliche Mechanismen zur Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies nach Photoanregung von Psoralenen sind in Abb. 8.5 dargestellt. Man unterscheidet Mechanismen vom Typ I und II. [Pot91, Har95] Die Reaktionen vom Typ I zeichnen sich durch einen Elektronen- oder Wasserstoffatomtransfer aus. In den Reaktionen vom Typ II findet hingegen ein Transfer von elektronischer Anregungsenergie statt.

**Typ I** *Direkter Elektronentransfer:*



**Typ I** *Elektronentransfer über einen Donor D:*



**Typ II** *Energietransfer- oder Elektronenaustausch-Mechanismus:*



Abbildung 8.5: Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies nach Photoanregung von Psoralenen (adaptiert nach Ref. [LRE03]).

Der einfachste Typ-I-Mechanismus ist der direkte Elektronentransfer von einem Psoralenmolekül auf Disauerstoff unter Bildung eines Superoxidradikalanions. Dabei wird das Psoralenmolekül zunächst in einem Zweiphotonenprozess ionisiert, wobei ein Elektron an das Solvat abgegeben wird.[Pot91] Das solvatisierte Elektron reduziert anschließend den Sauerstoff. Als Zweiphotonenprozess ist der direkte Elektronentransfer nur bei hohen Lichtintensitäten und tiefen Temperaturen wahrscheinlich. Ansonsten relaxiert der nach der Absorption des ersten Photons entstehende intermediäre angeregte Zustand bereits vor der zweiten Absorption. Das entstehende Superoxid ist selbst mäßig reaktiv, kann aber in reaktive Hydroxylradikale oder Wasserstoffperoxid umgewandelt werden.[Bon00, Pot91]

Beim Elektronentransfer über einen Donor D oxidiert ein Psoralenmolekül, das sich nach Photoabsorption und *Intersystem-Crossing* in einem Triplettzustand befindet, zunächst ein als Donor fungierendes Biomolekül. Das Psoralenradikalanion reduziert anschließend Disauerstoff unter Bildung eines Superoxidradikalanions. Für Thymin und Tryptophan sind *Charge-Transfer*-Komplexe mit Triplett-Psoralenen berichtet worden, die eventuell bei deren Photooxidation nach dem Typ-I-Mechanismus als Zwischenprodukt eine Rolle spielen.[Pot91] Die betreffenden Reaktionsgleichungen in Abb. 8.5 sollen diese Prozesse lediglich summarisch wiedergeben, ohne auf Details der Mechanistik einzugehen.

Der Typ-II-Mechanismus, bei dem Singulett-Sauerstoff produziert wird, ist eine Photosensibilisierung in dem in der Photochemie üblichen Sinn: Ein Psoralen in einem Triplettzustand überträgt seine elektronische Anregungsenergie auf Disauerstoff im Grundzustand, welcher dadurch in den angeregten Singulettzustand  ${}^1\Delta_g$  übergeht. Der Gesamtspin aller Reaktanden bleibt bei der Reaktion erhalten (Wigner-Regel). Voraussetzung für diese Sensibilisierung ist im allgemeinen, daß der niedrigste Triplettzustand ( $T_1$ ) des Sensibilisators eine Anregungsenergie von mindestens  $7882 \text{ cm}^{-1}$  entsprechend der des  ${}^1\Delta_g$ -Zustands des Sauerstoffs hat. Falls jedoch der energetisch niedrigste angeregte Singulettzustand des Sensibilisators (Sens) um mindestens diesen Betrag oberhalb dessen  $T_1$ -Zustand liegt, sind

nach Photoanregung auch folgende Prozesse möglich:



Dadurch kann die Quantenausbeute  $\Phi_\Delta$  für die Produktion von Singulett-Sauerstoff größer als die Triplettquantenausbeute  $\Phi_T$  und größer als eins werden: Das theoretische Maximum liegt bei  $\Phi_\Delta^{max} = 2$ . Die  $\Phi_\Delta$ -Werte einzelner Psoralene unterscheiden sich beträchtlich.[Pot91]

Die reaktiven Sauerstoffspezies können eine Reihe von Biomolekülen wie Aminosäuren, Lipide und DNA oxidativ angreifen.[Pot91, DV95] Die Frage, welche positiven oder negativen Auswirkungen dadurch in der PUVA-Therapie entstehen, entzieht sich deswegen einer kurzen Antwort. Meist werden Nebenwirkungen der PUVA-Therapie wie Erytheme mit reaktiven Sauerstoffspezies in Verbindung gebracht. Es konnte gezeigt werden, daß die Erythembildung in einer PUVA-Behandlung bei gleichzeitiger Gabe von Radikalfängern oder Singulett-Sauerstoff-*Quenchern* wie Tocopherol vermindert ist.[Pot91]

Die durch reaktive Sauerstoffspezies hervorgerufenen physiologischen Wirkungen werden auch als (sauerstoffabhängige) photodynamische Effekte bezeichnet, um zu betonen, daß nicht der photoangeregte Chromophor (das Psoralen), sondern eine reaktive Sauerstoffspezies physiologisch relevant ist.[Bon00]. Entsprechend werden Photochemotherapien und Photodynamische Therapien (PDT) unterschieden.[Bon00] Während bei ersterer der eingesetzte Farbstoff — wie in der Photocycloaddition von Psoralenen an DNA-Basen — selbst photobiologisch aktiv ist, wird bei letzterer der therapeutische Effekt durch reaktive Sauerstoffspezies erzielt. Die PDT von Hautkrebs mit Porphyrinen und Phthalocyaninen ist ein bekanntes Beispiel.[Bon00]

In der englischsprachigen Literatur werden die Prozesse zur Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies häufig auch als *Photosensitization* (Photosensibilisierung) bezeichnet (z. B. in Ref. [Har95]). Der Begriff Photosensibilisierung wird allerdings in der Photochemie in einer etwas anderen und vom Standpunkt des Chemikers präziseren Weise verwendet (ausschließlich für den Typ-II-Mechanismus), so daß hier diese Prozesse als photodynamische Prozesse bezeichnet werden.<sup>5</sup>

### Weitere Wirkmechanismen

In der Literatur werden weitere Prozesse erwähnt, die möglicherweise zur photobiologischen Aktivität der Psoralene beitragen.

So reagieren Psoralene mit DNA oder deren Bausteinen nicht nur in [2+2]-Photocycloadditionen mit Pyrimidinbasen. Mit Purinnucleosiden wurden zusätzlich kovalent gebundene Addukte gefunden, die eine C – C-Einfachbindung zwischen einem Kohlenstoffatom aus dem Desoxyribose-Residuum des Nucleosids und dem Kohlenstoffatom 5 im Pyronring des Psoralens aufweisen.[Mor90, Shi95]

---

<sup>5</sup>Photocycloadditionen von Psoralenen werden gelegentlich (beispielsweise in Ref. [DV95]) ohne irgendeinen Bezug auf das Attribut „photodynamisch“ als Reaktionen vom Typ III bezeichnet, womit die Sprachkonfusion nahezu perfekt sein dürfte.

Außerdem wird in Erwägung gezogen, daß Proteine nicht nur durch die reaktiven Sauerstoffspezies aus photodynamischen Mechanismen geschädigt werden, sondern ebenfalls durch kovalente Bindung von Psoralenen und Photooxidationsprodukten von Psoralenen. [DV95, Pot91] Die mögliche Rolle von hochreaktiven und toxischen Photooxidationsprodukten von Psoralenen ist besonders von Potapenko betont worden. [Pot91] Unter den vielfältigen Photooxidationsprodukten wurden Coumarinderivate identifiziert, die aus den Psoralenen durch Öffnung des Furanrings entstehen. [Pot91]

Ein völlig anderer Wirkungsmechanismus wurde außerdem in Zellkulturexperimenten mit menschlichen Zellen und Mäusezellen gefunden. [DV95, Pot91] In Biomembranen existieren hochspezifische Bindungsplätze für Furocoumarine. Werden diese von Psoralenen besetzt, kann nach UVA-Bestrahlung die Membranstruktur derart geändert werden, daß die Bindung von wachstumsregulierenden Peptiden nicht mehr möglich ist.

## 8.2.2 Experimentelle Forschung zur Photophysik von Psoralenen

Die ersten spektroskopischen Untersuchungen über elektronisch angeregte Zustände von Psoralenen wurden um 1970 durchgeführt. Seitdem wurden eine Vielzahl von Arbeiten veröffentlicht, die photophysikalische Fragestellungen für Psoralene behandeln. Im vorliegenden Abschnitt wird versucht, aus dieser Fülle die Quintessenz herauszuziehen, die alle Psoralene und nicht nur ein einzelnes System charakterisiert.

Absorptionspektren von Psoralenen und Coumarinen in Solventien wie Ethanol, Methanol, Cyclohexan und Hexafluoro-2-Propanol wurden von Moore *et al.* und Matsumoto und Ohkura veröffentlicht. [MHS71, MO78] Die erste — mäßig intensive — Absorptionsbande von Psoralenen zeigt meist ein Maximum bei Wellenlängen  $\lambda < 350$  nm, während stärkere Übergänge erst im UVB- oder UVC-Bereich auftreten. Eine Zusammenstellung von experimentellen Absorptionsmaxima von Psoralen aus der Literatur ist in Tab. 8.2 in Abschnitt 8.3 zu finden.

Von Song *et al.* wurden für eine Reihe von Psoralenen und Coumarinen Absorptions- und Emissionsspektren in Ethanolmatrizen bei tiefen Temperaturen (meist 77 K, teils 12 K) gemessen. [MS73, SHMH71] Alle untersuchten Psoralene zeigen sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz, wobei die Phosphoreszenzbande im Gegensatz zur Fluoreszenzbande im allgemeinen eine ausgeprägte Schwingungsstruktur aufweist (vgl. Abbildung 8.6). Dies trifft auch für Coumarin und eine Reihe von Coumarinderivaten zu. Unsubstituiertes Psoralen phosphoresziert in Ethanol bei 77 K mit einer 0-0-Wellenlänge von  $\lambda_{0-0}^P = 456$  nm ( $\bar{\nu}_{0-0}^P = 21930$  cm<sup>-1</sup>). [MS73] In den Schwingungsprogressionen der Phosphoreszenzbande wurden als Grundtöne 360 cm<sup>-1</sup>, 718 cm<sup>-1</sup>, 1276 cm<sup>-1</sup> und 1586 cm<sup>-1</sup> identifiziert (in Ethanol bei 12 K, Fehler jeweils  $\pm 30$  cm<sup>-1</sup>). [MS73] Aufgrund der langen Lebensdauer von  $\tau_{T_1} \approx 0.66$  s wurde der energetisch niedrigste Tripletzustand  $T_1$  als ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustand charakterisiert. [SHMH71] Das Maximum der strukturlosen Fluoreszenzbande liegt bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{\max}^F = 409$  nm ( $\bar{\nu}_{\max}^F = 24450$  cm<sup>-1</sup>).

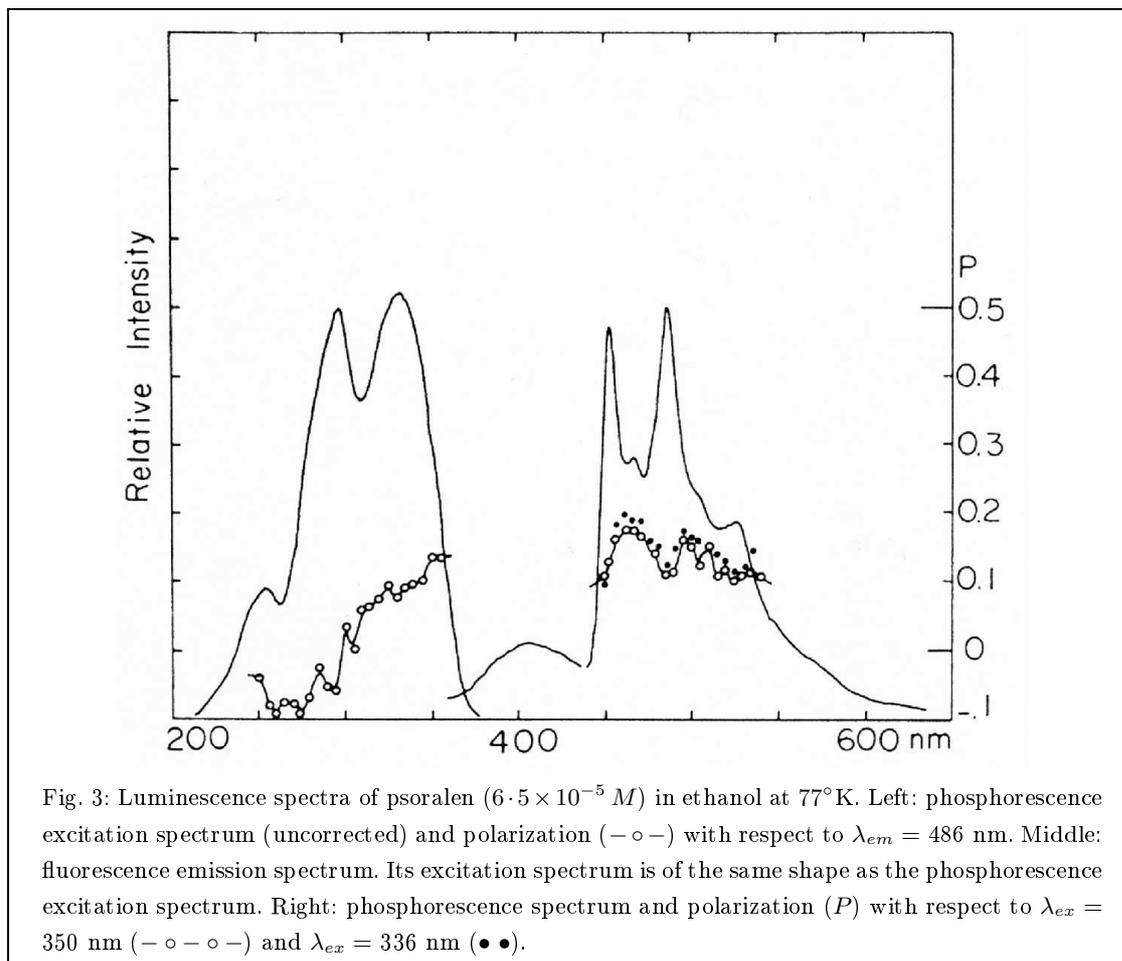


Fig. 3: Luminescence spectra of psoralen ( $6.5 \times 10^{-5} M$ ) in ethanol at  $77^\circ K$ . Left: phosphorescence excitation spectrum (uncorrected) and polarization ( $-\circ-$ ) with respect to  $\lambda_{em} = 486$  nm. Middle: fluorescence emission spectrum. Its excitation spectrum is of the same shape as the phosphorescence excitation spectrum. Right: phosphorescence spectrum and polarization ( $P$ ) with respect to  $\lambda_{ex} = 350$  nm ( $-\circ-\circ-$ ) and  $\lambda_{ex} = 336$  nm ( $\bullet\bullet$ ).

Abbildung 8.6: Experimentelle Spektren für Psoralen von Song *et al.*: Phosphoreszenzemission (rechts), Fluoreszenzemission (Mitte) und Phosphoreszenzanregung (links). (Aus Ref. [SHMH71], weitere Erklärungen in der mitabgedruckten Originallgende).

Die Quantenausbeute der Fluoreszenz beträgt mit  $\Phi_F \approx 0.019$  nur einen Bruchteil der Quantenausbeute der Phosphoreszenz mit  $\Phi_P \approx 0.13$ . [MS73] Für die Triplettquantenausbeute in Ethanol wurde von Sá e Melo *et al.* der Wert  $\Phi_T = 0.06$  angegeben, welcher aus einem Vergleich der Triplett-Triplett-Absorption des Systems und eines Standards erhalten wurde. [SAB<sup>+</sup>79]<sup>6</sup> Mit derselben Technik erhielten Bensasson *et al.* in den Solventien Benzen bzw. Wasser die Werte  $\Phi_T = 0.034$  bzw.  $\Phi_T = 0.45$ . [BLS78] Wenn die Summe der Quantenausbeuten  $\Phi_F$  und  $\Phi_T$  in nichtwässriger Lösung sehr viel kleiner als eins ist, muß die Mehrzahl der photoangeregten Psoralenmoleküle allerdings über einen strahlungslosen Zerfallskanal relaxieren. Mantulin und Song vermuteten, daß ein Singulettzustand mit ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Charakter fast entartet zum fluoreszierenden ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustand sei und in dessen raschen strahlungslosen Zerfall zum Grundzustand durch interne Konversion involviert sei. [MS73]

<sup>6</sup>Sá e Melo *et al.* geben in derselben Arbeit für die intrinsische Zerfallskonstante des  $T_1$ -Zustands in Ethanol den Wert  $k_I = 2 \cdot 10^5 s^{-1}$  und für das Triplettlöschen durch den Grundzustand gemäß der Reaktion  $^1PSO(T_1) + PSO(S_0) \rightarrow \text{Produkte}$  die Geschwindigkeitskonstante  $k = 1.9 \cdot 10^9 dm^3 mol^{-1} s^{-1}$  an.

In einem Übersichtsartikel von Song und Tapley (Ref. [ST79]) aus dem Jahre 1979 wurden die zu dieser Zeit vorliegenden Kenntnisse über die Photophysik des Psoralens in einem Jablonski-Diagramm zusammengefaßt, wie es in Abb. 8.2.2 wiedergegeben ist. Die dunklen ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustände entzogen sich allerdings dem direkten spektroskopischen Nachweis im Experiment, so daß ihre energetische Positionierung im Diagramm als unsicher betrachtet werden muß. Damit bleibt es letzten Endes lediglich eine Hypothese, daß das Singulett-Triplett-Intersystem-Crossing  $S \rightsquigarrow T$  bevorzugt über den eingezeichneten Kanal verläuft, in welchem ein  ${}^3(n \rightarrow \pi^*)$ -Zustand als intermediärer Zustand fungiert.

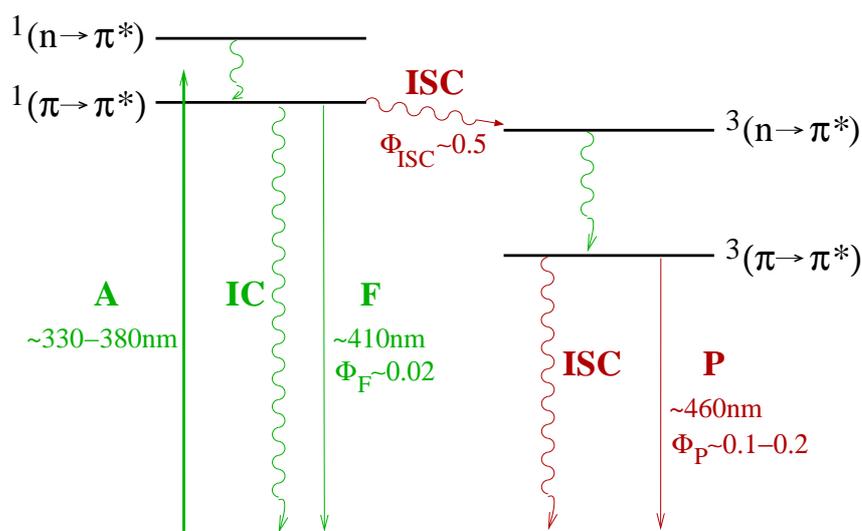


Abbildung 8.7: Jablonski-Diagramm für Psoralen: unterste angeregte Zustände und photochemische Prozesse (nach Song und Tapley [ST79]).

Die Lebensdauer des  $S_1$ -Zustands einer Reihe von Psoralenen und auch von Coumarinen wurde mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen untersucht: Poppe und Grossweiner bestimmten für 8-MOP die Zeitkonstante des Fluoreszenzzerfalls zu 1.9 ns in Wasser und 2.5 ns in Glycerol.[PG75] Andreoni *et al.* führten unter anderem Messungen an Psoralen, 5-MOP und 8-MOP in Wasser und Ethanol durch, wobei für Psoralen auch Wasser-Ethanol-Mischungen variabler Konzentration als Solvens eingesetzt wurden.[ACD<sup>+</sup>85] Ihre Analyse ergab, daß die Fluoreszenzemission der Psoralene im allgemeinen nicht nach einem einfachen monoexponentiellen Zeitgesetz abklingt. Statt dessen werden die experimentellen Abklingkurven erst durch eine Linearkombination von zwei oder gar drei Exponentialfunktionen zufriedenstellend beschrieben, was auf die simultane Anwesenheit einer entsprechenden Zahl konkurrierender Prozesse oder auch verschiedener Spezies hinweist. Für die Mutterverbindung Psoralen erhielten Andreoni *et al.* in Wasser einen biexponentiellen Zerfall mit Zeitkonstanten von 4.08 ns (Gewicht 4.6%) und 0.89 ns (Gewicht 95.4%), während in reinem Ethanol drei Zeitkonstanten von 4.01 ns (Gewicht 8.4%), 1.52 ns (Gewicht 5.2%) und 0.20 ns (Gewicht 86.4%) benötigt wurden. In reinem Ethanol ist die Lebensdauer des  $S_1$ -Zustands also beträchtlich kürzer als in Wasser.

Weitere Untersuchungen von Lim *et al.* an 8-Methoxypsoralen (8-MOP) und 4,5',8-Trimethylpsoralen (TMP) zeigten eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  von der Polarität und Protizität des Solvens und auch der Temperatur.[LLL82] Gleiches

gilt auch für die Triplettquantenausbeute  $\Phi_T$ . Beide Quantenausbeuten fallen ab, wenn die Polarität oder Protizität des Solvens abnimmt oder die Temperatur zunimmt.

Als Erklärungsmodell formulierten Lim *et al.* das Bild vom Proximitätseffekt.[LLL82, Lim86] Die physikalische Basis dieses Modells ist ausführlich in Abschnitt 4.7 beschrieben. Angewandt auf Psoralene, wird als wichtigster Konkurrenzprozess zur Fluoreszenz und zum Singulett-Triplett-*Intersystem-Crossing* die interne Konversion zum Grundzustand  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  angesehen. Deren Rate soll durch eine vibronische Kopplung zwischen den Zuständen  $S_1(2^1A', \pi \rightarrow \pi^*)$  und  $S_2(1^1A'', n \rightarrow \pi^*)$  positiv beeinflusst werden, was wiederum für die Quantenausbeuten  $\Phi_F$  und  $\Phi_T$  negative Folgen hätte. Die betreffende Kopplung — der Pseudo-Jahn-Teller-Effekt — kann im vorliegenden Fall nur durch eine  $A''$ -symmetrische Schwingung, also eine *Out-Of-Plane-(oop)*-Schwingung vermittelt werden. Ansonsten verschwindet nach der Gruppentheorie das Wechselwirkungsmatrixelement.

Die Abhängigkeit der Quantenausbeuten  $\Phi_F$  und  $\Phi_T$  von der Solvenspolarität wird von Lim nun mit der Stärke des Pseudo-Jahn-Teller-Effekts und damit der solvensabhängigen Energiedifferenz  $\Delta E = E(S_2) - E(S_1)$  der Zustände  $S_1(2^1A', \pi \rightarrow \pi^*)$  und  $S_2(1^1A'', n \rightarrow \pi^*)$  in Verbindung gebracht. Weil  $(n \rightarrow \pi^*)$ -Zustände meist ein kleineres Dipolmoment als  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustände und auch der Grundzustand haben, werden sie in der Regel mit zunehmender Polarität des Solvens blauverschoben. Für  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustände beobachtet man hingegen tendenziell eher eine Rotverschiebung bei steigender Solvenspolarität. Sind in apolaren Lösungsmitteln  $S_2(n \rightarrow \pi^*)$  und  $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$  fast entartet, so werden sie mit zunehmender Solvenspolarität zunehmend besser separiert werden ( $\Delta E$  zunehmend positiv). Durch diese Solvens-*Shifts* wird nach Lim nun die Rate der internen Konversion  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  entscheidend beeinflusst: Sie ist in apolaren Lösungsmitteln größer als in polaren, weil kleine Energiedifferenzen  $\Delta E$  den Pseudo-Jahn-Teller-Effekt begünstigen. Auch zur Begründung der Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten  $\Phi_F$  und  $\Phi_T$  zieht Lim den Konkurrenzprozess  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  heran. Wegen des Pseudo-Jahn-Teller-Effekts soll die interne Konversion  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  besonders effizient thermisch aktivierbar sein (siehe Abschnitt 4.7). Dies soll bewirken, daß die Quantenausbeuten  $\Phi_F$  und  $\Phi_T$  mit steigender Temperatur stark abnehmen.

Lim selbst weist allerdings in Ref. [Lim86] darauf hin, daß das Bild des Proximitätseffekts insofern recht stark vereinfacht ist, als es die relative Lage von Triplettzuständen relativ zu  $S_1$  und die Frage nach der variablen Effektivität des Singulett-Triplett-ISC nicht einschließt.

Der Einfluß des Solvens auf die photophysikalischen Eigenschaften von Psoralenen ist Gegenstand einer Reihe weiterer Studien: Für TMP wurde von Ishikawa die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenz in unpolarem Cyclohexan in Gegenwart eines starken Wasserstoffbrückendonors (Trichloressigsäure) mit einer Auflösung im Picosekundenbereich gemessen.[Ish90] Aus dem Abklingverhalten der Fluoreszenz bestimmte Ishikawa zwei Zeitkonstanten von  $(14.5 \pm 1.5)$  ps bzw.  $(360 \pm 15)$  ps, welche er freiem TMP in Cyclohexan bzw. dem Komplex Wasserstoffbrückendonor·TMP zuordnete. Zusätzlich konnte er aus den  $S_1$ -Lebensdauern und den Fluoreszenzquantenausbeuten auf die Fluoreszenzraten der beiden Formen schließen, welche er mit  $k_F^{\text{TMP}} = 3.3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $k_F^{\text{TMP}\cdot\text{H}^-} = 7.6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  angab.[Ish90] Für unsubstituiertes Psoralen wurde in einer neueren Untersuchung von Sá e Melo *et al.* die Triplettquantenausbeute  $\Phi_T$  in Solventien verschiedener Polarität über die Triplett-Triplett-Absorption bestimmt und mit gängigen Parametern für die Solvenspolarität wie dem  $E_T(30)$ -Wert nach Dimroth und Reichardt korreliert.[SBRHS93] Die gefundenen Extremwerte sind  $\Phi_T = 0.009$  in *n*-Hexan und  $\Phi_T = 0.545$  in Wasser.[SBRHS93] Für TMP wurden von Losi *et al.* die Triplettquantenausbeute  $\Phi_T$  und die Quantenausbeute der

$^1\text{O}_2$ -Produktion  $\Phi_\Delta$  in verschiedenen Solventien auch mit photoakustischen Methoden gemessen.[LBV95] In Ethanol ergaben sich die Werte  $\Phi_T = 0.44$  und  $\Phi_\Delta = 0.3$ . Eine ausgeprägte Solvensabhängigkeit des  $\Phi_T$ -Werts wurde in dieser Studie allerdings nicht festgestellt. Für TMP stimmt dies durchaus mit anderen Resultaten überein.[BCGM93, KLT86]

Die Produktion und die Eigenschaften von Psoralenradikalkationen, die in den direkten Typ-I-Mechanismus nach Abb. 8.5 involviert sind, wurden in jüngerer Zeit von Wood *et al.* untersucht.[WJ97, WMCJ00, CWM<sup>+</sup>01] Außerdem wurden die Lumineszenzspektren von 8-MOP und seinen Photoprodukten bei tiefen Temperaturen in Matrizen gemessen.[BC00]

### 8.2.3 Spezielle Studien über Heteropsoralene

Während sich in der Mutterverbindung Psoralen in den Positionen X im Furanring und Y im Pyronring Sauerstoff befindet, enthalten Heteropsoralene an mindestens einer dieser Positionen Schwefel oder Selen (siehe Abb. 8.8). Um die nachfolgende Darstellung der bisherigen Forschung über Heteropsoralene zu erleichtern, ist in Tab. 8.1 neben den IUPAC-Bezeichnungen zusätzlich eine Kurzbezeichnung für die einzelnen Verbindungen angegeben. Alle diese Verbindungen sind in den 90er Jahren synthetisiert worden.[JCR94, SPJV92]

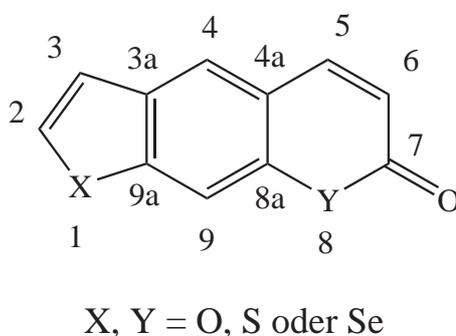


Abbildung 8.8: Struktur von Psoralen und seinen Thio- und Selenoanaloga. Nachfolgend wird durchgängig die dargestellte Numerierung für die Mutterverbindung verwendet.

Tabelle 8.1: Nomenklatur von Psoralen und seinen Thio- und Selenoanaloge. Die Positionen der intracyclischen Heteroatome X und Y sind in Abb. 8.8 dargestellt.

X	Y	Heteropsoralen (IUPAC-Name)	Abkürzung <sup>a</sup>
O	O	7H-Furo [3,2-g] [1] benzopyran-7-on	PSO(O-O)
O	S	7H-Thiopyrano [3,2-f] [1] benzofuran-7-on	PSO(O-S)
O	Se	7H-Selenopyrano [3,2-f] [1] benzofuran-7-on	PSO(O-Se)
S	O	2H-Thieno [3,2-g] [1] benzopyran-2-on	PSO(S-O)
Se	O	2H-Selenolo [3,2-g] [1] benzopyran-2-on	PSO(Se-O)
S	S	7H-Thieno [3,2-g] [1] benzothiopyran-7-on	PSO(S-S)
S	Se	7H-Selenopyrano [3,2-f] [1] benzothiophen-7-on	PSO(S-Se)
Se	S	2H-Selenolo [3,2-g] [1] benzothiopyran-2-on	PSO(Se-S)
Se	Se	7H-Selenolo [3,2-g] [1] benzoselenopyran-7-on	PSO(Se-Se)

<sup>a</sup> nach Collet *et al.* [CHP<sup>+</sup>96]

Die spektroskopischen Eigenschaften von fünf Heteropsoralenen (PSO(O-S), PSO(Se-O), PSO(Se-S), PSO(S-Se) und PSO(Se-Se)) sind von Aloisi *et al.* untersucht worden.[AEM<sup>+</sup>00] Die Absorption, die Fluoreszenzemission, die Triplett-Triplett-Absorption und die Produktion von Singulett-Sauerstoff wurden in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Dabei wurde für die beiden Psoralene mit Selen im Pyronring (PSO(S-Se) und PSO(Se-Se)) selbst in dem stark polaren und protischen Lösungsmittel Trifluorethanol keine Fluoreszenz gefunden. Diese beiden Verbindungen und PSO(Se-S) ergaben auch keine detektierbaren Triplets bei Sensibilisierung mit Benzophenon in Benzen, obwohl der Triplettzustand des Sensibilisators effektiv gequenchet wurde. In Trifluorethanol wurden hingegen für alle Systeme Triplett-Triplett-Absorption, Singulett-Sauerstoff-Produktion und die Sensibilisierung von  $\beta$ -Carotin-Triplets festgestellt, was auf die Anwesenheit von Psoralenmolekülen im Triplettzustand hinweist. Die Autoren zogen die Schlußfolgerung, daß Triplettzustände von PSO(Se-S), PSO(S-Se) und PSO(Se-Se) in Benzen zwar populiert werden, aber deren Lebensdauer in diesem Solvens sehr kurz ist. Die Quantenausbeuten  $\Phi_{\Delta}$  der Produktion von Singulett-Sauerstoff durch Heteropsoralene waren meist hoch, hingen aber stark vom Solvens ab: PSO(Se-O) zeigt beispielsweise Werte von  $\Phi_{\Delta} = 0.33$  in Benzen bis  $\Phi_{\Delta} = 0.97$  in Trifluorethanol. Für PSO(O-S) lauten die entsprechenden Werte 0.33 (Benzen) und 0.58 (Trifluorethanol). Aus den Daten wurde auf die Raten und Quantenausbeuten der einzelnen strahlenden und nicht strahlenden Übergänge geschlossen. Allerdings wurden die Triplettquantenausbeuten  $\Phi_T$  in vielen Fällen aus den  $\Phi_{\Delta}$ -Werten bestimmt, was nach Abschnitt 8.2.1 etwas fragwürdig erscheint.

Von Seret *et al.* wurden Quantenausbeuten  $\Phi_{\Delta}$  der Produktion von Singulett-Sauerstoff für alle Heteropsoralene in CCl<sub>4</sub> gemessen.[SPJV92] Sehr hohe Werte ergaben sich dabei insbesondere für PSO(S-S) ( $\Phi_{\Delta} = 0.151$ ) und PSO(S-Se) ( $\Phi_{\Delta} = 0.173$ ), relativ niedrige Werte hingegen für PSO(O-S) ( $\Phi_{\Delta} = 0.016$ ), PSO(Se-O) ( $\Phi_{\Delta} = 0.0037$ ), PSO(Se-S) ( $\Phi_{\Delta} = 0.020$ ) und PSO(Se-Se) ( $\Phi_{\Delta} = 0.023$ ). Zum Vergleich: Die Mutterverbindung Psoralen zeigt in CCl<sub>4</sub> die Quantenausbeute  $\Phi_{\Delta} = 0.0055$ . Für Psoralen, PSO(S-S) und PSO(Se-Se) finden sich bei Seret *et al.* auch Absorptionsspektren in CCl<sub>4</sub>. [SPJV92] Collet

*et al.* untersuchten die Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies durch Heteropsoralene nach Typ-I-Mechanismen.[CHP<sup>+</sup>96] In dieser Arbeit finden sich auch Absorptionsspektren aller Heteropsoralene in Ethanol und Wasser-Ethanol-Mischungen.

Photocycloaddukte von PSO(O-S) an Thyminbasen der DNA und ungesättigte Fettsäuren (Linolensäure) wurden von Vedaldi *et al.* berichtet.[VPM<sup>+</sup>97] Aus NMR-spektroskopischen Daten für die Addukte wurde geschlossen, daß die [2+2]-Photocycloaddition mit Thymin an der Furanseite unter Bildung eines *cis-syn*-Addukts verläuft, während Linolensäure am Pyronring addiert wird. In einer weiteren Arbeit von Collet *et al.* wird die Photoreaktivität von Heteropsoralenen gegenüber DNA beschrieben.[CSP97] Danach zeigt insbesondere PSO(O-S) eine stark gesteigerte Tendenz zur Bildung von Diaddukten im Vergleich zur Mutterverbindung Psoralen und zu 8-Methoxypsoralen.

### 8.2.4 Bisherige quantenchemische Studien über Psoralene

Bislang sind nur relativ wenige quantenchemische Arbeiten über die Photophysik der Psoralene veröffentlicht worden. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß — abgesehen von semiempirischen Verfahren — Methoden zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände für Systeme dieser Größenordnung erst seit einigen Jahren verfügbar sind. Insbesondere sind dies Verfahren aus dem Bereich der Dichtefunktionaltheorie (konkret: TDDFT [BA96b, BA96a] und DFT/MRCI [GW99]). *Ab initio*-Methoden erfordern im allgemeinen wesentlich größere Computerressourcen. Mit einigen modernen *ab-initio*-Verfahren werden allerdings Systeme von der Größe des Psoralens in der Praxis durchaus zugänglich. Dazu zählt neben den Varianten CASPT2 [AMR92] und MR-MP2 [GW00] der Multireferenz-Störungstheorie und lokal korrelierenden Ansätzen (beispielsweise [KW03]) insbesondere die in jüngster Zeit entwickelte *Coupled-Cluster*-Methode RICC2 [HW00, HH02, KH03]. Anwendungen dieser Methoden auf Psoralene sind allerdings mit Ausnahme der nachfolgend diskutierten TDDFT-Studien bisher nicht bekannt.

Vertikale elektronische Anregungsspektren für Psoralen, 5-Methoxypsoralen und 8-Methoxypsoralen und deren Monoaddukte mit Thymin wurden von Nakata *et al.* mittels TDDFT berechnet.[NBTN04] Die experimentellen UVA-Absorptionsspektren dieser Psoralene wurden dabei gut reproduziert. Die berechneten Spektren für furan- und pyronseitige Monoaddukte von Psoralen mit Thymin wiesen erhebliche Unterschiede auf: Die langwelligste Absorptionsbande im Pyronaddukt (5,6-Addukt) zeigte eine erhebliche Blauverschiebung gegenüber dem Furanaddukt (2,3-Addukt) und dem freien Psoralen.

Eine weitere TDDFT-Studie über elektronisch angeregte Zustände für eine Reihe von Psoralenen wurden von Llano *et al.* veröffentlicht.[LRE03] Diese Arbeit enthält auch theoretische Werte für Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten von Psoralenen auf DFT-Niveau, welche unter anderem im Hinblick auf sauerstoffabhängige Typ-I-Mechanismen (siehe Abschnitt 8.2.1) von Interesse sind.

Die (adiabatische) Dynamik im niedrigsten Triplettzustand  $T_1$ , der nach Photoanregung und *Intersystem-Crossing* populiert wird, ist Gegenstand einer molekulardynamischen Studie von Nakai *et al.*[NYN<sup>+</sup>03] Dabei wurden Psoralen, 5-Methoxypsoralen und 8-Methoxypsoralen untersucht. Interessanterweise trat für 8-Methoxypsoralen eine Dissoziation der Lactonbindung im Pyronring auf. Psoralen und 5-Methoxypsoralen zeigten keine Bindungsdissoziation.

Darüber hinaus sind einige mit semiempirischen Methoden berechnete elektronische Anregungsspektren publiziert worden (z. B. [AEM<sup>+</sup>00, VPM<sup>+</sup>97, MHS71]).

## 8.3 Elektronische Spektren und Spin-Bahn-Kopplung: Eine vergleichende Studie

Aus der in diesem Abschnitt dargestellten Studie ist die Veröffentlichung Ref. [TKM04] hervorgegangen.

### 8.3.1 Rechentechnische Details

Für die in diesem Kapitel diskutierten Rechnungen werden in der Regel TZVP-Basissätze aus der Basissatz-Bibliothek des Programmpakets TURBOMOLE 5.6 verwendet.[ABB<sup>+</sup>02] Die einzige Ausnahme bildet eine Rechnung für die Mutterverbindung Psoralen, in der ein um diffuse Funktionen erweiterter TZVP-Basis eingesetzt wird, um die Energie der untersten Rydbergzustände zu bestimmen. Dieser im folgenden als TZVP+Ryd bezeichnete Basissatz enthält zusätzlich zum TZVP-Basissatz einige primitive Gaußfunktionen, die an zwei *Dummy*-Zentren lokalisiert sind. Ein *Dummy*-Zentrum trägt jeweils drei *s*- und drei *p*-Gaußfunktionen (in beiden Fällen mit Exponenten von 0.05, 0.02 und 0.008) und eine *d*-Gaußfunktion (Exponent 0.015). Die *Dummy*-Zentren sind im Furan- und im Pyronring lokalisiert. In Testrechnungen zeigte die Hinzunahme weiterer diffuser Funktionen an einem dritten *Dummy*-Zentrum im mittleren Benzenring kaum Auswirkungen auf die Resultate. Die (TZVP+Ryd)-Basis kann nach einem kleinen Kunstgriff auch für DFT-Algorithmen verwendet werden: Die in der Dichtefunktionaltheorie auftretenden Potentiale, insbesondere das Austausch-Korrelations-Potential, werden in der Praxis numerisch integriert. Dazu wurden für die verschiedenen Atome speziell optimierte Gitter (*Grids*) entwickelt.[ABB<sup>+</sup>02] Ein solches Gitter muß auch für die *Dummy*-Zentren zur Verfügung gestellt werden. Hier wird das Gitter des Cäsiumatoms benutzt.

Alle Rechnungen dieses Kapitels erfolgen in  $C_s$ -Symmetrie mit Ausnahme der Simulation der Solvenseffekte mit dem COSMO-Modell (siehe unten). Letztere lässt sich aus technischen Gründen nur in  $C_1$ -Symmetrie (ohne Symmetrie) durchführen.

### Geometrien

Die jeweilige Gleichgewichtsgeometrie für den elektronischen Grundzustand wird unter Verwendung des Programmpakets TURBOMOLE 5.6 [ABB<sup>+</sup>02] auf dem Niveau von Kohn-Sham-(KS)-Dichtefunktionaltheorie bestimmt. Hierbei wird das B3-LYP-Funktional verwendet. Abgesehen von der Rechnung mit der (TZVP+Ryd)-Basis, werden an den resultierenden Geometrien harmonische Schwingungsfrequenzen mit TURBOMOLE 5.6 analytisch berechnet. Damit kann sichergestellt werden, daß die Optimierung tatsächlich in einem Minimum der Potentialfläche und nicht etwa in einem Sattelpunkt endet. Im Fall von PSO(O-O) mit der (TZVP+Ryd)-Basis werden auch die Positionen der *Dummy*-Zentren während der Geometrieoptimierung angepaßt.

### Elektronische Spektren

An der Grundzustandsgeometrie wird ein Vertikalspektrum mit der DFT/MRCI-Methode [GW99] berechnet. Dazu wird zunächst in einer *Single-Point*-KS-DFT-Rechnung für den Grundzustand unter Verwendung des BH-LYP-Funktionals [Bec93a, LYP88] die nötige Einteilchenbasis generiert. In der RI-Näherung der Zweielektronenintegrale werden MP2-optimierte Auxiliärbasen aus der Bibliothek von TURBOMOLE 5.6 verwendet.[ETÖ<sup>+</sup>95, WHPA98] Sowohl für die Singulett- als auch für die Triplettmannigfaltigkeit werden 12

Wurzeln in der  $A'$ - und 8 Wurzeln in der  $A''$ -Darstellung berechnet. Der Referenzraum wird ausgehend von einem CAS-artigen Startraum in aufeinander folgenden DFT/MRCI-Rechnungen iterativ verbessert. Konvergenz ist hier im allgemeinen schon nach zwei Läufen erreicht. Mit Standardeinstellungen für die Konfigurationsselektion ergibt sich für die Dimension des Referenzraums bzw. gesamten MRCI-Raums je nach System ein Wert zwischen 100 - 200 bzw.  $1 \times 10^5$  -  $7 \times 10^5$  Konfigurationszustandsfunktionen (CSFs) je Raum- und Spinsymmetrie. Mit der (TZVP+Ryd)-Basis beträgt die Dimension des Referenzraums 100 - 130 CSFs, die des MRCI-Raums  $1.6 \times 10^6$  -  $2.3 \times 10^6$  CSFs je Raum- und Spinsymmetrie.

### Spin-Bahn-Kopplung

In der Basis der DFT/MRCI-Wellenfunktionen werden Spin-Bahn-Matrixelemente unter Verwendung des SPOCK-Pakets berechnet.[KTM02] Als Spin-Bahn-Operator wird die Einzentren-*Mean-Field*-Näherung zum Breit-Pauli-Operator verwendet.

### Solvenseffekte

Der Effekt eines polaren Solvens auf das Absorptionsspektrum wird für Psoralen PSO(O-O) mittels des COSMO-Modells [KS93, SKS<sup>+</sup>00] simuliert. Dazu wird im DFT/MRCI eine Einteilchenbasis verwendet, die mit dem im Programmpaket TURBOMOLE 5.6 implementierten COSMO-Modul für das solvatisierte System im Grundzustand generiert wird. Die Geometrie des Grundzustands wird zuvor unter Einschluß des COSMO-Solvations-Modells reoptimiert. Die Solvathülle ist also in den DFT/MRCI-Rechnungen auf die im Grundzustand optimale Gestalt eingefroren. Die so erhaltenen Anregungsenergien entsprechen der Absorption, die im allgemeinen sehr rasch gegenüber der Relaxation der Solvathülle im angeregten Zustand verläuft. Die gewählte Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = 78.54$  für das Solvens entspricht Wasser bei Raumtemperatur.[Wea86] In der DFT/MRCI-Rechnung werden je 14 Singulett- und Triplettzustände bestimmt. Wie oben schon erwähnt, muß diese Rechnung aus technischen Gründen in  $C_1$ -Symmetrie erfolgen.

## 8.3.2 Absorptionsspektren und Charakterisierung der niedrig liegenden angeregten Zustände

### Die Mutterverbindung Psoralen

Für Psoralen PSO(O-O) sind einige Molekülorbitale (MOs), die für die Diskussion der elektronischen Struktur und der Konfiguration der angeregten Zustände eine Rolle spielen, in Abb. 8.9 dargestellt.

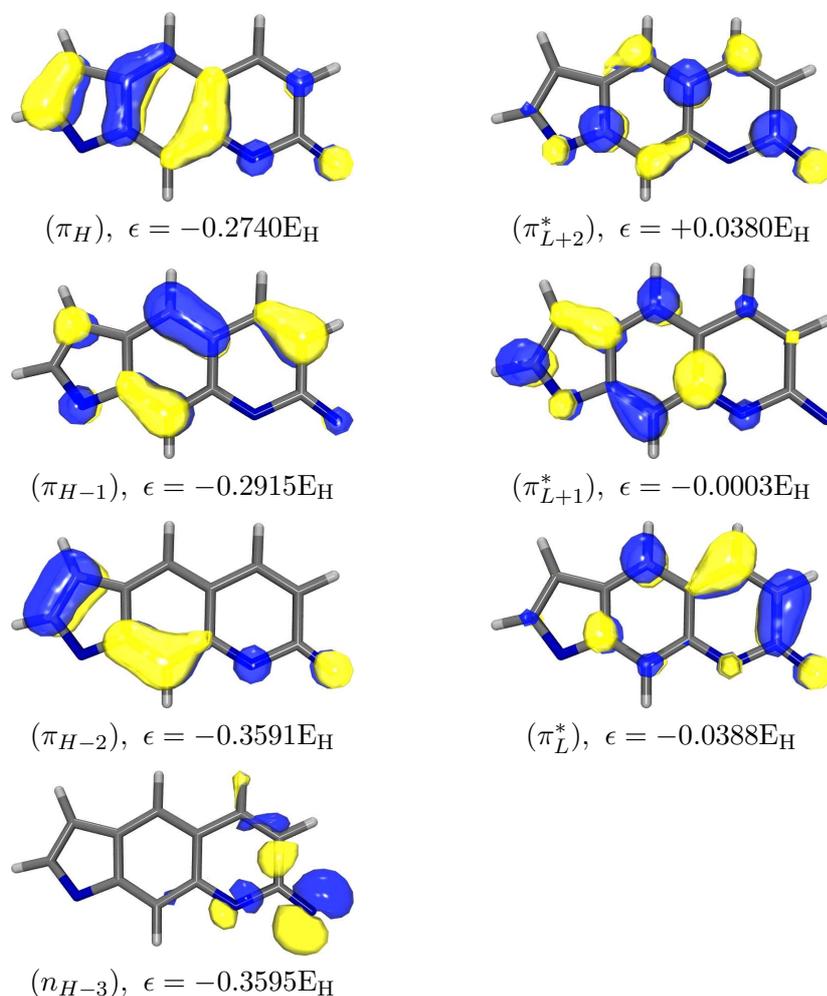


Abbildung 8.9: Die höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Kohn-Sham-MOs für Psoralen  $PSO(O-O)$  ( $X=Y=O$ , siehe Abb. 8.8.  $S_0$ -Geometrie, BH-LYP-Funktional, TZVP-Basissatz, Isolinie=0.050.)

Das energetisch niedrigste dargestellte MO ist das ausschließlich an der Carbonylgruppe im Pyronring lokalisierte *Lone-Pair*-Orbital  $n_{H-3}$ . Alle anderen dargestellten Valenzorbitale sind relativ stark delokalisierte  $\pi$ - oder  $\pi^*$ -Orbitale. Die unterschiedliche Lage der Knotenflächen und Ladungsschwerpunkte in diesen Orbitalen ist von Interesse im Hinblick auf die elektronische Struktur angeregter Zustände. So sind die besetzten Orbitale  $\pi_{H-2}$  und  $\pi_H$  im Gegensatz zu  $\pi_{H-1}$  bindend im Bereich der 2,3-Doppelbindung im Furanring, während das  $\pi_{H-1}$  im Bereich der 5,6-Doppelbindung im Pyronring bindend ist. Im niedrigsten virtuellen Orbital  $\pi_L^*$  liegt im Bereich der 5,6-Doppelbindung eine Knotenfläche, die auf antibindende Wechselwirkungen in diesem Bereich schließen lässt. Das darüber liegende Orbital  $\pi_{L+1}^*$  zeigt eine Knotenfläche auf der 2,3-Doppelbindung im Furanring. Die Ladungsschwerpunkte von  $\pi_H$  und  $\pi_{L+1}^*$  dürften vom Molekülschwerpunkt aus in Richtung Furanring verschoben sein. Im Gegensatz dazu finden sich die größten Amplituden des Orbitals  $\pi_L^*$  im Pyronring. Die Orbitale  $\pi_{H-2}$ ,  $\pi_{H-1}$  und  $\pi_{L+2}^*$  sind nahezu vollständig delokalisiert.

Tab. 8.2 enthält das mittels DFT/MRCI berechnete elektronische Spektrum. Zum Vergleich sind dort auch einige experimentelle Absorptionsmaxima aus der Literatur und die Resultate von TDDFT-Rechnungen von Nakata *et al.* angeführt.

Nach den DFT/MRCI-Rechnungen ist an der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands der niedrigste angeregte Singulettzustand  $S_1$  der Zustand  $2^1A'$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Die dominante Konfiguration für diesen Zustand ist die HOMO-LUMO-Anregung  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ . Der DFT/MRCI-Wert für die Anregungsenergie von 3.81 eV stimmt sehr gut überein mit dem experimentellen Absorptionsmaximum von 3.73 eV in Cyclohexan [MO78] und dem TDDFT-Wert von 3.77 eV [NBTN04]. Etwa 0.4 eV oberhalb des  $S_1$ -Zustands findet sich der ( $n \rightarrow \pi^*$ )-artige  $S_2$ -Zustand, der hauptsächlich aus der Anregung  $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  hervorgeht. Die DFT/MRCI-Anregungsenergie dieses Zustands von 4.24 eV ist vergleichbar mit dem TDDFT-Wert 4.40 eV aus Ref. [NBTN04]. Allerdings ergibt sich der ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustand in den Rechnungen von Nakata erst als dritter angeregter Singulettzustand knapp oberhalb eines weiteren ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustands.[NBTN04] Im DFT/MRCI erscheint letzterer als  $S_3$  bei 4.48 eV. Die beiden ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustände  $S_1$  und  $S_3$  besitzen mittlere Oszillatorstärken. Aufgrund der energetischen Lage dürfte die UVA-Absorption von Psoralen allein vom  $S_1$ -Zustand herrühren. Im Experiment wird bei kürzeren Wellenlängen entsprechend einer Energie von  $\approx 5$  eV eine intensive Absorptionsbande gefunden.[MO78] Diese wird hier dem Übergang von  $S_0$  in den ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-artigen Zustand  $S_5$  bei 5.26 eV mit einer Oszillatorstärke von 0.756 zugeordnet. Die Anwesenheit diffuser Funktionen im (TZVP+Ryd)-Basissatz wirkt sich praktisch nicht auf die Energie des  $S_5$ -Zustands aus. Das bestätigt dessen reinen Valenzcharakter. Als niedrigster Rydbergzustand ergibt sich in der Singulettmannigfaltigkeit mit der (TZVP+Ryd)-Basis der Zustand  $S_7$  [ $2^1A''$ ] mit einer Energie von 5.50 eV.

Unterhalb des  $S_1$ -Zustands befinden sich in der Triplettmannigfaltigkeit drei Zustände ( $T_1 - T_3$ ), die alle vom ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Typ sind. Der aus der ( $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$ )-Anregung hervorgehende Triplettzustand  $T_4$  [ $1^3A''$ ] liegt bei einer Energie von 4.08 eV knapp oberhalb des  $S_1$ -Zustands und unterhalb des entsprechenden ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Singulettzustands  $S_2$ . Dies entspricht der allgemeinen Regel, wonach die Singulett-Triplett-Aufspaltung für ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustände kleiner als für ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustände ist.

Bemerkenswert sind die Unterschiede in der Konfigurationszusammensetzung zwischen den untersten ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-artigen Triplettzuständen und ihren Singulett-Pendants. Im Gegensatz zum  $S_1$ -Zustand wird der  $T_1$ -Zustand nicht durch die HOMO-LUMO-Anregung  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  dominiert. Statt dessen weist er eine starke Mischung der Konfigurationen  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  und  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  auf. Betrachtet man die Gestalt der involvierten Molekülorbitale  $\pi_{H-1}$ ,  $\pi_H$  und  $\pi_L$ , so erwartet man im  $S_1$ -Zustand — durch den hohen Beitrag der Konfiguration  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  — eine ausgeprägte Ladungsverschiebung vom Furan- zum Pyronring und eine mäßige Schwächung der beiden Doppelbindungen in den Positionen 2,3 und 5,6. Im  $T_1$ -Zustand sollte dagegen — wegen des großen Gewichts der Konfiguration  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  gegenüber  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  — die Ladungsverschiebung weit weniger stark ausfallen. Außerdem sollte die Bindungsstärke in der 5,6-Doppelbindung stark reduziert werden, in der 2,3-Doppelbindung hingegen kaum. Insgesamt sollte also die elektronische Struktur des  $S_1$ -Zustands eher ionisch sein, während der  $T_1$ -Zustand eher diradikaloid sein sollte. Die Charakterisierung des  $T_1$ -Zustands von Psoralen als ein Diradikal, das stark in der 5,6-Bindung des Pyronrings lokalisiert ist, wurde schon von Song *et al.* in den frühen 1970ern postuliert.[MS73]

Weil die elektronische Ladungsverteilung in den angeregten Zuständen sehr verschieden ist, ergeben sich je nach Zustand auch sehr unterschiedliche Dipolmomente. Dies wird im Unterabschnitt Solvenseffekte ausführlich diskutiert (siehe auch Tab. 8.7).

8. Psoralene

Tabelle 8.2: Psoralen  $PSO(O-O)$ : Elektronische Anregungsenergien  $\Delta E$  [eV] and Oszillatorstärken  $f(r)$  an der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands  $S_0$ .

Zustand	DFT/MRCI						TDDFT <sup>†</sup>	Experiment	
	Konfigurationen	TZVP			TZVP+Ryd				
		$c^2$	$\Delta E$	$f(r)$	$\Delta E$	$f(r)$	$\Delta E$	$\Delta E$	
$S_1$ ( $2^1A'$ )	$\pi_H \rightarrow \pi_L^*$	0.75	3.81	0.168	3.81	0.166	3.77	3.76 <sup>a</sup> 3.73 <sup>b</sup>	3.70 <sup>c</sup>
$S_2$ ( $1^1A''$ )	$n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$	0.66	4.24	$\approx 0$	4.21	$\approx 0$	4.40		
$S_3$ ( $3^1A'$ )	$\left\{ \begin{array}{l} \pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^* \\ \pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.69 \\ 0.12 \end{array} \right.$	4.48	0.299	4.48	0.276	4.36	$\left. \begin{array}{l} 4.19 \\ 4.35 \\ 4.51 \end{array} \right\}^b$	4.19 <sup>c</sup>
$S_4$ ( $4^1A'$ )	div. $\pi \rightarrow \pi^*$		4.96	0.053	4.91	0.039	4.97	4.73 <sup>b</sup>	
$S_5$ ( $5^1A'$ )	$\left\{ \begin{array}{l} \pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^* \\ \pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.55 \\ 0.22 \end{array} \right.$	5.26	0.756	5.20	0.775	5.24	$\left. \begin{array}{l} 5.00 \\ 5.14 \end{array} \right\}^b$	5.10 <sup>c</sup>
$S_6$ ( $6^1A'$ )	$\left\{ \begin{array}{l} \pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^* \\ \pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.43 \\ 0.14 \end{array} \right.$	5.55	0.004	5.50	0.010	5.56		
$S_7$ ( $2^1A''$ )	—	—	—	—	5.50	0.003	—		
$T_1$ ( $1^3A'$ )	$\left\{ \begin{array}{l} \pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^* \\ \pi_H \rightarrow \pi_L^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.47 \\ 0.33 \end{array} \right.$	2.95						
$T_2$ ( $2^3A'$ )	div. $\pi \rightarrow \pi^*$		3.28						
$T_3$ ( $3^3A'$ )	$\left\{ \begin{array}{l} \pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^* \\ \pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.49 \\ 0.19 \end{array} \right.$	3.79						
$T_4$ ( $1^3A''$ )	$\left\{ \begin{array}{l} n_{H-3} \rightarrow \pi_L^* \\ n_{H-3} \rightarrow \pi_{L+2}^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.66 \\ 0.12 \end{array} \right.$	4.08						
$T_5$ ( $4^3A'$ )	div. $\pi \rightarrow \pi^*$		4.37						
$T_6$ ( $5^3A'$ )	$\left\{ \begin{array}{l} \pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^* \\ \pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.33 \\ 0.20 \end{array} \right.$	4.56						
$T_7$ ( $6^3A'$ )	div. $\pi \rightarrow \pi^*$		4.61						

<sup>†</sup> Literaturwerte (Nakata *et al.* [NBTN04])

<sup>a</sup> Absorptionsspektrum in Ethanol bei 77 K (Mantulin und Song [MS73])

<sup>b</sup> Absorptionsspektrum in Cyclohexan (Matsumoto und Ohkura [MO78], geschwungene Klammern für Schwingungsprogressionen)

<sup>c</sup> Absorptionsspektrum in Wasser-Ethanol-Mischung des Volumenverhältnisses 95:5 (Collet *et al.* [CHP<sup>+</sup>96])

## Thio- und Selenopsoralene

Die vertikalen elektronischen Spektren an der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands der mono- und disubstituierten Heteropsoralene sind in Tab. 8.3 und Tab. 8.4 gezeigt. Eine zusätzliche graphische Darstellung der Anregungsenergien findet sich in Abb. 8.10.

In Abb. 8.10 läßt sich deutlich erkennen, daß die Substitution des Sauerstoffs in der Y-Position durch Heteroatome einen großen Einfluß auf die Energie der Singulett- und Triplettzustände mit ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Charakter hat. Im Gegensatz dazu wirkt sich eine Substitution in X-Position nicht nennenswert auf die Energie dieser Zustände aus. Beispielsweise ist in PSO(O-Se) (X=O, Y=Se) die Energie des ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustands  $1^1A''$  im Vergleich mit der Mutterverbindung PSO(O-O) um 0.80 eV erniedrigt. In PSO(Se-O) (X=Se, Y=O) liegt dieser Zustand dagegen bei der gleichen Energie wie in der Mutterverbindung. Dieses Verhalten kann anschaulich mit der Gestalt der Orbitale erklärt werden, die in die ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Anregung involviert sind. In allen hier untersuchten Psoralenen ist das betreffende  $n$ -Orbital ähnlich wie in Abb. 8.9 an der Carbonylgruppe lokalisiert. Das  $\pi^*$ -Orbital (das LUMO) ist stets relativ stark delokalisiert. Weil beide Orbitale nur eine geringe Amplitude in X-Position haben, hängt die Energie der ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustände kaum vom Heteroatom in dieser Position ab. Eine Substitution in Y-Position wirkt sich hingegen sehr stark auf die energetische Lage des  $n$ -Orbitals aus.

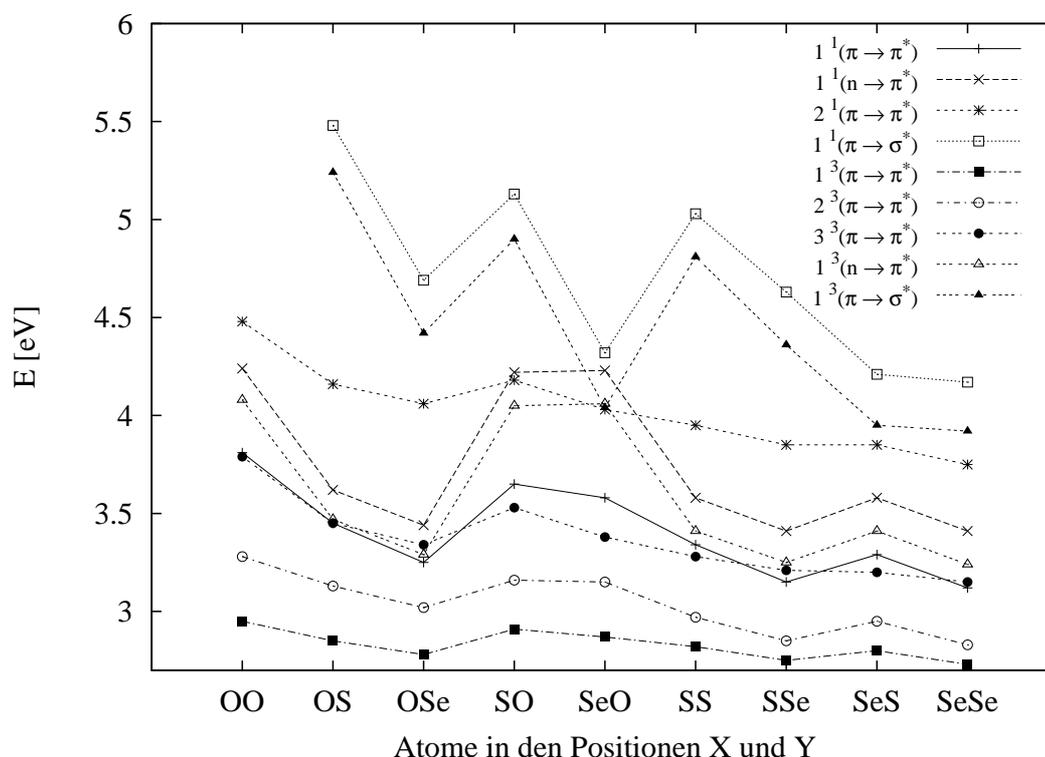


Abbildung 8.10: Vertikale elektronische Anregungsenergien  $\Delta E$  [eV] von Heteropsoralenen an der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands  $S_0$ . (DFT/MRCl, TZVP-Basissatz. Einige höher liegende ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustände ausgelassen. Für Abszissenbeschriftung vgl. Abb. 8.8.)

Tabelle 8.3: Vertikale elektronische Spektren an der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands  $S_0$  für monosubstituierte Heteropsoralene: Anregungsenergien  $\Delta E$  [eV] und in Klammern Oszillatorstärken  $f(r)$  für Singulettzustände. (DFT/MRCl, TZVP-Basissatz. Für Definition von X und Y vgl. Abb. 8.8.)

Zustand	X=O,Y=S		X=O,Y=Se		X=S,Y=O		X=Se,Y=O <sup>a</sup>	
	Energy	$f(r)$	Energy	$f(r)$	Energy	$f(r)$	Energy	$f(r)$
$S_1$	$2^1A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$2^1A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$2^1A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$2^1A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$
	3.45	(0.081)	3.25	(0.059)	3.65	(0.028)	3.58	(0.005)
$S_2$	$1^1A''$	$(n \rightarrow \pi^*)$	$1^1A''$	$(n \rightarrow \pi^*)$	$3^1A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$3^1A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$
	3.62	( $\approx 0$ )	3.44	( $2 \cdot 10^{-4}$ )	4.18	(0.370)	4.03	(0.340)
$S_3$	$3^1A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$3^1A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$1^1A''$	$(n \rightarrow \pi^*)$	$1^1A''$	$(n \rightarrow \pi^*)$
	4.16	(0.107)	4.06	(0.080)	4.22	( $3 \cdot 10^{-4}$ )	4.23	( $3 \cdot 10^{-4}$ )
$S_4$	$4^1A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$4^1A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$4^1A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$2^1A''$	$(\pi \rightarrow \sigma^*)$
	4.52	(0.076)	4.35	(0.067)	4.64	(0.315)	4.32	( $\approx 0$ )
$S_5$	$5^1A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$5^1A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$5^1A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$4^1A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$
	4.83	(0.741)	4.65	(0.639)	5.02	(0.645)	4.49	(0.454)
$T_1$	$1^3A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$1^3A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$1^3A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$1^3A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$
	2.85		2.78		2.91		2.87	
$T_2$	$2^3A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$2^3A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$2^3A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$2^3A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$
	3.13		3.02		3.16		3.15	
$T_3$	$3^3A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$1^3A''$	$(n \rightarrow \pi^*)$	$3^3A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$3^3A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$
	3.45		3.29		3.53		3.38	
$T_4$	$1^3A''$	$(n \rightarrow \pi^*)$	$3^3A'$	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	$1^3A''$	$(n \rightarrow \pi^*)$	$1^3A''$	$(\pi \rightarrow \sigma^*)$
	3.47		3.34		4.05		4.04	

<sup>a</sup> Hier tritt der  $(n \rightarrow \pi^*)$ -artige Zustand  $2^3A''$  als  $T_6$  bei 4.06 eV auf. Der knapp darunter liegende  $T_5$ -Zustand bei 4.05 eV rührt von einer  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Anregung her.

Auffällig ist auch, daß die Energie des untersten Triplettzustands  $T_1$ , der in allen Systemen vom  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Typ ist, relativ konstant ist. Sie liegt in einem relativ schmalen Intervall zwischen 2.73 und 2.95 eV. Dies legt nahe, daß der  $T_1$ -Zustand aller untersuchten Psoralene durch die gleiche diradikalartige Anregung in der 5,6-Doppelbindung im Pyronring charakterisiert ist, welche für die Mutterverbindung beschrieben wurde. Diese stark lokalisierte Anregung wird nämlich vom Substitutionsmuster in den Positionen X und Y weitgehend unbeeinflusst bleiben. Größeren Änderungen ist hingegen der  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -artige  $S_1$ -Zustand unterworfen, am stärksten bei Substitution im Pyronring. In PSO(Se-Se) ist die Anregungsenergie dieses Zustands immerhin um 0.69 eV niedriger als in PSO(O-O). Das unterschiedliche Verhalten der  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustände  $S_1$  und  $T_1$  kann als Indiz gesehen werden, daß in den Heteropsoralenen analog zur Mutterverbindung der  $S_1$ -Zustand einen stärker ionischen Charakter als der  $T_1$ -Zustand hat.

Tabelle 8.4: Vertikale elektronische Spektren an der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands  $S_0$  für disubstituierte Heteropsoralene: Anregungsenergien  $\Delta E$  [eV] und in Klammern Oszillatorstärken  $f(r)$  für Singulettzustände. (DFT/MRCI, TZVP-Basissatz. Für Definition von X und Y vgl. Abb. 8.8.)

Zustand	X=S,Y=S		X=S,Y=Se		X=Se,Y=S <sup>a</sup>		X=Se,Y=Se <sup>b</sup>	
	2 <sup>1</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	2 <sup>1</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	2 <sup>1</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	2 <sup>1</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
$S_1$	3.34	(0.024)	3.15	(0.027)	3.29	(0.013)	3.12	(0.022)
$S_2$	1 <sup>1</sup> A''	( $n \rightarrow \pi^*$ )	1 <sup>1</sup> A''	( $n \rightarrow \pi^*$ )	1 <sup>1</sup> A''	( $n \rightarrow \pi^*$ )	1 <sup>1</sup> A''	( $n \rightarrow \pi^*$ )
	3.58	( $\approx 0$ )	3.41	( $2 \cdot 10^{-4}$ )	3.58	( $\approx 0$ )	3.41	( $2 \cdot 10^{-4}$ )
$S_3$	3 <sup>1</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	3 <sup>1</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	3 <sup>1</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	3 <sup>1</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
	3.95	(0.218)	3.85	(0.188)	3.85	(0.229)	3.75	(0.214)
$S_4$	4 <sup>1</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	4 <sup>1</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	4 <sup>1</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	4 <sup>1</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
	4.31	(0.142)	4.19	(0.076)	4.19	(0.234)	4.09	(0.152)
$S_5$	5 <sup>1</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	5 <sup>1</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	2 <sup>1</sup> A''	( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )	2 <sup>1</sup> A''	( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )
	4.67	(0.798)	4.53	(0.770)	4.21	( $\approx 0$ )	4.17	( $\approx 0$ )
$T_1$	1 <sup>3</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	1 <sup>3</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	1 <sup>3</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	1 <sup>3</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
	2.82		2.75		2.80		2.73	
$T_2$	2 <sup>3</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	2 <sup>3</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	2 <sup>3</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	2 <sup>3</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
	2.97		2.85		2.95		2.83	
$T_3$	3 <sup>3</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	3 <sup>3</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	3 <sup>3</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	3 <sup>3</sup> A'	( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
	3.28		3.21		3.20		3.15	
$T_4$	1 <sup>3</sup> A''	( $n \rightarrow \pi^*$ )	1 <sup>3</sup> A''	( $n \rightarrow \pi^*$ )	1 <sup>3</sup> A''	( $n \rightarrow \pi^*$ )	1 <sup>3</sup> A''	( $n \rightarrow \pi^*$ )
	3.41		3.25		3.41		3.24	

<sup>a</sup> 5<sup>1</sup>A' ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) bei 4.59 eV mit einer Oszillatorstärke von 0.738

<sup>b</sup> 5<sup>1</sup>A' ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) bei 4.48 eV mit einer Oszillatorstärke von 0.754

In Tab. 8.5 finden sich die experimentellen Werte von Collet *et al.* [CHP<sup>+</sup>96] für die Absorptionsmaxima der Heteropsoralene in einer Wasser-Ethanol-Mischung. Daneben enthält Tab. 8.5 eine Zuordnung der in dieser Arbeit berechneten Übergänge zu den experimentellen Maxima.

Für die Mutterverbindung PSO(O-O) und diejenigen Heteroanaloge, die nur in der Y-Position im Pyronring substituiert sind, stellen Collet *et al.* am langwelligen Ende des Spektrums eine Schulter fest, der hier der jeweilige ( $S_0 \rightarrow S_1$ )-Übergang mit relativ geringer Oszillatorstärke zugeordnet wird. Für alle untersuchten Psoralene, die Schwefel oder Selen innerhalb des Furanrings enthalten, wird von Collet *et al.* keine Schulter angegeben. Jedoch sind am langwelligen Rand der experimentellen Spektren flache Ausläufer zu erkennen, die eventuell von einem sehr schwachen Übergang herrühren. Gleichzeitig sind für diese Systeme die berechneten Oszillatorstärken des ( $S_0 \rightarrow S_1$ )-Übergangs äußerst gering. Daher wird hier die langwelligste von Collet *et al.* tabellierte Bande mit dem Übergang in

den zweiten ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-artigen Singulettzustand identifiziert. Je nach System ist dies der  $S_2$ - oder  $S_3$ -Zustand. Mit der so erhaltenen Zuordnung ergibt sich durchweg eine sehr gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Daten. Die größte Diskrepanz beträgt nur 0.31 eV im Falle des ( $S_0 \rightarrow S_3$ )-Übergangs in PSO(O-S).

Tabelle 8.5: Wellenlängen  $\lambda_{max}$  und Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  experimenteller Absorptionsmaxima in Wasser-Ethanol-Mischung des Volumenverhältnisses 95:5 aus Collet *et al.* [CHP<sup>+</sup>96] und Zuordnung zu den berechneten Übergängen in der Gasphase.

X	Y	$\lambda_{max}^a$ [nm]	$\Delta E_{obs}^a$ [eV]	$\epsilon$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung	$\Delta E_{calc}$ [eV]	$f(r)$
O	O	335 <sup>b</sup>	(3.70)	7600	$S_0 \rightarrow S_1$	3.81	0.168
		296	(4.19)	13900	$S_0 \rightarrow S_3$	4.48	0.299
		(243)	(5.10)		$S_0 \rightarrow S_5$	5.26	0.756
O	S	365 <sup>b</sup>	(3.40)	3300	$S_0 \rightarrow S_1$	3.45	0.081
		322	(3.85)	9700	$S_0 \rightarrow S_3$	4.16	0.107
		(259)	(4.79)		$S_0 \rightarrow S_5$	4.83	0.741
O	Se	375 <sup>b</sup>	(3.31)	2700	$S_0 \rightarrow S_1$	3.25	0.059
		323	(3.84)	9100	$S_0 \rightarrow S_3$	4.06	0.080
		(261)	(4.75)		$S_0 \rightarrow S_5$	4.65	0.639
S	O	316	(3.92)	13500	$S_0 \rightarrow S_2$	4.18	0.370
		(272)	(4.56)		$S_0 \rightarrow S_4$	4.64	0.315
S	S	336	(3.69)	10600	$S_0 \rightarrow S_3$	3.95	0.218
		(296)	(4.19)		$S_0 \rightarrow S_4$	4.31	0.142
S	Se	337	(3.68)	12000	$S_0 \rightarrow S_3$	3.85	0.188
		(295)	(4.20)		$S_0 \rightarrow S_4$	4.19	0.076
Se	O	323	(3.84)	13600	$S_0 \rightarrow S_2$	4.03	0.340
		(280)	(4.43)		$S_0 \rightarrow S_5$	4.49	0.454
Se	S	342	(3.63)	10500	$S_0 \rightarrow S_3$	3.85	0.229
		(298)	(4.16)		$S_0 \rightarrow S_4$	4.19	0.234
Se	Se	343	(3.62)	9900	$S_0 \rightarrow S_3$	3.75	0.214
		(301)	(4.12)		$S_0 \rightarrow S_4$	4.09	0.152

*a:* eingeklammerte Werte: Absorptionsmaxima außerhalb des UVA-Bereichs, die von Collet *et al.* nicht tabelliert wurden, sondern aus deren veröffentlichten Spektren abgelesen sind, sowie Anregungsenergien  $\Delta E_{obs}$ , die aus den  $\lambda_{max}$ -Werten berechnet sind.

*b:* Schulter

Was die praktische Anwendung der Heteropsoralene in der PUVA-Therapie angeht, muß die oben erwähnte sehr geringe Intensität des ( $S_0 \rightarrow S_1$ )-Übergangs in einigen Heteropsoralenen kein Nachteil sein: Eine ausreichende Absorption im UVA-Bereich kann auch durch den zweiten ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-artigen Singulettzustand gewährleistet sein. Nach Tab. 8.4 sinkt dieser in disubstituierten Heteropsoralenen auf eine Energie von 3.75 bis 3.95 eV ab. Etwas ungünstiger ist allerdings nach Tab. 8.3 die Situation für PSO(S-O) und PSO(Se-O), in denen der ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-artige  $S_2$ -Zustand bei 4.18 und 4.03 eV liegt. Dies sind nach den in

Tab. 8.5 wiedergegebenen Daten von Collet *et al.* genau die Verbindungen, für die die untersten experimentellen Absorptionsbanden besonders kurzweilig sind.

Sehr bemerkenswert ist, daß in den vertikalen Spektren aller Heteropsoralene unterhalb von 5.5 eV weitere  $A''$ -symmetrische Zustände auftauchen, die nicht vom  $(n \rightarrow \pi^*)$ -Typ sind. Statt dessen stellen sie Einfachanregungen aus  $\pi$ -Orbitalen in virtuelle Orbitale der Symmetrie  $A'$  dar. Weil letztere Valenz- und nicht etwa Rydberg-Charakter haben, werden sie im folgenden als  $\sigma^*$ -Orbitale bezeichnet. Es liegt nahe, daß solche niederenergetischen  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -artigen Zustände großen Einfluß auf die Photoreaktivität und Photostabilität der Psoralene haben.

Die Singulett-Triplett-Aufspaltung der  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustände ist mit 0.2 bis 0.3 eV relativ klein. Die niedrigsten vertikalen Anregungsenergien für  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustände ergeben sich für PSO(Se-Se) mit 4.1 eV für den Singulett- und 3.92 eV für den Triplettzustand. Im Falle von PSO(Se-O) ist der energetisch niedrigste  $A''$ -symmetrische Triplettzustand bei einer Energie von 4.04 eV ein  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustand. Der  $(n \rightarrow \pi^*)$ -artige Zustand  $2^3A''$  liegt hier knapp darüber bei 4.06 eV. Im PSO(O-Se) ist die Energie des untersten  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -angeregten Triplettzustands mit 4.42 eV einiges höher.

Anders als die Heteropsoralene weist die Mutterverbindung PSO(O-O) keinen  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustand unterhalb von 5.5 eV im vertikalen Spektrum an der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands auf. Mit der (TZVP+Ryd)-Basis ist der niedrigste Singulettzustand, der aus einer Anregung von einem  $\pi$ -Orbital in ein Orbital mit  $A'$ -Symmetrie resultiert, der  $2^1A''$ -Zustand bei 5.5 eV vom  $s$ -Rydberg-Typ.

Eine endgültige Aussage, welche Konsequenzen die niedrig liegenden  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustände für die Photoreaktivität der Heteropsoralene haben, ist auf der Basis der bislang diskutierten Fakten unmöglich: Gibt es eine energetisch erreichbare konische Durchschneidung des  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustands mit dem Grundzustand, kann ein rascher strahlungsloser Zerfall erfolgen. Ob das System dabei eine dissoziative Photoreaktion eingeht oder in sein Grundzustandsminimum zurückläuft, hängt von den Details der Potentialflächen und der Lage der Durchschneidung ab. Von Sobolewski *et al.* ist postuliert worden, daß die hohe Photostabilität von aromatischen Biomolekülen wie DNA-Basen gerade durch  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustände und die durch sie eröffneten Relaxationskanäle positiv beeinflusst wird.[SDDLJ02] Auf die  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustände der Psoralene wird in Abschnitt 8.4 näher eingegangen, wenn die Minima der Potentialhyperflächen der angeregten Zustände und die adiabatischen Spektren diskutiert werden.

### Solvenseffekte

In Tab. 8.6 ist das berechnete elektronische Spektrum für die Mutterverbindung Psoralen PSO(O-O) in wässriger Lösung gezeigt, wie es sich mit dem Solvatisierungsmodell COSMO ergibt. Vergleicht man mit den Anregungsenergien im Vakuum aus Tab. 8.2, treten die stärksten Änderungen bei den  $(n \rightarrow \pi^*)$ -Zuständen auf. Sie werden um 0.48 eV blauverschoben. Hingegen wird der  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -artige Singulettzustand  $S_3$  um 0.11 eV rotverschoben. Aus den gemessenen Absorptionsmaxima des  $S_3$ -Zustands in Cyclohexan aus Ref. [MO78] mit einem Mittelwert der Schwingungsprogressionen bei 4.35 eV und einer Wasser-Ethanol-Mischung aus Ref. [CHP<sup>+</sup>96] mit dem Bandenmaximum bei 4.19 eV folgt in guter Übereinstimmung ein Schätzwert von 0.16 eV für die bathochrome Verschiebung dieses Zustands im Experiment. Die Energie der anderen  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustände wird nach dem COSMO-Modell durch die Solvatisierung nicht merklich geändert.

Tabelle 8.6: Unter Verwendung des Solvationsmodells COSMO simuliertes elektronisches Spektrum für Psoralen PSO(O-O) in wäßriger Lösung ( $\epsilon = 78.54$ ): vertikale Anregungsenergien  $\Delta E$  [eV] und Oszillatorstärken  $f(r)$ . (DFT/MRCI, TZVP-Basisatz. Die Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands  $S_0$  wurde mit COSMO nachoptimiert.)

Zustand	(Symmetrie)	Typ	$\Delta E$	$f(r)$
$S_0$	$X^1A'$			
$S_1$	$2^1A'$	$\pi \rightarrow \pi^*$	3.80	0.140
$S_2$	$3^1A'$	$\pi \rightarrow \pi^*$	4.37	0.381
$S_3$	$1^1A''$	$n \rightarrow \pi^*$	4.72	$2 \cdot 10^{-4}$
$S_4$	$4^1A'$	$\pi \rightarrow \pi^*$	4.96	0.055
$S_5$	$5^1A'$	$\pi \rightarrow \pi^*$	5.30	0.636
$S_6$	$6^1A'$	$\pi \rightarrow \pi^*$	5.57	0.016
$S_7$	$7^1A'$	$\pi \rightarrow \pi^*$	5.71	0.083
$T_1$	$1^3A'$	$\pi \rightarrow \pi^*$	3.00	
$T_2$	$2^3A'$	$\pi \rightarrow \pi^*$	3.28	
$T_3$	$3^3A'$	$\pi \rightarrow \pi^*$	3.79	
$T_4$	$4^3A'$	$\pi \rightarrow \pi^*$	4.39	
$T_5$	$1^3A''$	$n \rightarrow \pi^*$	4.56	
$T_6$	$5^3A'$	$\pi \rightarrow \pi^*$	4.59	
$T_7$	$6^3A'$	$\pi \rightarrow \pi^*$	4.68	
$T_8$	$7^3A'$	$\pi \rightarrow \pi^*$	5.31	
$T_9$	$8^3A'$	$\pi \rightarrow \pi^*$	5.66	

Solange Wasserstoffbrückenbindungen keine Rolle spielen, kann man sich vereinfachend vorstellen, daß die Wechselwirkung eines Moleküls mit einem polaren Solvens hauptsächlich vom elektrischen Dipol-Dipol-Term zwischen permanenten Dipolen hervorgerufen wird. Je größer/kleiner das Dipolmoment eines gelösten Teilchens ist, desto mehr/weniger werden im Gleichgewichtszustand die Solvendipole in dessen Feld ausgerichtet werden. Desto stärker/schwächer wird demzufolge die Solvathülle um das System polarisiert, und desto ausgeprägter/geringer ist die energetische Stabilisierung in polaren Medien. Dieses Modell eignet sich auch zur Analyse spektraler Lösungsmittel-*Shifts*. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Lichtabsorption und die durch sie bedingte Änderung der Elektronenverteilung meist sehr viel rascher verlaufen als die Reorientierung der Solvathülle: Direkt nach der Absorption „paßt“ die Polarisation der Solvathülle unter Umständen nicht. Die Solvensmoleküle müssen dann erst rotieren, um sich auf die neue Ladungsverteilung einzustellen. Der Absorptionsvorgang selbst ist aber vor dieser Reorientierung bereits abgeschlossen. Betrachtet man System und Solvathülle zusammen, so ist der Endzustand der Absorption demzufolge im allgemeinen kein Gleichgewichtszustand. Ein angeregter Zustand wird also durch das Solvens nicht nur destabilisiert oder blauverschoben, wenn der

Betrag seines Dipolmoments kleiner als der des Grundzustands ist, sondern auch, wenn die Richtung des Dipolmomentvektors eine andere ist.

Die Dipolmomente für den Grundzustand und die untersten angeregten Zustände aller untersuchten Psoralene sind in Tab. 8.7 und Tab. 8.8 zu finden. Diskutiert wird zunächst die Mutterverbindung Psoralen PSO(O-O):

Das Dipolmoment des Grundzustands  $S_0$  beträgt 6.23 D. Es weist von der Carbonylgruppe in Richtung Furanring und ist in grober Näherung kollinear zu einer Verlängerungsgeraden durch die Carbonylbindung. Während das Dipolmoment im  $S_1$ -Zustand mit 8.66 D im Vergleich dazu noch gesteigert ist, ist es mit 5.77 D im  $T_1$ -Zustand etwas niedriger. Das Dipolmoment des stark absorbierenden  $S_5$ -Zustands ist mit 7.21 D gegenüber dem des Grundzustands nur mäßig gesteigert. Für alle diese ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustände fällt die Richtung des Dipolmomentvektors in etwa mit der des Grundzustands zusammen. Eine starke Ladungsverschiebung von der Carbonylgruppe in Richtung des Ringsystems wird bei einer Anregung aus dem  $n_{H-3}$ -Orbital in ein delokalisiertes  $\pi^*$ -Orbital erwartet. Entsprechend weisen die beiden ( $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$ )-angeregten Zustände  $S_2$  und  $T_4$  ein stark reduziertes Dipolmoment von nur 1.23 D auf. Der Dipolmomentvektor zeigt hier vom Kohlenstoffatom  $C_9$  im zentralen Benzenring in Richtung Kohlenstoffatom  $C_4$  (vgl. Numerierung in Abbildung 8.8), ist also im Vergleich zu dem des Grundzustands um etwa  $45^\circ$  -  $50^\circ$  in der Molekülebene gedreht.

Im Falle des Psoralens PSO(O-O) besitzen also gerade die blauverschobenen ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustände ein sehr viel kleineres und zusätzlich gedrehtes Dipolmoment im Vergleich zum Grundzustand. Der leichte bathochrome *Shift* des  $S_3$ -Zustands kann mit dessen gegenüber dem Grundzustand merklich gesteigertem Dipolmoment erklärt werden. Die Dipolmomente aller anderen ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustände unterscheiden sich nicht nennenswert von dem des Grundzustands. Daß diese Zustände nach den Rechnungen praktisch nicht rotverschoben werden, ist damit konsistent.

Was die Größenverhältnisse der Dipolmomente in den verschiedenen Zuständen angeht, sind die Heteropsoralene der Mutterverbindung sehr ähnlich. Daher lassen sich in etwa gleiche Solvenseffekte auch für diese Verbindungen erwarten. Insbesondere sollten die ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustände aufgrund ihrer durchweg kleinen Dipolmomente in polaren Lösungsmitteln stark blauverschoben werden. Die tabellierten Dipolmomente der ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-Zustände —  $2^1A''$  und  $1^3A''$  für PSO(Se-O) — sind bemerkenswerterweise etwas größer als die des Grundzustands. Die Richtung des Vektors ist im Vergleich zum Grundzustand um etwa  $25^\circ$  -  $30^\circ$  hin zur Richtung  $C_9 \rightarrow C_4$  in der Molekülebene gedreht.

Tabelle 8.7: Dipolmomente  $\mu$  [D] des Grundzustands und angeregter Zustände für Psoralen und monosubstituierte Heteropsoralene (DFT/MRCI, TZVP-Basissatz, Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands  $S_0$ ).

Zustand	X=O,Y=O		X=O,Y=S		X=O,Y=Se		X=S,Y=O		X=Se,Y=O <sup>a</sup>	
		$\mu$		$\mu$		$\mu$		$\mu$		$\mu$
$S_0$	$X^1A'$	6.23	$X^1A'$	6.11	$X^1A'$	5.82	$X^1A'$	5.90	$X^1A'$	5.80
$S_1$	$2^1A'$	8.66	$2^1A'$	7.85	$2^1A'$	7.08	$2^1A'$	9.56	$2^1A'$	10.44
$S_2$	$1^1A''$	1.23	$1^1A''$	2.12	$1^1A''$	2.15	$3^1A'$	10.78	$3^1A'$	10.98
$S_3$	$3^1A'$	9.92	$3^1A'$	8.64	$3^1A'$	8.08	$1^1A''$	1.22	$1^1A''$	1.16
$S_4$	$4^1A'$	6.77	$4^1A'$	5.45	$4^1A'$	5.60	$4^1A'$	6.30	$2^1A''$	6.37
$S_5$	$5^1A'$	7.21	$5^1A'$	5.60	$5^1A'$	4.26	$5^1A'$	5.21	$4^1A'$	6.60
$T_1$	$1^3A'$	5.77	$1^3A'$	5.97	$1^3A'$	6.02	$1^3A'$	5.81	$1^3A'$	6.04
$T_2$	$2^3A'$	7.45	$2^3A'$	7.24	$2^3A'$	6.85	$2^3A'$	8.03	$2^3A'$	8.15
$T_3$	$3^3A'$	7.88	$3^3A'$	6.57	$1^3A''$	2.01	$3^3A'$	7.11	$3^3A'$	7.15
$T_4$	$1^3A''$	1.23	$1^3A''$	1.97	$3^3A'$	5.29	$1^3A''$	1.30	$1^3A''$	6.22

a:  $1^3A''$  und  $2^1A''$  sind in diesem Fall ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-Zustände. Der Zustand  $2^3A''$  (nicht gezeigt) geht aus einer ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Anregung hervor.

Tabelle 8.8: Dipolmomente  $\mu$  [D] des Grundzustands und angeregter Zustände für disubstituierte Heteropsoralene (DFT/MRCI, TZVP-Basissatz, Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands  $S_0$ ).

Zustand	X=S,Y=S		X=S,Y=Se		X=Se,Y=S <sup>a</sup>		X=Se,Y=Se <sup>b</sup>	
		$\mu$		$\mu$		$\mu$		$\mu$
$S_0$	$X^1A'$	5.78	$X^1A'$	5.51	$X^1A'$	5.72	$X^1A'$	5.45
$S_1$	$2^1A'$	8.31	$2^1A'$	7.28	$2^1A'$	8.92	$2^1A'$	7.73
$S_2$	$1^1A''$	1.64	$1^1A''$	1.62	$1^1A''$	1.49	$1^1A''$	1.54
$S_3$	$3^1A'$	10.31	$3^1A'$	9.96	$3^1A'$	11.05	$3^1A'$	10.91
$S_4$	$4^1A'$	5.36	$4^1A'$	5.25	$4^1A'$	5.96	$4^1A'$	5.51
$S_5$	$5^1A'$	4.10	$5^1A'$	2.62	$2^1A''$	5.44	$2^1A''$	4.93
$T_1$	$1^3A'$	5.57	$1^3A'$	5.39	$1^3A'$	5.62	$1^3A'$	5.34
$T_2$	$2^3A'$	8.49	$2^3A'$	7.76	$2^3A'$	9.35	$2^3A'$	8.54
$T_3$	$3^3A'$	5.87	$3^3A'$	4.88	$3^3A'$	5.65	$3^3A'$	4.83
$T_4$	$1^3A''$	1.55	$1^3A''$	1.52	$1^3A''$	1.41	$1^3A''$	1.45

a: Das Dipolmoment des Zustands  $S_6$  ( $5^1A'$ ) beträgt 3.43 D.

b: Das Dipolmoment des Zustands  $S_6$  ( $5^1A'$ ) beträgt 2.43 D.

### 8.3.3 Spin-Bahn-Kopplung

In Tab. 8.9 und Tab. 8.10 sind für Psoralen und seine Heteroanaloge eine Reihe von Spin-Bahn-Matrixelementen aufgeführt, die an der jeweiligen Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands berechnet sind. Die Auswahl ist auf Matrixelemente zwischen den unteren Singulett- und Triplettzuständen beschränkt, weil nur diese für *Intersystem-Crossings* nach Photoanregung im UVA-Bereich von Interesse sind. Um Trends zu veranschaulichen, sind die Matrixelemente auch graphisch in Abb. 8.11 dargestellt.

Betrachtet man zunächst die Matrixelemente für eine einzelne Verbindung, so fällt auf, daß sie sich je nach dem Charakter der involvierten Zustände um mehrere Größenordnungen unterscheiden können. So betragen die Matrixelemente zwischen einem Singulett- und einem Triplettzustand mit  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Charakter in keinem System mehr als 1 bis 2  $\text{cm}^{-1}$ . Oft sind sie sogar noch weit geringer. Gleiches gilt auch für Matrixelemente zwischen einem  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Triplett und dem Grundzustand. Auf der anderen Seite sind die Matrixelemente zwischen einem Zustand der Symmetrie  $A'$  und einem der Symmetrie  $A''$  typischerweise in der Größenordnung von einigen zehn bis einigen hundert Wellenzahlen. Das gilt für  $(n \rightarrow \pi^*)/(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Kopplungen und  $(n \rightarrow \pi^*)/S_0$ -Kopplungen. Es trifft aber auch für Matrixelemente von  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zuständen mit  $A'$ -symmetrischen Zuständen zu. Derartige Größenunterschiede zwischen  $(n \rightarrow \pi^*)/(\pi \rightarrow \pi^*)$ -,  $(\pi \rightarrow \pi^*)/(\pi \rightarrow \pi^*)$ - und  $(n \rightarrow \pi^*)/(n \rightarrow \pi^*)$ -Kopplungen sind in der organischen Photophysik recht häufig. Auf ihrer Basis lassen sich Auswahlregeln für *Intersystem-Crossing*-Prozesse aufstellen, die als Regeln von El Sayed bekannt sind.[KM95]

Wie bereits in Abschnitt 8.1 erwähnt, läßt sich erwarten, daß die Spin-Bahn-Kopplung durch die Heteroatomsstitution stark beeinflusst wird. Aus Abb. 8.11 wird sofort ersichtlich, daß sich insbesondere die Substitution von Sauerstoff durch Selen enorm auf die Größe der Spin-Bahn-Matrixelemente auswirken kann. Wenn man dagegen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt, scheint der Effekt sehr viel weniger dramatisch zu sein. Die Größenordnung der Matrixelemente ändert sich dadurch nicht.

Allerdings zeigt ein genauerer Blick, daß die Folgen der Selensubstitution recht unterschiedlich sind, je nachdem an welcher Position — X im Furanring oder Y im Pyronring — substituiert wird und welches Kopplungs-Matrixelement betrachtet wird. Wenn im Pyronring Selen eingeführt wird (X=O, Y=Se), wachsen die Matrixelemente zwischen den  $(n \rightarrow \pi^*)$ -artigen Singulett-(Triplett)-Zustand und  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -artigen Triplett-(Singulett)-Zuständen in vielen, aber nicht allen Fällen stark an. So beträgt in PSO(O-Se) das Matrixelement  $\langle 1^3A''(n \rightarrow \pi^*) | \mathcal{H}_{SO,x} | 2^1A'(\pi \rightarrow \pi^*) \rangle$  beträchtliche  $277.1 \text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich zur Mutterverbindung entspricht dies einer Steigerung um den Faktor 30. Das Matrixelement  $\langle 1^3A''(n \rightarrow \pi^*) | \mathcal{H}_{SO,x} | 3^1A'(\pi \rightarrow \pi^*) \rangle$  ist mit  $2.9 \text{ cm}^{-1}$  allerdings etwas geringer als das entsprechende in der Mutterverbindung mit einem Wert von  $10.8 \text{ cm}^{-1}$ . Wird dagegen nur im Furanring Sauerstoff durch Selen ersetzt (X=Se, Y=O), resultieren kaum Änderungen für diejenigen tabellierten Matrixelemente, in die  $(n \rightarrow \pi^*)$ -Zustände involviert sind. Im Fall des PSO(Se-O) sind dies  $S_3 [1^1A'']$  und  $T_6 [2^3A'']$ . Statt dessen besitzt in PSO(Se-O) der  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Triplett  $T_4 [1^3A'']$  große Matrixelemente mit einigen  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Singulett. Ein extrem großes Matrixelement von  $565.3 \text{ cm}^{-1}$  findet man mit dem Operator  $\mathcal{H}_{SO,y}$  ebenfalls zwischen  $T_4$  und  $S_0$ .

Die Ursache der beschriebenen uneinheitlichen Auswirkung der Heteroatomsstitution auf die Matrixelemente liegt in der  $\frac{1}{r^3}$ -Abhängigkeit des Spin-Bahn-Operators (vgl. Kapitel 3.1). Das Spin-Bahn-Integral zwischen zwei Molekülorbitalen kann nur dann merklich von Null verschieden sein, wenn beide Orbitale wenigstens teilweise in ihrer Lokalisie-

ung übereinstimmen. Weil der *Mean-Field*-Operator ein (effektiver) Einelektronenoperator ist, ergeben sich von Null verschiedene Matrixelemente zwischen zwei Konfigurationen außerdem nur dann, wenn diese miteinander durch eine Einfachanregung zusammenhängen. Schweratome wie Selen bewirken also große Matrixelemente zwischen zwei Zuständen nur dann, wenn Hauptkonfigurationen der Zustände über eine Einfachanregung zusammenhängen und die in die Anregung involvierten Orbitale nennenswerte Amplituden am Schweratom aufweisen.

So ist in allen untersuchten Psoralenen das höchste besetzte  $n$ -Orbital an der Carbonylgruppe lokalisiert ähnlich wie das Orbital  $n_{H-3}$  in Abb. 8.9. Größere Matrixelemente zwischen einem  $(n \rightarrow \pi^*)$ - und einem  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustand sind dann denkbar, wenn beide Anregungen im  $\pi^*$ -Orbital übereinstimmen und das  $\pi$ -Orbital eine merkliche Amplitude an der Carbonylgruppe und insbesondere in der Y-Position hat. Befindet sich nun Selen in der Y-Position, resultiert eine extrem starke  $(n \rightarrow \pi^*)/(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Kopplung wie z. B. in PSO(O-Se). Ähnlich läßt sich das enorme Matrixelement  $\langle 1^3A''(\pi \rightarrow \sigma^*) | \mathcal{H}_{SO,y} | X^1A'(S_0) \rangle$  in PSO(Se-O) mit den Amplituden der beteiligten  $\pi$ - und  $\sigma^*$ -Orbitale an der X-Position im Furanring begründen. Daß die Substitution von Schwefel sich selbst in der Y-Position kaum auswirkt, ist allerdings überraschend. Ein genauerer Blick in Abb. 8.11 zeigt, daß sich beim Übergang von Y=O nach Y=S der Betrag einiger Spin-Bahn-Matrixelemente vergrößert, während sich der anderer verkleinert. Dies ist ein Indiz, daß sich hier größenordnungsmäßig gleiche Beiträge vom Carbonylsauerstoff und vom Schwefelatom je nach den Phasen in den MOs addieren oder teilweise kompensieren. Dagegen dominiert Selen in Y-Position aufgrund seiner wesentlich höheren Kernladungszahl die Matrixelemente.

Aus Abb. 8.11 wird deutlich, daß eine Reihe von Matrixelementen mit strenger Regelmäßigkeit vom Substitutionsmuster in den Positionen X und Y abhängen. Sehr ausgeprägt findet man dies beispielsweise bei den Matrixelementen  $\langle S_0 | \mathcal{H}_{SO,x/y} | 1^3(n \rightarrow \pi^*) \rangle$ ,  $\langle 1^1(\pi \rightarrow \pi^*) | \mathcal{H}_{SO,x/y} | 1^3(n \rightarrow \pi^*) \rangle$  und  $\langle 1^1(n \rightarrow \pi^*) | \mathcal{H}_{SO,x/y} | 2^3(\pi \rightarrow \pi^*) \rangle$ .

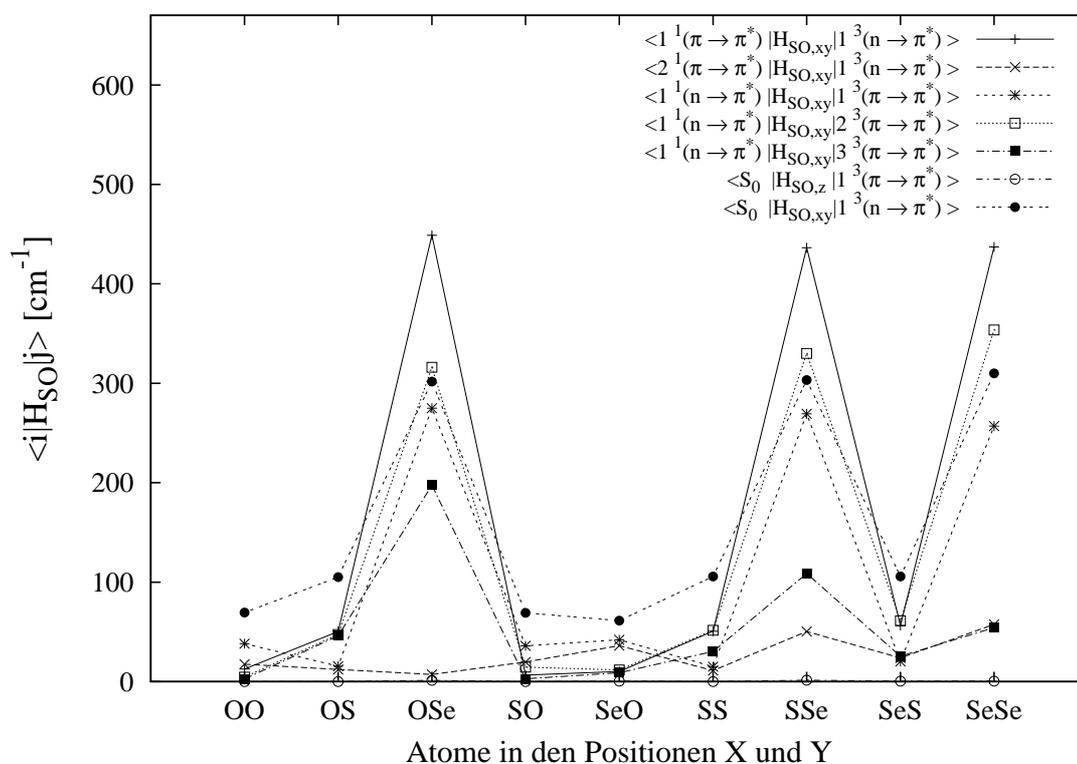


Abbildung 8.11: Spin-Bahn-Matrixelemente [ $cm^{-1}$ ] für Psoralen und seine Thio- und Selenoanaloga. (Absolutwerte, DFT/MRCI, TZVP-Basissatz, Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands. Im Falle mehrerer nicht verschwindender kartesischer Komponenten des Spin-Bahn-Operators ist die Summe ihrer Absolutbeträge aufgetragen. Für Abszissenbeschriftung vgl. Abb. 8.8.)

Tabelle 8.9: *Spin-Bahn-Matrixelemente [cm<sup>-1</sup>] zwischen den untersten Singulett- und Triplettzuständen für Psoralen und monosubstituierte Heteropsoralene. (Absolutwerte, DFT/MRCI, TZVP-Basissatz, Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands. Die kartesische Komponente des Spin-Bahn-Operators ist in Klammern angegeben. Für Definition von X und Y vgl. Abb. 8.8.)*

	X=O, Y =O	X=O, Y=S	X=O, Y=Se	X=S, Y=O	X=Se, Y=O <sup>a</sup>
$\langle 1\ ^3A'   \mathcal{H}_{\text{SO}}   X\ ^1A' \rangle$	$5 \cdot 10^{-2}(z)$	$4 \cdot 10^{-2}(z)$	$1.3(z)$	$4 \cdot 10^{-2}(z)$	$0.4(z)$
$\langle 1\ ^3A'   \mathcal{H}_{\text{SO}}   2\ ^1A' \rangle$	$7 \cdot 10^{-3}(z)$	$4 \cdot 10^{-2}(z)$	$0.2(z)$	$1 \cdot 10^{-2}(z)$	$0.3(z)$
$\langle 2\ ^3A'   \mathcal{H}_{\text{SO}}   2\ ^1A' \rangle$	$5 \cdot 10^{-3}(z)$	$8 \cdot 10^{-2}(z)$	$0.3(z)$	$2 \cdot 10^{-2}(z)$	$0.2(z)$
$\langle 3\ ^3A'   \mathcal{H}_{\text{SO}}   2\ ^1A' \rangle$	$5 \cdot 10^{-3}(z)$	$2 \cdot 10^{-2}(z)$	$0.4(z)$	$4 \cdot 10^{-2}(z)$	$0.3(z)$
$\langle 1\ ^3A''   \mathcal{H}_{\text{SO}}   X\ ^1A' \rangle$	$41.5(x) / 27.9(y)$	$70.5(x) / 34.6(y)$	$209.5(x) / 92.2(y)$	$39.6(x) / 29.6(y)$	$282.1(x) / 565.3(y)$
$\langle 1\ ^3A''   \mathcal{H}_{\text{SO}}   2\ ^1A' \rangle$	$9.8(x) / 2.9(y)$	$24.1(x) / 26.2(y)$	$277.1(x) / 171.7(y)$	$6.2(x) / 0.4(y)$	$47.9(x) / 106.7(y)$
$\langle 1\ ^3A''   \mathcal{H}_{\text{SO}}   3\ ^1A' \rangle$	$10.8(x) / 6.7(y)$	$9.6(x) / 2.6(y)$	$2.9(x) / 4.3(y)$	$10.5(x) / 9.2(y)$	$2.3(x) / 19.9(y)$
$\langle 1\ ^3A'   \mathcal{H}_{\text{SO}}   1\ ^1A'' \rangle$	$24.7(x) / 13.4(y)$	$9.1(x) / 6.4(y)$	$168.4(x) / 106.5(y)$	$21.3(x) / 14.7(y)$	$19.2(x) / 22.8(y)$
$\langle 2\ ^3A'   \mathcal{H}_{\text{SO}}   1\ ^1A'' \rangle$	$4.2(x) / 0.3(y)$	$25.8(x) / 21.6(y)$	$202.9(x) / 113.2(y)$	$11.0(x) / 3.6(y)$	$11.3(x) / 0.4(y)$
$\langle 3\ ^3A'   \mathcal{H}_{\text{SO}}   1\ ^1A'' \rangle$	$0.8(x) / 1.9(y)$	$26.1(x) / 19.9(y)$	$127.1(x) / 70.5(y)$	$0.4(x) / 2.4(y)$	$0.5(x) / 8.4(y)$
$\langle 1\ ^3A''   \mathcal{H}_{\text{SO}}   1\ ^1A'' \rangle$	$9 \cdot 10^{-2}(z)$	$0.3(z)$	$0.4(z)$	$0.1(z)$	$0.2(z)$
$\langle 2\ ^3A''   \mathcal{H}_{\text{SO}}   X\ ^1A' \rangle$	$15.5(x) / 7.2(y)$	$27.8(x) / 125.6(y)$	$197.7(x) / 621.8(y)$	$38.9(x) / 114.3(y)$	$41.3(x) / 20.0(y)$

<sup>a</sup>:  $1\ ^3A''$  ist in diesem Fall ein ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-Zustand. Der Zustand  $2\ ^3A''$  geht aus einer ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Anregung hervor.

Tabelle 8.10: *Spin-Bahn-Matrixelemente* [ $\text{cm}^{-1}$ ] *zwischen den untersten Singulett- und Triplettzuständen für Psoralen und disubstituierte Heteropsoralene. (Absolutwerte, DFT/MRCI, TZVP-Basissatz, Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands. Die kartesische Komponente des Spin-Bahn-Operators ist in Klammern angegeben. Für Definition von X und Y vgl. Abb. 8.8.)*

	X=S, Y =S	X=S, Y=Se	X=Se, Y=S	X=Se, Y=Se
$\langle 1 \ ^3A'   \mathcal{H}_{\text{SO}}   X \ ^1A' \rangle$	$5 \cdot 10^{-2}(z)$	$1.4(z)$	$0.4(z)$	$0.5(z)$
$\langle 1 \ ^3A'   \mathcal{H}_{\text{SO}}   2 \ ^1A' \rangle$	$9 \cdot 10^{-3}(z)$	$0.2(z)$	$0.2(z)$	$0.2(z)$
$\langle 2 \ ^3A'   \mathcal{H}_{\text{SO}}   2 \ ^1A' \rangle$	$8 \cdot 10^{-2}(z)$	$0.2(z)$	$0.1(z)$	$6 \cdot 10^{-3}(z)$
$\langle 3 \ ^3A'   \mathcal{H}_{\text{SO}}   2 \ ^1A' \rangle$	$3 \cdot 10^{-2}(z)$	$0.2(z)$	$0.3(z)$	$0.5(z)$
$\langle 1 \ ^3A''   \mathcal{H}_{\text{SO}}   X \ ^1A' \rangle$	$68.4(x) / 37.4(y)$	$202.4(x) / 100.8(y)$	$64.3(x) / 41.4(y)$	$191.2(x) / 118.8(y)$
$\langle 1 \ ^3A''   \mathcal{H}_{\text{SO}}   2 \ ^1A' \rangle$	$23.4(x) / 27.3(y)$	$258.3(x) / 178.0(y)$	$21.3(x) / 35.1(y)$	$234.8(x) / 202.3(y)$
$\langle 1 \ ^3A''   \mathcal{H}_{\text{SO}}   3 \ ^1A' \rangle$	$8.0(x) / 3.1(y)$	$26.5(x) / 23.8(y)$	$7.5(x) / 16.3(y)$	$34.7(x) / 22.8(y)$
$\langle 1 \ ^3A'   \mathcal{H}_{\text{SO}}   1 \ ^1A'' \rangle$	$14.8(x) / 0.2(y)$	$158.5(x) / 110.8(y)$	$14.7(x) / 5.6(y)$	$138.3(x) / 118.7(y)$
$\langle 2 \ ^3A'   \mathcal{H}_{\text{SO}}   1 \ ^1A'' \rangle$	$24.7(x) / 26.9(y)$	$202.4(x) / 127.6(y)$	$23.6(x) / 37.6(y)$	$195.3(x) / 158.3(y)$
$\langle 3 \ ^3A'   \mathcal{H}_{\text{SO}}   1 \ ^1A'' \rangle$	$16.7(x) / 13.7(y)$	$67.4(x) / 41.3(y)$	$11.9(x) / 13.6(y)$	$30.4(x) / 23.9(y)$
$\langle 1 \ ^3A''   \mathcal{H}_{\text{SO}}   1 \ ^1A'' \rangle$	$0.2(z)$	$0.2(z)$	$0.1(z)$	$0.2(z)$
$\langle 2 \ ^3A''   \mathcal{H}_{\text{SO}}   X \ ^1A' \rangle$	$33.5(x) / 86.4(y)$	$161.3(x) / 609.8(y)$	$269.6(x) / 546.4(y)$	$211.3(x) / 453.6(y)$

## 8.4 Minima angeregter Zustände und adiabatische elektronische Spektren

Ein umfassendes Bild der molekularen Photophysik der Psoralene bieten die Vertikalspektren an der  $S_0$ -Geometrie aus Abschnitt 8.3 noch nicht. Um die Effizienz einzelner strahlender und strahlungsloser Prozesse beurteilen zu können, sind zusätzlich Informationen über die Potentialflächen der beteiligten (angeregten) Zustände erforderlich. Wichtig sind zunächst die Minima angeregter Zustände. Sie zu lokalisieren, stellt den Schwerpunkt des vorliegenden Abschnitts dar. Daneben werden auch konische Durchschneidungen diskutiert, welche als „photochemische Trichter“ (*photochemical funnels*) häufig eine Schlüsselstellung in raschen strahlungslosen Übergänge einnehmen.[KM95, WC04] Aus den Resultaten für die Mutterverbindung Psoralen ist Ref. [TM05] hervorgegangen.

### 8.4.1 Rechentechnische Details

Die hier verwendeten quantenchemischen Methoden entsprechen weitgehend denjenigen, welche bereits in Abschnitt 8.3 über die Berechnung der Vertikalspektren dargestellt worden sind. So werden wie auch dort TZVP-Basissätze aus der Basissatz-Bibliothek des Programmpakets TURBOMOLE 5.6 verwendet.[ABB<sup>+</sup>02, SHA94] Die Methodik der Geometrie-Optimierung weist jedoch größere Abweichungen auf, weil sie hier speziell auf angeregte Zustände zugeschnitten ist.

### Geometrien und Schwingungsfrequenzen

Die Geometrien angeregter Singulett- und Triplettzustände werden mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (*time-dependent density functional theory*, TDDFT) optimiert. Dabei kommt der analytische TDDFT-Gradient des Programm-Pakets TURBOMOLE 5.6 zum Einsatz.[FA02, ABB<sup>+</sup>02] TDDFT kann allerdings nur verwendet werden, wenn die geschlossen-schalige Kohn-Sham-Determinante dem energetisch niedrigsten Zustand entspricht. Für Geometrien mit stark aufgeweiteten Bindungen und dissoziativem Charakter ist dies aber häufig nicht der Fall. Alternativ werden in solchen Bereichen Triplettzustände auch mittels spinunbeschränkter Dichtefunktionaltheorie (*unrestricted density functional theory*, UDFT) optimiert. Sowohl für die TDDFT- als auch die UDFT-Optimierungen wird das B3LYP-Funktional herangezogen, wie es im TURBOMOLE-Programmpaket implementiert ist.

In der Regel werden den Rechnungen zunächst die Beschränkungen der Punktgruppe  $C_s$  auferlegt. Anschließend werden für die resultierenden Minimalgeometrien harmonische Schwingungsfrequenzen bestimmt (siehe unten). Falls die Geometrie aus der Schwingungsanalyse als Sattelpunkt hervorgeht, wird die Optimierung ohne Symmetriebeschränkungen fortgesetzt. Um dabei vom Sattelpunkt ins Minimum zu gelangen, muß zunächst der  $C_s$ -Geometrie eine geeignete, leichte Abweichung von der Planarität auferlegt werden. Um festzustellen, ob die sich ergebende nichtplanare Geometrie ein echtes Minimum ist, wird am Ende erneut eine Schwingungsanalyse durchgeführt.

Die Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen erfolgt unter Verwendung des Programms SNF.[KRN02] Es bestimmt die Hesse-Matrix numerisch aus finiten Differenzen von Gradienten. Das Programm SNF ist im wesentlichen ein Treiber, mit dem die nötigen Einzelpunktrechnungen gesteuert werden. Letztere werden mittels gängiger quantenchemischer Programmpakete durchgeführt — hier also mit TURBOMOLE 5.6. Mit dem

SNF-Programme sind auf diese Weise Schwingungsfrequenzen mit praktisch allen Methoden numerisch berechenbar, für die in dem jeweiligen Quantenchemie-Programmpaket ein analytischer Gradient implementiert ist. Für eine in der Originalversion des SNF-Programms nicht vorgesehene Methode kann durch geringfügige Änderungen im Quelltext eine Erweiterung implementiert werden. So ist hier ein Modus hinzugefügt worden, um Schwingungsfrequenzen auf dem Niveau von TDDFT erhalten zu können. Die Einzelpunktberechnungen der Gradienten werden, gesteuert durch das Programm SNF, auf unserem 48-Prozessor-Linux-Cluster parallel ausgeführt. Bei Verwendung von acht Prozessoren wird je Geometrie eine Rechenzeit von etwa einem Tag für eine Schwingungsanalyse eines Psoralens auf TDDFT-Niveau benötigt.

### Elektronische Spektren

An den Minimalgeometrien werden elektronische Anregungsspektren mit dem DFT/MRCI-Algorithmus [GW99] bestimmt. Für Geometrien mit  $C_s$ -Symmetrie ist das Vorgehen dabei identisch mit dem in Abschnitt 8.3.1 beschriebenen. Im Falle von nichtplanaren Strukturen werden jeweils 14 Singulett- und 14 Triplettzustände ermittelt. Auf diese Weise werden Referenzräume (CI-Räume) von ca. 200 - 300 ( $2 \times 10^5$  -  $4 \times 10^5$ ) Konfigurationszustandsfunktionen erzeugt.

### Franck-Condon-Spektren

Um zu beurteilen, ob und inwiefern die optimierten Geometrien mit experimentellen Befunden im Einklang stehen, werden Intensitätsverteilungen vibronischer Übergänge berechnet. Dies geschieht für die Phosphoreszenz  $S_0 \leftarrow T_1$ , die Fluoreszenz  $S_0 \leftarrow S_1$  und die Absorption  $S_0 \rightarrow S_1$  der Mutterverbindung Psoralen. Dabei werden ausschließlich planare Geometrien eingesetzt, um unphysikalische Symmetriebrechungen von spiegelsymmetrischen Potentialen zu verhindern. In einem Fall — für den  $S_1$ -Zustand — ist die planare Geometrie ein Sattelpunkt. Einer imaginären Schwingungsfrequenz wird hier ein schwach positiver Wert ( $50 \text{ cm}^{-1}$ ) zugewiesen.

In der Franck-Condon-Näherung werden die Intensitäten der vibronischen Übergänge berechnet. Um den Einfluß des Duschinsky-Effekts erfassen zu können, wird die Doktorov-Methode angewendet. Hierzu wird das Programm VIBES eingesetzt. Aus technischen Gründen und der Konsistenz wegen werden für den elektronischen Grundzustand ebenso wie für die angeregten Zustände Schwingungsfrequenzen und Normalmoden aus numerischen SNF-Rechnungen verwendet. Das Ausgangsniveau in den berechneten Spektren ist jeweils ein einzelnes vibronisches Niveau (*Single-Vibronic-Level* oder SVL-Spektrum); es werden also keine heißen Banden berücksichtigt. Um die Anzahl der zu berechnenden Franck-Condon-Faktoren in handhabbaren Grenzen zu halten, werden mittels der VIBES-Befehle `$sort` und `$restrict` die Anregungen im Endzustand auf diejenigen Moden limitiert, welche die größten dimensionslosen Verschiebungen aufweisen. Die Zahl der aktiven Moden wird so festgelegt, daß die Hinzunahme weiterer Moden das resultierende Spektrum nur noch geringfügig ändert. Je nach elektronischem Übergang sind dies zwischen 14 und 20 Moden, die ausschließlich der irreduziblen Darstellung  $A'$  angehören.

Die berechneten vibronischen Spektren können direkt mit experimentellen, schwingungsaufgelösten Spektren verglichen werden. Sind letztere nicht vorhanden, so kann alternativ getestet werden, wie gut die Übereinstimmung mit der Bandenstruktur niedrig aufgelöster Spektren ist. Um ein Bandenspektrum zu simulieren, müssen die berechneten Strichspektren „verbreitert“ werden. Hierbei wird aus der diskreten spektralen Verteilung ( $\bar{\nu}_k, I_k$ ) eine

kontinuierliche Verteilung  $I(\bar{\nu})$  erzeugt, indem erstere mit Lorentz- oder Gauß-Funktionen gefaltet wird. Beispielsweise ergibt sich ein kontinuierliches, gaußverbreitertes Spektrum  $I_{Gauss}(\bar{\nu})$  aus der diskreten Intensitätsverteilung  $(\bar{\nu}_k, I_k)$  durch:

$$I_{Gauss}(\bar{\nu}) = \sum_k I_k \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta} e^{-(\bar{\nu}-\bar{\nu}_k)^2/\Delta^2} \quad (8.1)$$

Die Halbwertsbreite  $\Delta$  ist dabei im Grunde ableitbar aus den Versuchsbedingungen. Tatsächlich ist das aber oftmals sehr schwierig.[Bet] Wenn die gemessene Auflösung nicht durch die Spaltbreite des Spektrometers limitiert ist, repräsentiert die Halbwertsbreite der Linien im Experiment die homogene bzw. inhomogene Verbreiterung, welche durch Stoßwechselwirkung bzw. Dopplereffekt oder in kondensierter Phase durch die Diversität der molekularen Umgebung entstehen.[HW90] Für extrem kurzlebige Zustände kann auch die natürliche Linienbreite nennenswert sein, die sich gemäß der Energie-Zeit-Unschärferelation ( $\Delta E \Delta t \geq h$ ) ergibt. Während die Spaltbreite des Spektrometers noch relativ leicht zugänglich ist, ist beispielsweise die Verbreiterung in kondensierter Phase sehr vom konkreten System abhängig. So besteht keine allgemeingültige, einfache Faustregel für die korrekte Halbwertsbreite. Es ist unter Theoretikern durchaus üblich die Halbwertsbreite als freien Parameter zu betrachten, welcher so gewählt wird, daß die beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Bandenspektrum erzielt wird.

Die gezeigten Strichspektren entstehen, indem alle berechneten Franck-Condon-Faktoren auf einem Gitter mit einer Intervallbreite  $d = 2 \text{ cm}^{-1}$  akkumuliert werden. Um Bandenspektren zu simulieren, werden die Strichspektren auf der Energieskala mit Gauß-Funktionen einer konstanten, subjektiv gewählten Halbwertsbreite ( $200 \text{ cm}^{-1}$ ) gefaltet. Dazu wird das Program PLOTTER verwendet.[Die02] Die Umrechnung der Intensitäten von der Energieskala in die Wellenlängenskala wird auf dem äquidistanten Gitter mittels

$$(\bar{\nu}_k; I_k) \longrightarrow \left( \lambda_k = \frac{1}{\bar{\nu}_k}; \tilde{I}_k = I_k \frac{d}{\frac{1}{\bar{\nu}_k - d/2} - \frac{1}{\bar{\nu} + d/2}} \right) \quad (8.2)$$

vollzogen. Das ist sowohl für Strich- als auch für Bandenspektren der Fall.<sup>7</sup> Auf diese Weise soll näherungsweise gewährleistet werden, daß die Transformation flächenerhaltend geschieht. (Gemeint ist:  $\int \tilde{I}(\lambda) d\lambda = \int I(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ , was für eine diskrete Darstellung des Spektrums auf einem äquidistanten Gitter nicht trivial ist, weil der Skalenwechsel  $\bar{\nu} \rightarrow \lambda$  nichtlinear ist.) Die schließlich aufgetragenen Intensitäten  $\tilde{I}^{rel}(\lambda)$  sind so normiert, daß die jeweils größte Intensität den Wert eins erhält. Um den Vergleich mit dem Experiment zu erleichtern, werden die Spektren so auf der Energieskala verschoben, daß die Energien der 0-0-Übergänge mit den experimentellen Werten zusammenfallen.

### Pfade minimaler Energie mit Nebenbedingungen für angeregte Zustände

Wenn ein angeregter Zustand eine konische Durchschneidung mit dem Grundzustand aufweist und diese von der Franck-Condon-Region aus mit geringem Energieaufwand erreichbar ist, relaxiert das angeregte System im allgemeinen rasch strahlungslos, indem es beispielsweise thermisch aktiviert die Durchschneidung passiert. Besitzen der Grundzustand und der angeregte Zustand zusätzlich dieselbe Multiplizität, so erfolgt die Relaxation häufig ultraschnell, also auf einer Zeitskala von einigen Femtosekunden.

<sup>7</sup>Auch letztere werden in der Praxis letztlich auf einem Gitter dargestellt.

Um solche Zerfallskanäle festzustellen, muß zunächst die konische Durchschneidung lokalisiert werden und dann die Höhe der Energiebarriere zwischen Franck-Condon-Region und Durchschneidung bestimmt werden. Idealerweise ist ein Pfad minimaler Energie bekannt. Ist eine Barriere vorhanden, läuft der Pfad über einen Sattelpunkt der Potentialfläche, der zum Auffinden der Barrierenhöhe gefunden werden muß. Diese Aufgabe wird wesentlich einfacher, wenn ein bestimmter Freiheitsgrad als Reaktionskoordinate entlang des Pfades verwendet werden kann. Dann kann der Pfad konstruiert werden, indem für verschiedene festgehaltene Werte der Reaktionskoordinate alle restlichen Freiheitsgrade optimiert werden. Dieser Pfad wird als Pfad minimaler Energie mit Nebenbedingungen oder kurz Minimalenergiepfad bezeichnet. Bei den eingeschränkten Optimierungen resultiert ein Schnitt durch die Potentialhyperfläche, aus welchem die Höhe einer etwaigen Barrierenhöhe ablesbar ist.

Für die Mutterverbindung wird auf diese Weise ein Relaxationskanal des ersten angeregten Singulettzustands gesucht. Der Pfad wird durch eingeschränkte Optimierung in internen Koordinaten gewonnen. Dazu wird der unter anderem für das TURBOMOLE-Paket geeignete Optimierungstreiber EF.X. verwendet. Die eingeschränkten Optimierungen auf Potentialflächen angeregter Zustände erfolgen daher letztlich mittels des im TURBOMOLE-Programm EGRAD implementierten analytischen TDDFT-Gradienten. Wie bei den vollständigen Optimierungen werden die Rechnungen mit dem B3-LYP-Funktional unter Verwendung von TZVP-Basissätzen ausgeführt. Aus technischen Gründen erfolgen in Verbindung mit dem EF.X-Programm alle Elektronenstrukturechnungen ohne Symmetrie. Als Reaktionskoordinate wird die Bindungslänge  $R_{C7-O8}$  der Lactonbindung verwendet (für Indizierung der Atome vgl. Abbildung 8.8). Zur Orientierung wird zunächst mit der zusätzlichen Einschränkung auf Planarität eingeschränkt optimiert. Dann werden auch nichtplanare Verzerrungen zugelassen. Das Konvergenzkriterium für den internen Gradienten wird auf  $10^{-3} E_H/a_0$  gesetzt.

Die Schnitte durch die Potentialhyperflächen werden nicht aus (TD)DFT-Energien zusammengesetzt, sondern entlang des Pfades durch *Single-Point*-Rechnungen auf DFT/MRCI-Niveau konstruiert. Entlang des planaren Pfades erfolgen die DFT/MRCI-Rechnungen in  $C_s$ -Symmetrie. Dabei werden acht Wurzeln je Symmetrie mit Singulett- und auch Triplettmultiplizität bestimmt. Entlang des nichtplanaren Pfades werden jeweils 14 Wurzeln je Multiplizität ermittelt. Im Hinblick auf die Rolle von Rydberg-Zuständen wird ein um diffuse Funktionen erweiterter TZVP-Basissatz verwendet. Zu diesem Zweck wird nach der Optimierung ein *Dummy*-Zentrum in den Molekülschwerpunkt gelegt, welches Aufpunkt für einen Satz von drei *s*- und drei *p*-Gaußfunktionen (in beiden Fällen mit Exponenten von 0.05, 0.02 und 0.008) und einer *d*-Gaußfunktion (Exponent 0.015) ist. Als Gitter in den DFT-Rechnungen dient wie in Abschnitt 8.3.1 beschrieben das Gitter des Cäsiumatoms.

## 8.4.2 Die Mutterverbindung Psoralen

### Niederenergetische Minima von $(\pi \rightarrow \pi^*)$ - und $(n \rightarrow \pi^*)$ -Zuständen

An der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands ( $S_0$ ) ist der niedrigste angeregte Singulettzustand ( $S_1$ ) der  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustand  $2^1A'$  mit einer Energie von 3.81 eV. Unterhalb dieses Zustands finden sich im vertikalen Spektrum drei  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -artige Triplettzustände ( $T_1 - T_3$ ). Die  $(n \rightarrow \pi^*)$ -Zustände  $S_2 [1^1A'']$  und  $T_4 [1^3A'']$  liegen im Vertikalspektrum mit Energien von 4.24 eV und 4.08 eV nur knapp oberhalb des  $S_1$ . Die Minima dieser sechs angeregten Zustände und des nächsthöheren Singulettzustands  $S_3$  mit  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Charakter werden hier untersucht. Die verwendete Nomenklatur ( $S_1, S_2, \dots$ ) richtet sich durchgehend

nach dem Vertikalspektrum an der Grundzustandsgeometrie.

In den Abbildungen 8.12 und 8.14 sind Strukturen dargestellt, welche sich aus der Geometrieoptimierung der angeregten Zustände ergeben. Diese werden zunächst kurz diskutiert. Zum Vergleich ist in Abbildung 8.12 auch die Geometrie des Grundzustands dargestellt. Die elektronischen Spektren für die einzelnen Geometrien sind in den Tabellen 8.11 und 8.12 zusammengefaßt.

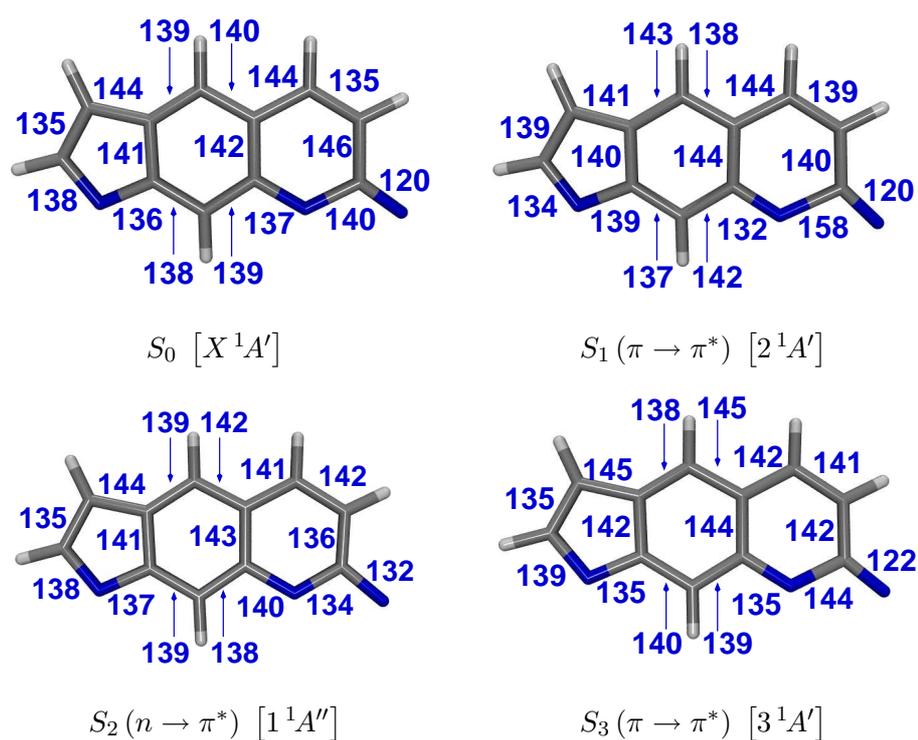


Abbildung 8.12: Psoralen: Optimierte Geometrien niedrig liegender ( $n \rightarrow \pi^*$ )- und ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-artiger Singulettzustände (links oben: Grundzustand als Vergleich.  $C_s$ -Symmetrie, alle Bindungslängen in pm.)

In  $C_s$ -Symmetrie ergibt sich auf TDDFT-Niveau für den ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-artigen  $S_1$ -Zustand eine Struktur, in welcher die laktonische C-O-Bindung im Pyronring im Vergleich zum Grundzustand um beträchtliche 18 pm aufgeweitet ist (Abbildung 8.12). Zusätzlich treten Änderungen der C-C-Bindungslängen um bis zu 6 pm auf. Allerdings handelt es sich bei dieser Struktur — zumindest auf dem Niveau von TDDFT mit dem B3LYP-Funktional — um einen Sattelpunkt des  $S_1$ -Zustands. Eine imaginäre Frequenz  $\bar{\nu}_1 = i 28.7 \text{ cm}^{-1}$  in der Schwingungsanalyse weist darauf hin, daß die Krümmung der Potentialfläche entlang eines Freiheitsgrades an dieser Stelle schwach negativ ist. Die zugehörige  $A''$ -symmetrische *Out-Of-Plane*-Mode  $q_1$  ist in Abbildung 8.13 gezeigt. Ein Schnitt durch die TDDFT-Potentialfläche entlang dieser Mode hat die Gestalt eines Doppelminimumpotentials, wobei der  $C_s$ -symmetrische Sattelpunkt auf der Barriere lokalisiert ist. Die Barriere ist mit einer Höhe von  $1 - 2 \text{ cm}^{-1}$  sehr flach.

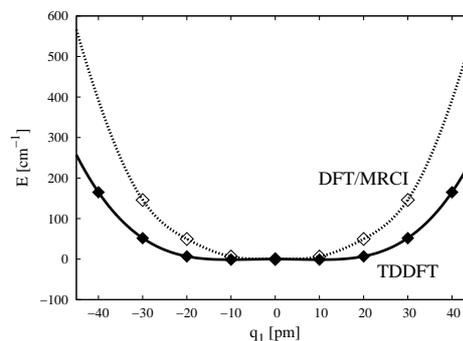
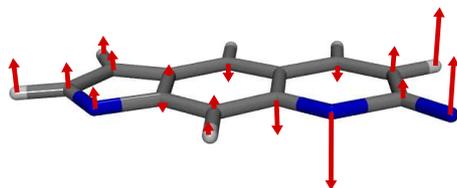


Abbildung 8.13: *Psoralen*: Normalmode mit imaginärer Frequenz für den  $C_s$ -symmetrischen Sattelpunkt des  $S_1$ -Zustands (links), TDDFT- und DFT/MRCI-Potential des  $S_1$ -Zustands entlang dieser Mode (rechts).

Eine nachfolgende Optimierung in  $C_1$ -Symmetrie gibt ein echtes Minimum. Die Laktongruppe des Pyronrings weist hier eine leichte Pyramidalisierung auf. Die Diederwinkel unterscheiden sich nur um etwa  $5^\circ$  von der planaren Struktur. Die DFT/MRCI-Rechnungen liefern mit 3.51 eV für die planare gegenüber 3.52 eV für die nichtplanare Geometrie praktisch identische Werte (Tabelle 8.11). Die Doppelminimumform scheint sich in den DFT/MRCI-Werten nicht zu bestätigen. In die Differenz (genauer als in Tabelle 8.11:  $0.006 \text{ eV} \approx 50 \text{ cm}^{-1}$ ) der beiden DFT/MRCI-Energien gehen allerdings auch gewisse Unterschiede in den selektierten CI-Räumen ein, weil die Symmetrien und Wurzelzahlen in den Rechnungen sich unterscheiden.<sup>8</sup> Eventuell ist die Barriere aber nur ein Artefakt des verwendeten TDDFT-Verfahrens mit dem B3LYP-Funktional. Das Potential entlang der in Abbildung 8.13 dargestellten Normalmode dürfte — egal ob Doppelminimumpotential oder nicht — sehr flach sein. Im folgenden wird davon ausgegangen, daß schon das unterste Schwingungsniveau dieser *Out-Of-Plane*-Mode oberhalb der Barriere liegt. Der  $S_1$ -Zustand ist dann im Schwingungsgrundzustand im Mittel planar.

Das Minimum des ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustands  $S_2$  ist charakterisiert durch eine gegenüber dem Grundzustand um 12 pm aufgeweitete C-O-Doppelbindung in der Carbonylgruppe (Abbildung 8.12). Gleichzeitig sind die Bindungen des Carbonyl-Kohlenstoffs zu den benachbarten Ringatomen verkürzt. Die planare Struktur ist hier ein echtes Minimum.

In  $C_s$ -Symmetrie weist der ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustand  $T_4 [1^3A'']$  eine Minimalgeometrie auf, die sich von der in Abbildung 8.12 dargestellten seines Singulett-Analogons  $S_2$  kaum unterscheidet und daher hier nicht dargestellt ist. In der Schwingungsanalyse findet man aber eine imaginäre Frequenz ( $\bar{\nu}_1 = i 103 \text{ cm}^{-1}$ ), welche einer *Out-Of-Plane*-Mode korrespondiert. Die Suche nach einem nichtplanaren Minimum scheitert daran, daß die Optimierung ohne die Restriktionen von  $C_s$ -Symmetrie in konischen Durchschneidungen mit ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zuständen endet. Von letzteren treten in der Triplet-Mannigfaltigkeit selbst bei diesen niedrigen Anregungsenergien mindestens drei auf. Beschränkt auf Planarität, beträgt die minimale Anregungsenergie des  $T_4$ -Zustands im Vakuum 3.49 eV (DFT/MRCI-Werte in Tabelle 8.12).

Die Struktur des untersten Tripletzustands  $T_1$  mit ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Charakter ist durch eine Aufweitung der 5,6-Doppelbindung im Pyronring um 13 pm gekennzeichnet (Abbildung

<sup>8</sup>Weitere DFT/MRCI-Rechnungen unter identischen Einstellungen ergeben weit geringere Differenzen ( $< 10 \text{ cm}^{-1}$ ). Allerdings findet sich nach wie vor kein Doppelminimumpotential.

8.14, links). Die resultierende Bindungslänge von 148 pm für die 5,6-Bindung entspricht damit schon praktisch der einer C-C-Einfachbindung. Der bereits diskutierte Diradikalcharakter des  $T_1$ -Zustands innerhalb der 5,6-Doppelbindung wird hier in der Geometrie des Minimums greifbar. Diese ist völlig andersartig als die des niedrigsten ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Singulettzustands  $S_1$ , was als Beleg dafür gewertet werden kann, daß der  $S_1$ -Zustand auch eine gänzlich unterschiedliche — und zwar mehr ionische — elektronische Struktur besitzt. Nach der Schwingungsganalyse stellt die beschriebene planare Struktur ein echtes Minimum des  $T_1$ -Zustands dar. Die Energie des  $T_1$ -Zustands im Minimum ist mit 2.64 eV etwa 0.3 eV niedriger als im Vertikalspektrum (2.95 eV, Tabelle 8.12)

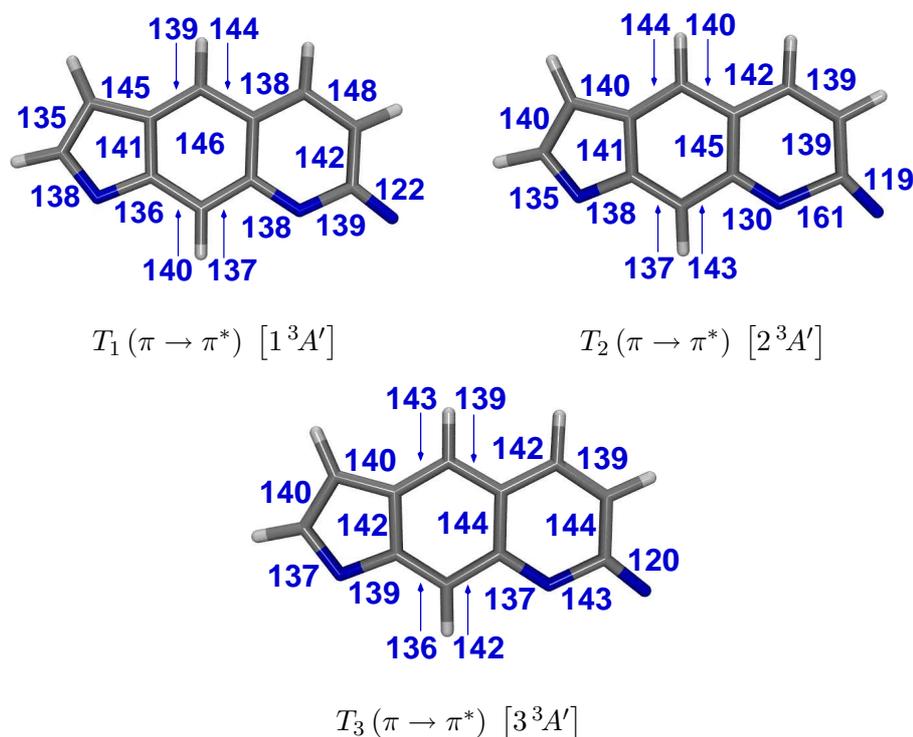


Abbildung 8.14: *Psoralen: Optimierte Geometrien der drei untersten ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Tripletzustände. ( $C_s$ -Symmetrie, alle Bindungslängen in pm. Technisch gesehen, wird das Minimum des  $T_2$ -Zustands als lokales Minimum auf der TDDFT-Potentialfläche der niedrigsten  $^3A'$ -Wurzel erhalten.)*

Verwendet man in der Optimierung die Grundzustandsgeometrie als Startgeometrie, so endet die Suche nach dem Minimum des ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustands  $T_2$  in einer konischen Durchschneidung mit dem  $T_1$ -Zustand. Die Suche kann aber „jenseits“ der konischen Durchschneidung fortgesetzt werden, wenn von einer Struktur gestartet wird, die dem  $S_1$ -Minimum ähnlich ist. Allerdings vertauschen an der Durchschneidung die beiden Wurzeln, so daß nun auf ein — lokales — Minimum auf der TDDFT-Potentialfläche der  $1^3A'$ -Wurzel optimiert werden muß. Als Resultat ergibt sich eine dem  $S_1$ -Minimum sehr ähnliche Geometrie (Abbildung 8.14, Mitte). Mit einer Bindungslänge von 161 pm ist die lactonische C-O-Bindung sogar noch ein wenig stärker aufgeweitet als im  $S_1$ -Minimum. Anders als im Falle des  $S_1$ -Zustands stellt nach der Schwingungsganalyse die planare Struktur ein echtes Minimum dar.

Wegen der konischen Durchschneidung ist eine gewisse Vorsicht geboten, wenn die adiabatische Anregungsenergie des  $T_2$ -Zustands aus den Einzelpunkt-DFT/MRCI-Rechnungen bestimmt wird. Verwendet man als Kriterium die Dipolmomente der untersten beiden DFT/MRCI-Wurzeln vom Typ  ${}^3A'$ , so folgt, daß der Wurzeltausch auch auf DFT/MRCI-Niveau stattfindet. Die adiabatische Anregungsenergie des  $T_2$ -Zustands beträgt dann 2.99 eV. Dies ist in den Tabellen 8.11 und 8.12 berücksichtigt (auch für die  $S_1$ -Geometrie).

### Das adiabatische ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )- und ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Spektrum

Mit 3.60 eV liegt die adiabatische Anregungsenergie für den ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustand  $S_2$  im Vakuum nur leicht oberhalb derjenigen des ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustands  $S_1$ . Mit dem COSMO-Solvatationsmodell erhält man, wie in Abschnitt 8.3 dargestellt, jedoch im Vertikalspektrum einen starken hypsochromen Shift des ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustands in polaren Solventien. Es liegt nahe, daß das Minimum dieses Zustands in einem stark polaren Lösungsmittel wie Wasser ebenfalls erheblich blauverschoben gegenüber dem Vakuumwert ist. Die Minima von  $S_1$  und  $S_2$  dürften unter diesen Bedingungen energetisch recht gut separiert sein.

Tabelle 8.11: *Psoralen: Elektronische Anregungsenergien  $\Delta E$  [eV] für optimierte Geometrien von Singulettzuständen. (DFT/MRCI, TZVP-Basisatz, Single-Point-Spektren jeweils in der Senkrechten.)*

		Optimierung					
		Zustand	$S_0$	$S_1^a$	$S_1$	$S_2$	$S_3$
		Methode	DFT	TDDFT	TDDFT	TDDFT	TDDFT
		Symmetrie	$C_s$	$C_s$	$C_1$	$C_s$	$C_s$
Zustand	@ $S_0$						
$S_0$	$X^1A'$		0.00	0.65	0.66	0.85	0.28
$S_1$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	$2^1A'$		3.81	3.51	3.52	4.12	3.76
$S_2$ ( $n \rightarrow \pi^*$ )	$1^1A''$		4.24	4.79	4.82	3.60	4.19
$S_3$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	$3^1A'$		4.48	4.67	4.68	4.68	4.23
$T_1$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	$1^3A'$		2.95	3.43	3.44	3.00	2.74
$T_2$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	$2^3A'$		3.28	3.02	3.03	3.93	3.36
$T_3$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	$3^3A'$		3.79	3.92	3.94	4.42	3.94
$T_4$ ( $n \rightarrow \pi^*$ )	$1^3A''$		4.08	4.67	4.70	3.52	4.08

<sup>a</sup> : gemäß TDDFT Sattelpunkt, *Out-Of-Plane*-Mode imaginärer Frequenz ( $\bar{\nu} = i28.7\text{cm}^{-1}$ )

Tabelle 8.12: *Psoralen: Elektronische Anregungsenergien  $\Delta E$  [eV] für optimierte Geometrien von Tripletzuständen. (DFT/MRCI, TZVP-Basissatz, Single-Point-Spektren jeweils in der Senkrechten. Die schwer charakterisierbaren Spektren an den UDFT-optimierten ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-Geometrien sind nicht tabelliert.)*

		Optimierung				
		Zustand	$T_1$	$T_2^a$	$T_3$	$T_4^b$
		Methode	TDDFT	TDDFT	TDDFT	TDDFT
		Symmetrie	$C_s$	$C_s$	$C_s$	$C_s$
Zustand	@ $S_0$					
$S_0$	$X^1A'$		0.51	0.77	0.31	0.84
$S_1$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	$2^1A'$		3.86	3.52	3.62	4.16
$S_2$ ( $n \rightarrow \pi^*$ )	$1^1A''$		4.15	4.98	4.36	3.58
$S_3$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	$3^1A'$		4.30	4.69	4.57	4.71
$T_1$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	$1^3A'$		2.64	3.50	2.97	3.02
$T_2$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	$2^3A'$		3.60	2.99	3.14	3.95
$T_3$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	$3^3A'$		4.13	4.01	3.62	4.42
$T_4$ ( $n \rightarrow \pi^*$ )	$1^3A''$		4.09	4.86	4.24	3.49

<sup>a</sup> : technisch gesehen lokales Minimum auf der Fläche der Wurzel  $1^3A'$  gemäß TDDFT

<sup>b</sup> : gemäß TDDFT Sattelpunkt, *Out-Of-Plane*-Mode imaginärer Frequenz ( $\bar{\nu} = i103.3\text{cm}^{-1}$ )

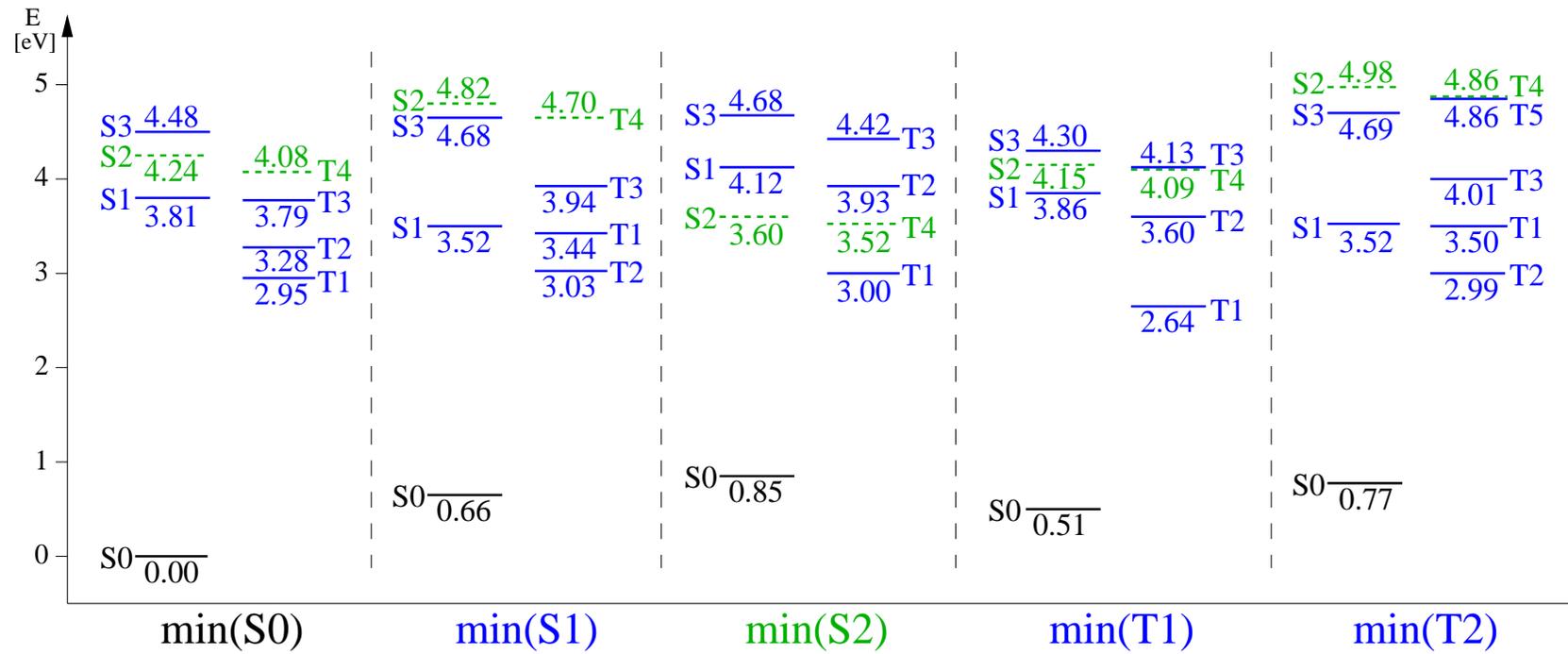


Abbildung 8.15: *Psoralen PSO(O-O)*: Graphische Darstellung der Vertikalspektren für ausgewählte Geometrien. (DFT/MRCI, TZVP-Basissatz, vgl. Tab. 8.11 und 8.12.)

### Franck-Condon-Spektren

In Abb. 8.16 - 8.18 sind die berechneten Schwingungsstrukturen für die Absorption  $S_0 \rightarrow S_1$ , die Fluoreszenz  $S_0 \leftarrow S_1$  und die Phosphoreszenz  $S_0 \leftarrow T_1$  auf einer Wellenlängenskala abgebildet. Diese Darstellung erleichtert den Vergleich mit den experimentellen Spektren von Song *et al.*, welche in Abb. 8.6 in Abschnitt 8.2.2 zu sehen sind. Zusätzlich sind in Tab. 8.13 - 8.15 die Moden charakterisiert, die den jeweils prominentesten Progressionen zugrunde liegen.

Unmittelbar offensichtlich ist aus den Abb. 8.17 und 8.18, daß die berechneten Lumineszenzspektren qualitativ mit den experimentellen übereinstimmen: Die Bande der Fluoreszenz ist breit und praktisch strukturlos. Die Phosphoreszenzbande zeigt hingegen ein ausgeprägtes Progressionsmuster, welches vom 0-0-Übergang bei 456 nm bis ca. 520 nm ausgezeichnet mit dem experimentellen übereinstimmt. Jenseits von 520 nm zeigt das berechnete Spektrum allerdings weitere deutliche Progressionen, während das experimentelle Spektrum in diesem Bereich relativ schnell an Intensität verliert. Dies kann durchaus darin begründet sein, daß Song *et al.* die Wellenlängenabhängigkeit der Empfindlichkeit des Spektrometers nicht aus dem Spektrum eliminierten bzw. die Empfindlichkeit des Spektrometers nicht eichten. Zwar findet sich in Ref. [SHMH71] kein direkter Hinweis dazu; jedoch ist der folgende Satz aus der etwa zur gleichen Zeit von Mantulin und Song veröffentlichten Ref. [MS73] ein deutliches Indiz: „Recorded spectra were not corrected for the response characteristics of the instrument.“ [MS73]

Auch die berechnete Absorptionbande  $S_0 \rightarrow S_1$  aus Abb. 8.16 stimmt qualitativ mit dem experimentellen Phosphoreszenzanregungsspektrum (Abb. 8.6, links) überein, wenn man annimmt, daß in letzterem nur das langwelligste Maximum bei ca. 330 nm vom  $S_1$ -Zustand herrührt und das zweite Maximum bei ca. 290 nm bereits dem  $S_2$  zuzuschreiben ist. Diese Zuordnung läßt sich durchaus rechtfertigen, weil sie mit der Zuordnung der Absorptionsbanden von Matsumoto und Ohkura (Ref. [MO78]) konsistent ist, welche bereits in Tab. 8.2 in Abschnitt 8.3.2 wiedergegeben wurde. Erwähnenswert ist allerdings, daß nach den von Matsumoto und Ohkura in Ref. [MO78] publizierten Spektren in Methanol, Cyclohexan und anderen Solventien auch die Schwingungsstruktur der Absorptionsbanden eine gewisse Solvensabhängigkeit zeigt. Dies gilt vornehmlich für den ( $S_0 \rightarrow S_2$ )-Übergang, der in Cyclohexan drei Progressionen, in Methanol hingegen nur eine breite Bande zeigt. Die von Matsumoto und Ohkura als ( $S_0 \rightarrow S_1$ )-Übergang zugeordnete breite, strukturlose Bande bei ca. 330 nm behält jedoch in allen Solventien ihre Gestalt bei.<sup>9</sup>

Nachfolgend werden die Progressionen in den einzelnen Übergängen eingehender analysiert. Dabei soll zum einen die Gestalt der Banden erklärt werden, indem die wichtigsten zugrundeliegenden vibronischen Übergänge herausgearbeitet werden. Zum anderen soll anhand der Gleichgewichtsgeometrien aus Abb. 8.12 und Abb. 8.14 nachvollzogen werden, warum bestimmte Moden zu besonders charakteristischen Progressionen Anlaß geben. Dazu wird unter „Typ“ in Tab. 8.13 - 8.15 versucht, die Auslenkungen der Atome entlang der Normalmoden anschaulich prägnant zu beschreiben. Dies gestaltet sich hier allerdings als ziemliche Herausforderung und Expertensache, weil in den meisten Moden die Bewegung der Atome stark gekoppelt ist. Die angegebene Klassifizierung ist deswegen recht provisorisch — aber hoffentlich einigermaßen richtig. Hilfreich sind auch die dimensionslo-

<sup>9</sup>Im Grunde sollte die berechnete Schwingungsstruktur des ( $S_0 \rightarrow S_1$ )-Übergangs mit den Absorptionsspektren aus Ref. [MO78] verglichen werden. Diese Spektren sind in der vorliegenden Arbeit nicht reproduziert, da die Auflösung relativ schlecht ist und somit die Aussagekraft niedrig ist. Gute qualitative Übereinstimmung ist vorhanden, insofern als die berechnete Form des ( $S_0 \rightarrow S_1$ )-Übergangs ebenfalls eine einzige breite Bande mit einer vergleichbareren Ausdehnung von ca. 360 nm bis 300 nm darstellt.

sen Verschiebungen  $\delta$ , welche auch in Tab. 8.13 - 8.15 aufgeführt sind. Sie beschreiben die geometrischen Unterschiede der Gleichgewichtsstrukturen im Raum der Normalkoordinaten — also entlang der einzelnen Moden — und haben erheblichen Einfluß auf die Größe der Franck-Condon-Faktoren (vgl. Abschnitt 4.6.2, Definition von  $\delta$  in Gl. 4.203).

**Absorption  $S_0 \rightarrow S_1$ :** Das Franck-Condon-Integral des 0-0-Übergangs ist mit einem Betrag von 0.0858 nur geringfügig größer als das der  $9_0^1$ -Progression mit einem Betrag von 0.0854. Obwohl dieser zweitintensivste Übergang nur  $382 \text{ cm}^{-1}$  über dem Ursprung liegt, erscheint er infolge der Intensitätskorrektur auf der Wellenlängenskala in Abb. 8.16 sogar mit grösserer Intensität als der 0-0-Übergang. Die  $9_0^1$ -Progression wird von einer Reihe weiterer intensiver Linien flankiert. Dies sind vor allem die Fundamentaltöne  $4_0^1$ ,  $7_0^1$ ,  $13_0^1$  und  $15_0^1$  sowie der Kombinationston ( $4_0^1 9_0^1$ ). Eine Vielzahl weiterer Übergänge schließt sich zu höheren Energien bzw. kürzeren Wellenlängen an. Die Intensität des einzelnen Übergangs nimmt dabei mit zunehmender Energie im Mittel ab. Die Anzahl bzw. die Dichte möglicher Endzustände wächst jedoch mit steigender Energie rasch an. Aufgrund des Widerstreits dieser beiden Effekte durchläuft die relative Intensität im verbreiterten Spektrum ein Maximum, welches bei ca. 330 nm weit vom Bandenursprung bei 365 nm entfernt ist. Insgesamt ergibt sich so eine praktisch strukturlose Bande, in welcher der 0-0-Übergang lediglich Anlaß zu einer Schulter am kurzwelligen Ende gibt.

Diese Bandenform ist charakteristisch für Übergänge zwischen Zuständen, deren Gleichgewichtsgeometrien beträchtlich verschieden sind. In diesem Fall sind die Franck-Condon-Integrale zwischen dem Nullniveau im elektronischen Ausgangszustand und einer Reihe angeregter Schwingungsniveaus im elektronischen Endzustand günstig. Gleichzeitig ist die Intensität des 0-0-Übergangs selbst relativ klein. Die Strukturlosigkeit der Bande und die zugrunde liegende hohe Dichte der Progressionen im Linienspektrum sind gleichzeitig eine Folge davon, daß der Wechsel von einer Gleichgewichtsgeometrie zur anderen vor allem entlang von Normalmoden niedriger Frequenz erfolgt.

Gemäß Abb. 8.12 bildet die Länge der Lactonbindung im Pyronring den prägnantesten Unterschied zwischen der  $S_0$ - und der  $S_1$ -Struktur. Die Lacton-Bindung ist im  $S_1$ -Zustand gegenüber dem  $S_0$ -Zustand um beträchtliche 18 pm aufgeweitet. Von den Normalmoden des  $S_1$ -Zustands besitzen vor allem die extrem niederenergetische Mode 4 ( $192 \text{ cm}^{-1}$ ), die Mode 7 ( $320 \text{ cm}^{-1}$ ) und die Mode 15 ( $544 \text{ cm}^{-1}$ ) zu hohen Anteilen den Charakter einer Lacton-Streckschwingung. Übereinstimmend sind diese Moden wie bereits erwähnt mit intensiven Progressionen im Spektrum vertreten. Mode 4 stellt recht rein die  $C_7 - O_8$ -Streckschwingung dar, wobei aber natürlich der Rest des Pyronrings nachfolgt (für Indizierung der Atome vgl. Abbildung 8.8). Mode 7 kann grob als eine Deformationsschwingung des gesamten Coumarin-Gerüsts angesehen werden, bei der entlang einer Achse  $C_{3a} - C_7$  gedehnt wird. Mode 15 stellt in ähnlicher Weise eine Bewegung des Coumarins entlang der ( $C_{3a} - C_7$ )-Achse dar, jedoch mit anderer Phase: Wenn der Phenyrling expandiert, kontrahiert sich simultan der Pyronring.

Bemerkenswerterweise ändert sich die Lacton-Bindungslänge aber nur geringfügig, wenn entlang der Mode 9 ( $383 \text{ cm}^{-1}$ ) ausgelenkt wird, deren  $|\delta|$ -Wert mit 1.349 etwa doppelt so groß wie der der Moden 4, 7 und 15 ist. Mode 9 kann man sich als Deformationsschwingung des gesamten Coumaringerüsts vorstellen, bei der entlang einer Achse durch die Positionen  $C_{9a}$  und  $C_6$  gedehnt wird. Zur Franck-Condon-Aktivität von Mode 9 dürfte beitragen, daß sie bei der Coumarin-Dehnung auch die Bindungswinkel im Lacton/Carbonyl-Bereich ändert: Der Winkel  $O = C_7 - O_8$  beträgt beispielsweise im  $S_0$ -Zustand  $118^\circ$ , im  $S_1$ -Zustand hingegen nur noch  $111^\circ$ . Der Winkel  $C_6 - C_7 = O$  wächst von  $126^\circ$  im  $S_0$ -Zustand um  $10^\circ$  auf  $136^\circ$  im  $S_1$ -Zustand. Allerdings dürfte es ein komplexes Zusammenspiel mit weiteren

Deformationen — beispielsweise Winkeländerungen im Pyron- oder Phenylring — sein, welches erst vollständig die Prominenz von Progressionen der Mode 9 im Absorptionsspektrum erklären kann.

Die Mode 18 ( $618\text{ cm}^{-1}$ ) stellt eine Deformationsschwingung dar, bei welcher der Pyronring entlang der Achse ( $\text{C}_6 - \text{C}_{8a}$ ) in einer Scherbewegung kontrahiert und expandiert wird, der eine weitere Scherschwingung des Phenylrings angekoppelt ist. Dabei ändern sich die Winkel im Lacton-Bereich stark, aber in geringerem Ausmaß auch die Bindungslängen der  $\text{C}_7 - \text{O}_8$ - und der  $\text{C}_6 - \text{C}_7$ -Bindung.

Schließlich muß erwähnt werden, daß das vibronische Spektrum in Abb. 8.16 zusätzlich Progressionen stärkerer Intensität von bislang nicht erwähnten Moden enthält. Dies sind beispielsweise die Moden 46 ( $1564\text{ cm}^{-1}$ ) und 48 ( $1863\text{ cm}^{-1}$ ). Teilweise sind solche Moden in Tab. 8.13 jedoch nicht aufgeführt, um die Datenflut nicht übermäßig anwachsen zu lassen. Beispielsweise sind die Moden 34 ( $1173\text{ cm}^{-1}$ ) und 35 ( $1208\text{ cm}^{-1}$ ) nicht tabelliert, deren Grundtöne  $34_0^1$  und  $35_0^1$  immerhin Franck-Condon-Integrale von einem Betrag von ca. 0.035 haben. Diese beiden Moden stellen gekoppelte C-H-Biegeschwingungen und Gerüststreckschwingungen dar. Häufig kann man ein Strukturmerkmal der  $S_0$ - und  $S_1$ -Geometrien als Ursache der Intensität bei mittelstarken Fundamentaltönen nicht mehr eindeutig ausmachen. Einerseits könnten Änderungen in der Bindungslänge beispielsweise der  $\text{C}_6 - \text{C}_7$ -Bindung — bei Mode 48 und auch 18 — oder der  $\text{O}_1 - \text{C}_2$ -Bindung — bei Mode 34 — entscheidend sein (vgl. entsprechende Bindungslängen in Abb. 8.12). Andererseits könnte bei den Moden 34 und 35 aber gerade auch die Drehung der H-Atome eine wichtige Rolle spielen, weil bei einer Verschiebung im Gerüst ja auch die Wasserstoffatome nachrücken sollten.

Tabelle 8.13: *Schwingungsstruktur der Absorptionsbande: Beteiligte In-Plane-Moden des  $S_1$ -Zustands. (Planare  $S_1$ -Geometrie. Verschiebung  $|\delta|$  in natürlichen, dimensionslosen Oszillatorkoordinaten. Aufgeführt sind nur Moden mit  $|\delta| > 0.6$ )*

Mode	$\bar{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Typ <sup>†</sup>	$ \delta $
4	192	<i>str</i> $\text{C}_7 - \text{O}_8$ , <i>def pyr</i>	0.618
7	320	<i>str</i> $\text{C}_7 - \text{O}_8$ , <i>def coum</i> , <i>bend lact</i>	0.755
9	382	<i>def coum</i> , <i>bend lact</i>	1.349
13	518	<i>def coum</i> (mit viel <i>pyr</i> )	0.844
15	544	<i>str</i> $\text{C}_7 - \text{O}_8$ , <i>def coum</i>	0.773
18	618	<i>def coum</i> (mit viel <i>pyr</i> ), <i>bend lact</i> , <i>str</i> $\text{C}_7 - \text{O}_8$ , <i>str</i> $\text{C}_6 - \text{C}_7$	0.608
46	1564	<i>str C-C</i> , <i>def compl</i> , <i>bend C-H</i>	0.701
48	1863	<i>str</i> $\text{C}=\text{O}$ , <i>str</i> $\text{C}_6 - \text{C}_7$	0.696

<sup>†</sup> Abkürzungen: *str* Streckschwingung, *def* Deformationsschwingung, *bend* Knick- oder Biegeschwingung (unspezifisch für alle winkeländernden *In-Plane*-Schwingungen), *phen* Phenyl, *pyr* Pyron, *coum* Coumarin, *lact* Lactonbereich ( $-\text{C}_6 - (\text{C}_7 = \text{O}) - \text{O}_8-$ ), *compl* komplettes Gerüst, *C-C* diverse C-C-Bindungen, *C-H* diverse C-H-Bindungen.

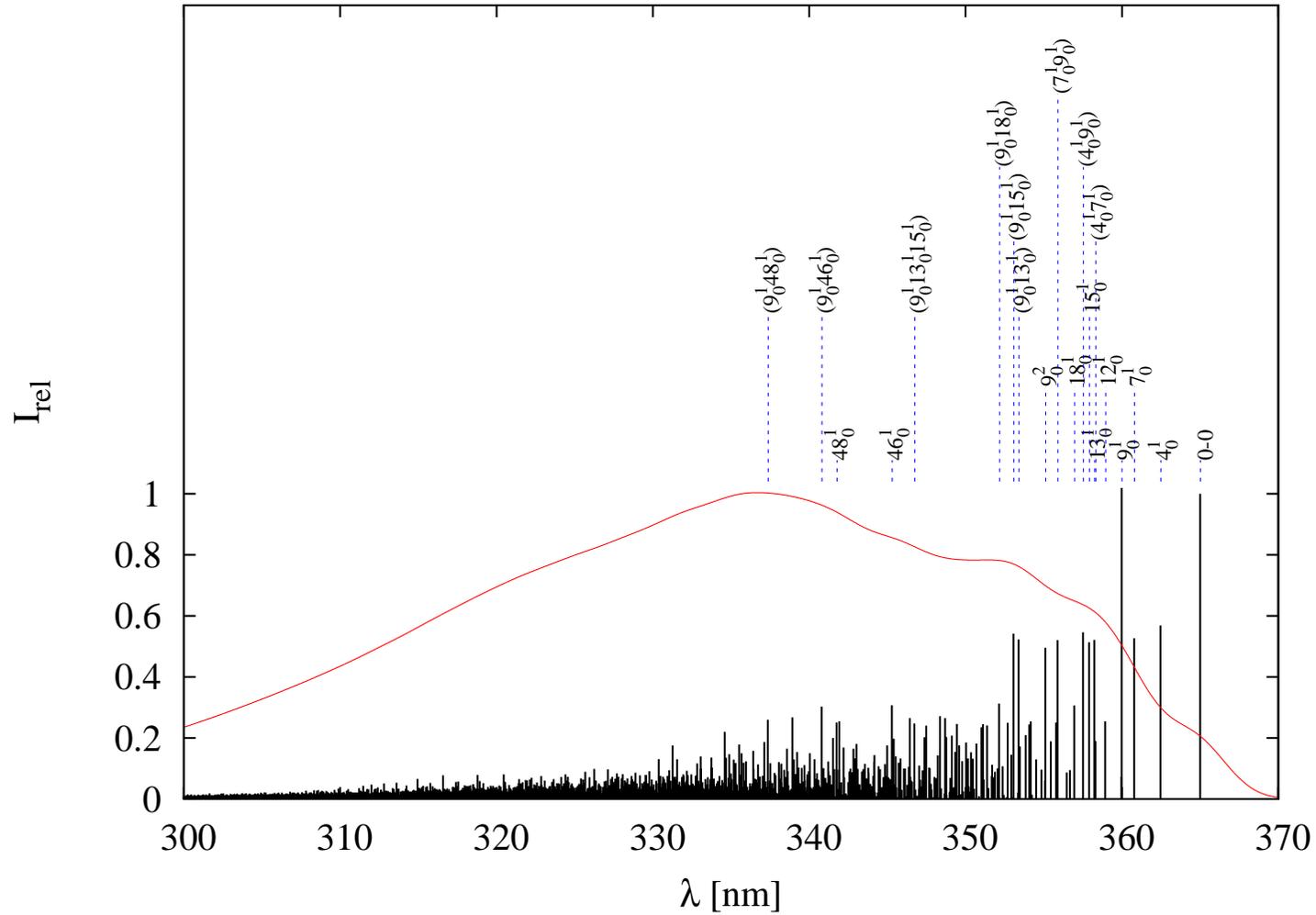


Abbildung 8.16: *Psoralen*: Berechnete Franck-Condon-Progressionen in der Absorptionsbande  $S_0 \rightarrow S_1$ . (14 aktive Moden. Planare  $S_1$ -Geometrie mit  $\bar{\nu}_1 \stackrel{!}{=} 50 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Tab. 8.11. Bandenspektrum: Gauß-Verbreiterung mit konstanter Halbwertsbreite von  $200 \text{ cm}^{-1}$ .)

**Fluoreszenz  $S_0 \leftarrow S_1$ :** Oft verhalten sich die Banden von Absorption  $S_0 \rightarrow S_1$  und Fluoreszenz  $S_0 \leftarrow S_1$  organischer Moleküle in etwa wie Bild und Spiegelbild zueinander. [KM95] In solchen Fällen sind die Normalmoden und Schwingungsfrequenzen in den beteiligten Zuständen relativ ähnlich. Der Einfluß von Frequenzänderungen und Duschinsky-Effekten auf das Spektrum ist relativ klein. Ein solches Szenario ist für viele ausgedehnte, delokalisierte  $\pi$ -Systeme erfüllt, bei denen sich die Elektronendichteverteilung und die Gleichgewichtsgeometrien von  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand nur wenig unterscheiden.

Auch für Psoralen verhält sich die simulierte breite Bande der Fluoreszenz (Abb. 8.17) grob wie das Spiegelbild der Absorptionsbande (Abb. 8.16). Allerdings zeigt die Fluoreszenzbande doch etwas mehr Struktur: Der 0-0-Übergang gibt nicht nur zu einer Schulter, sondern zu einem kleinen Maximum am kurzwelligen Ende Anlaß. Gleichzeitig findet sich ein Bandenkamm zahlreicher eng benachbarter weiterer Maxima, die im langwelligen Bereich zunehmend egalisiert werden. Eine Ursache für die ausgeprägtere Struktur liegt darin, daß die Schwingungsfrequenzen im  $S_0$ -Zustand im Mittel höher sind als im angeregten  $S_1$ -Zustand, so daß auch die Separation der Progressionen gerade in der Nähe des Ursprungs im Mittel wächst. Beispielsweise fehlt im Gegensatz zur Absorption eine intensive Progression einer Schwingung mit einer Frequenz von ca.  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Zu einem guten Teil rührt der Kamm mit den Maxima aber daher, daß das zugrunde liegende Strichspektrum vom Ursprung bis zum Bandenmaximum bei ca. 420 nm erkennbar geclustert zu sein scheint. Intensive Übergänge resultieren von den Moden 9 ( $399 \text{ cm}^{-1}$ ), 18 ( $740 \text{ cm}^{-1}$ ), 31 ( $1090 \text{ cm}^{-1}$ ), 33 ( $1154 \text{ cm}^{-1}$ ) und etwas schwächer auch von 46 ( $1658 \text{ cm}^{-1}$ ). Deren Frequenzen verhalten sich in etwa wie 1:2:3:3:4, wodurch die intensiven Grundtöne und die zahlreichen Obertöne und Kombinationsschwingungen dieser Moden in der Nähe des Bandenursprungs geclustert auftreten.

Unter den in Tab. 8.14 aufgeführten Moden des  $S_0$ -Zustands besitzt — wie im  $S_1$ -Zustand für die Absorption — die Mode 9 die betragsmäßig größte dimensionslose Verschiebung. Weiterhin gibt diese Mode nicht nur zu den intensivsten Progressionen Anlaß, sondern stimmt auch von der Schwingungsfrequenz und vom Bewegungstyp mit der Mode 9 des  $S_1$ -Zustands näherungsweise überein. Hier sind Absorption und Fluoreszenz tatsächlich in beträchtlichem Ausmaß Bild und Spiegelbild.

Normalschwingungen, welche Anteile der Lacton-Streckschwingung enthalten, finden sich aber im  $S_0$ -Zustand erst bei beträchtlich höheren Frequenzen als im  $S_1$ -Zustand, so daß hier die Bild-Spiegelbild-Verbindung gebrochen wird. Anschaulich erwartet man das auch, weil die Lacton-Bindung im Grundzustand wesentlich kürzer als im  $S_1$ -Zustand ist und in ersterem daher auch wesentlich stärker sein sollte. Die niederenergetischste derartige Mode 18 ( $740 \text{ cm}^{-1}$ ) im  $S_0$ -Zustand hat als Pendant Mode 18 ( $618 \text{ cm}^{-1}$ ) von vergleichbarer Frequenz im  $S_1$ -Zustand. Ihr Grundton  $18_1^0$  ist mit einem Franck-Condon-Integral vom Betrag 0.0616 etwas intensiver als  $18_0^1$  in Absorption mit 0.0464. Einen hohen Anteil von Lacton-Streckung zeigt auch Mode 31 ( $1090 \text{ cm}^{-1}$ ).

Die Moden 32 ( $1119 \text{ cm}^{-1}$ ) und 33 ( $1154 \text{ cm}^{-1}$ ), welche ebenfalls intensivere Progressionen zeigen, sind augenscheinlich keine Lacton-Streckschwingungen. Statt dessen entsprechen sie mehr C-H-Biegeschwingungen. Progressionen solcher Moden finden sich, wie bereits erwähnt, durchaus auch in der Absorptionsbande.

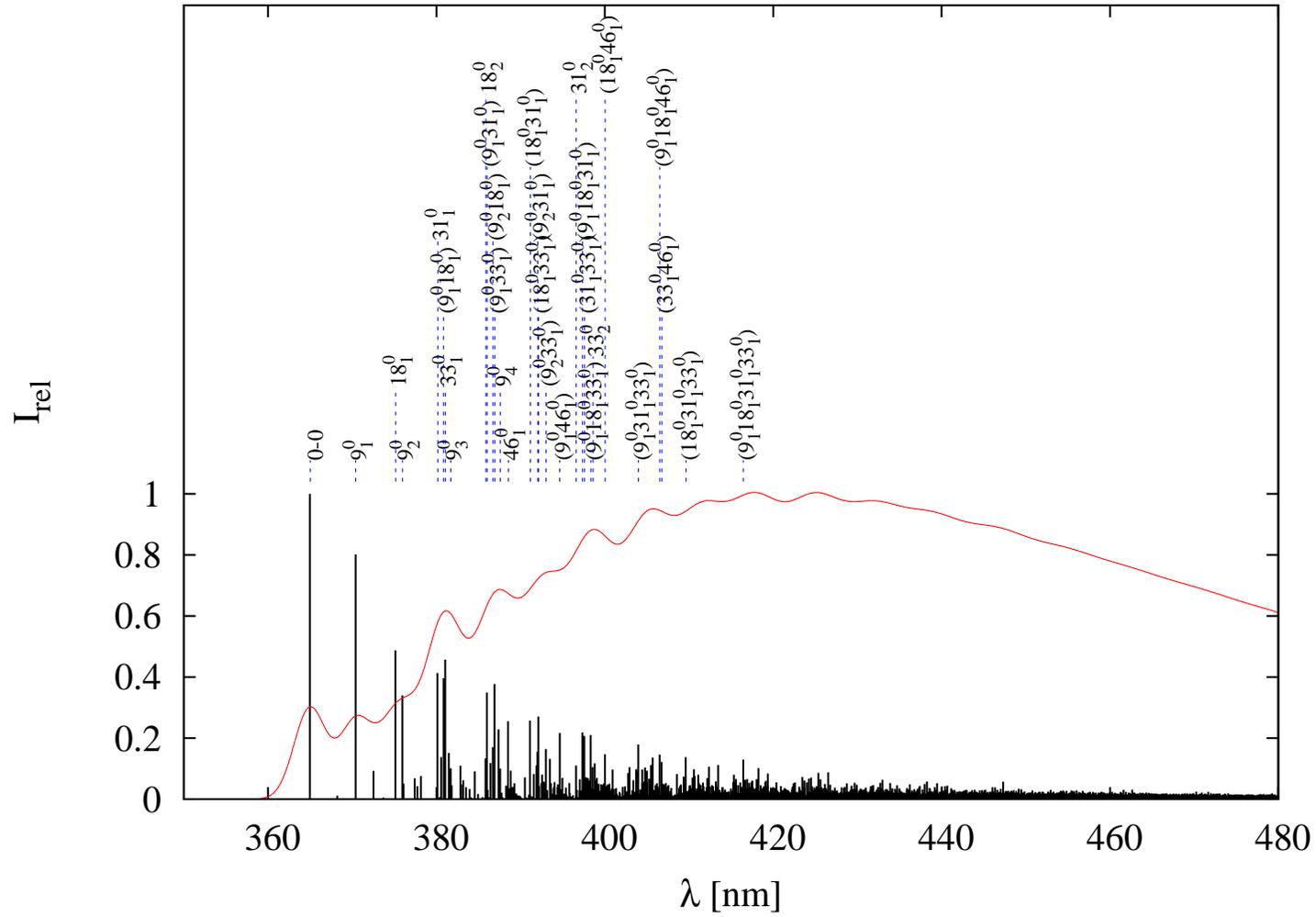


Abbildung 8.17: *Psoralen*: Berechnete Franck-Condon-Progressionen in der Fluoreszenzbande  $S_0 \leftarrow S_1$ . (20 aktive Moden. Planare  $S_1$ -Geometrie mit  $\bar{\nu}_1 \stackrel{!}{=} 50 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Tab. 8.11. Bandenspektrum: Gauß-Verbreiterung mit konstanter Halbwertsbreite von  $200 \text{ cm}^{-1}$ .)

Tabelle 8.14: *Schwingungsstruktur der Fluoreszenzbande: Beteiligte totalsymmetrische Moden des Grundzustands. (Verschiebung  $|\delta|$  in natürlichen, dimensionslosen Oszillatorkoordinaten. Aufgeführt sind nur Moden mit  $|\delta| > 0.7$ )*

Mode	$\bar{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Typ <sup>†</sup>	$ \delta $
9 <sup>a</sup>	399	<i>def coum, bend lact</i>	1.429
18 <sup>b</sup>	740	<i>def compl, str C<sub>7</sub> – O<sub>8</sub>, str C<sub>6</sub> – C<sub>7</sub></i>	1.330
31	1090	<i>bend C-H, str C<sub>6</sub> – C<sub>7</sub>, str C<sub>7</sub> – O<sub>8</sub>, bend lact</i>	1.311
32	1119	<i>bend C-H, (wenig str O<sub>1</sub> – C<sub>9a</sub>, str O8-C8a, def compl)</i>	0.713
33	1154	<i>bend C-H, (wenig str O<sub>1</sub> – C<sub>2</sub>, str C<sub>2</sub> – C<sub>3</sub>, def compl)</i>	1.148
46	1658	<i>str C-C (mit viel C<sub>5</sub> – C<sub>6</sub>, phen), bend C-H, def compl</i>	0.779

<sup>†</sup> Erklärung der Abkürzungen in Tab. 8.13

<sup>a</sup> in Frequenz, Typ und auch Verschiebung sehr ähnlich zu Mode 9 des  $S_1$ -Zustands (siehe Tab. 8.13)

<sup>b</sup> in Frequenz und Typ ähnlich zu Mode 18 des  $S_1$ -Zustands (siehe Tab. 8.13)

**Phosphoreszenz  $S_0 \leftarrow T_1$ :** Der 0-0-Übergang der Phosphoreszenz besitzt ein Franck-Condon-Integral vom Betrag 0.1996, also mehr als das doppelte des Werts bei der Fluoreszenz  $S_0 \leftarrow S_1$  und der Absorption  $S_0 \rightarrow S_1$ . Im Einklang damit sind die geometrischen Unterschiede zwischen dem  $S_0$ - und dem  $T_1$ -Zustand weit weniger ausgeprägt als die zwischen dem  $S_0$ - und dem  $S_1$ -Zustand (vgl. Abb. 8.12 und Abb. 8.14).

Im Strichspektrum in Abb. 8.18 finden sich nur wenige Progressionen, deren Intensität größenordnungsmäßig die des 0-0-Übergangs erreicht. Im Bandenspektrum liegt das Maximum der Intensität aber — in Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum — nicht am Bandenurprung bei 456 nm, sondern bei ca. 490 nm. In Wellenzahlen entspricht das einer Rotverschiebung von ca. 1660  $\text{cm}^{-1}$  gegen den Ursprung. Dieses Maximum geht aus der Überlagerung der Fundamentaltöne 45<sub>1</sub><sup>0</sup>, 46<sub>1</sub><sup>0</sup> und 47<sub>1</sub><sup>0</sup> der Moden 45 (1600  $\text{cm}^{-1}$ ), 46 (1658  $\text{cm}^{-1}$ ) und 47 (1667  $\text{cm}^{-1}$ ) hervor. Obertöne und Kombinationstöne der Moden 45, 46 und 47 liegen im wesentlichen auch den beiden weiter rotverschobenen Maxima bei ca. 540 nm und ca. 590 nm zugrunde, welche im experimentellen Spektrum weit weniger ausgeprägt sind oder fehlen. Dabei ergeben sich die intensivsten Progressionen unter Anregung von Mode 47. Auch aus der Zusammenstellung in Tab. 8.15 ragt diese Mode wegen der großen Verschiebung  $\delta$  vom Betrag 1.473 heraus.

Die Prominenz der Moden 45, 46 und besonders 47 im Phosphoreszenzspektrum liegt darin begründet, daß diese Moden hauptsächlich C-C-Streckschwingungen des Gerüsts darstellen. Dabei weisen sie einen hohen Anteil an C<sub>5</sub> – C<sub>6</sub>-Streckschwingung im Pyronring auf. Diese Bewegung vermittelt den strukturellen Wechsel vom  $S_0$ -Zustand mit einer C<sub>5</sub> = C<sub>6</sub>-Doppelbindung zum  $T_1$ -Zustand, welcher diradikaloid in den Positionen 5 und 6 ist und von der Bindungslänge her einer C<sub>5</sub> – C<sub>6</sub>-Einfachbindung sehr nahe kommt.

Der intensivsten Progression im Experiment, deren Grundton in Ref. [MS73] mit 1586  $\text{cm}^{-1}$  angegeben wurde, können in sehr guter Übereinstimmung die Moden 45, 46 und 47 zugeordnet werden. Skaliert man die Schwingungsfrequenzen mit dem Faktor 0.9614,<sup>10</sup> ergibt sich sogar exzellente Übereinstimmung: Die skalierten Frequenzen der Moden 45, 46 und

<sup>10</sup>Dieser Skalierungsfaktor wurde als optimal für harmonische Schwingungsfrequenzen auf B3-LYP-Niveau ermittelt.[KH01]

47 betragen  $1538\text{ cm}^{-1}$ ,  $1594\text{ cm}^{-1}$  und  $1603\text{ cm}^{-1}$ .

Insgesamt wird die Phosphoreszenzbande durch ein sehr regelmäßiges Progressionsmuster charakterisiert. Jedes der erwähnten drei Maxima bei ca. 490 nm, 540 nm und 590 nm wird von einer Schulter zu kürzeren Wellenlängen hin begleitet. In diese sind die Moden 34 ( $1184\text{ cm}^{-1}$ ), 35 ( $1196\text{ cm}^{-1}$ ) und 40 ( $1392\text{ cm}^{-1}$ ) oder Kombinationstöne dieser Moden besonders mit Mode 47 involviert. Daneben tritt zu längeren Wellenlängen hin jeweils eine Schulter oder ein Nebenmaximum auf. Letzteres Nebenmaximum beobachtet man auch neben dem Bandenursprung. Der intensivste Übergang in diesen Nebenmaxima oder Schultern geht auf Mode 15 ( $616\text{ cm}^{-1}$ ) oder Kombinationstöne dieser Mode mit Mode 47 zurück.

Am Bandenursprung und am Maximum bei ca. 490 nm sind die Nebenmaxima und Schultern auch im experimentellen Spektrum aus Ref. [SHMH71] auszumachen, das in Abb. 8.6 reproduziert ist. Der in Ref. [MS73] genannte Grundton bei  $718\text{ cm}^{-1}$  dürfte im berechneten Spektrum Mode 15 entsprechen. Der experimentell gefundene Grundton bei  $1276\text{ cm}^{-1}$  dürfte auf die Moden 34 und 35 zurückgehen. Die Übereinstimmung kann für diese Moden durchaus als gut bezeichnet werden, auch wenn die theoretischen Werte die experimentellen entgegen der üblichen Tendenz unterschätzen anstatt sie zu überschätzen. Solange das Experiment die einzelnen vibronischen Übergänge nicht wirklich auflöst, ist auch in der experimentellen Positionierung der Grundtöne eine gewisse Unsicherheit zu vermuten (experimenteller Fehler  $\pm 30\text{ cm}^{-1}$  gemäß Ref. [MS73]). Wünschenswert wäre hier eine neue Messung. Sie könnte auch die bestehende Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment aufklären, was den Intensitätsverlauf der Phosphoreszenzbande jenseits von ca. 520 nm angeht.

Tabelle 8.15: *Schwingungsstruktur der Phosphoreszenzbande: Beteiligte totalsymmetrische Moden des Grundzustands. (Verschiebung  $\delta$  in natürlichen, dimensionslosen Oszillatorkoordinaten. Aufgeführt sind nur Moden mit  $\delta > 0.5$ )*

Mode	$\bar{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Typ <sup>†</sup>	$\delta$
4	239	<i>def compl</i>	0.579
15	616	<i>def coum</i> , (mit <i>bend lact</i> )	0.570
34	1184	<i>bend C-H</i> , (wenig <i>str C<sub>8a</sub> - O<sub>8</sub></i> , <i>str C<sub>5</sub> - C<sub>6</sub></i> )	0.522
35	1196	<i>bend C-H</i> , (wenig <i>str C<sub>6</sub> - C<sub>7</sub></i> , <i>str C<sub>7</sub> - O<sub>8</sub></i> , <i>str O<sub>1</sub> - C<sub>9a</sub></i> )	0.501
40	1392	<i>str C-C</i> (mit viel <i>phen</i> ), <i>bend C-H</i> , <i>def compl</i>	0.529
45	1600	<i>str C-C</i> (mit viel <i>phen</i> , <i>C<sub>5</sub> - C<sub>6</sub></i> ), <i>bend C-H</i> , <i>def compl</i>	0.870
46	1658	<i>str C-C</i> (mit viel <i>C<sub>5</sub> - C<sub>6</sub></i> , <i>phen</i> ), <i>bend C-H</i> , <i>def compl</i>	0.964
47	1667	<i>str C-C</i> (mit viel <i>C<sub>5</sub> - C<sub>6</sub></i> , <i>phen</i> ), <i>bend C-H</i> , <i>def compl</i>	1.473

<sup>†</sup> Erklärung der Abkürzungen in Tab. 8.13

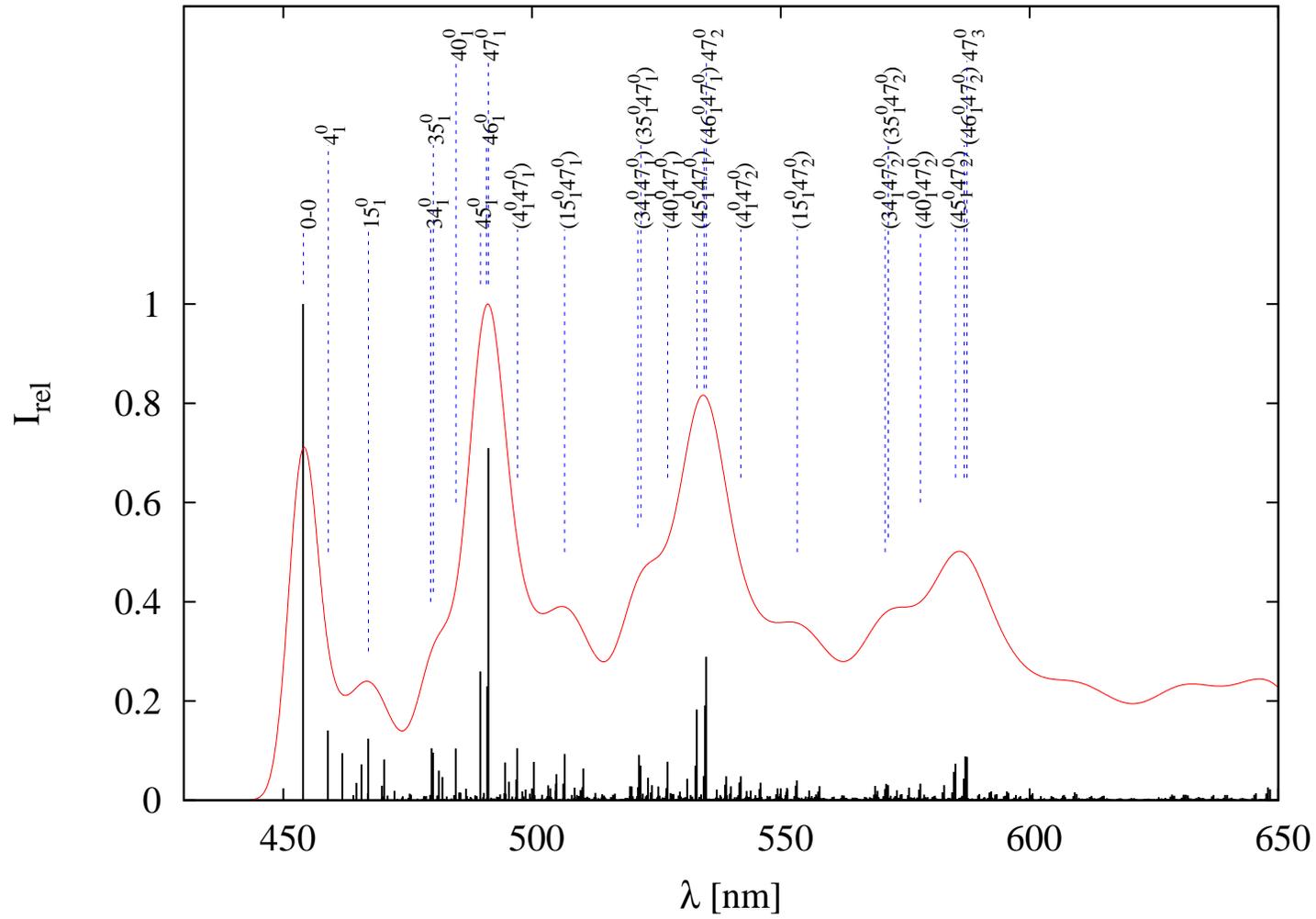


Abbildung 8.18: *Psoralen*: Berechnete Franck-Condon-Progressionen in der Phosphoreszenzbande  $S_0 \leftarrow T_1$ . (20 aktive Moden. Bandenspektrum: Gauß-Verbreiterung mit konstanter Halbwertsbreite von  $200 \text{ cm}^{-1}$ .)

### Niederenergetische Minima von $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zuständen

Da nach den Ausführungen in Abschnitt 8.3.2 in den vertikalen Spektren der Heteropsoralene  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustände auftreten, ist es naheliegend, auch im Spektrum der Mutterverbindung nach derartigen Zuständen zu suchen. Zu diesem Zweck werden UDFT-Optimierungen in  $C_s$ -Symmetrie für  $(a'' \rightarrow a')$ -angeregte Determinanten durchgeführt. An der Grundzustandsgeometrie entsprechen sie im Falle des Psoralens Rydberg-Zuständen. Um die Optimierung in dissoziative Minima zu lenken, wird in den Startgeometrien jeweils eine der intracyclischen C-O-Bindungen auf Längen  $\geq 200$  pm ausgelenkt. In Abbildung 8.19 sind zwei resultierende Minima gezeigt, welche in den *Single-Point*-DFT/MRCI-Rechnungen besonders niedrig liegende  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustände aufweisen.

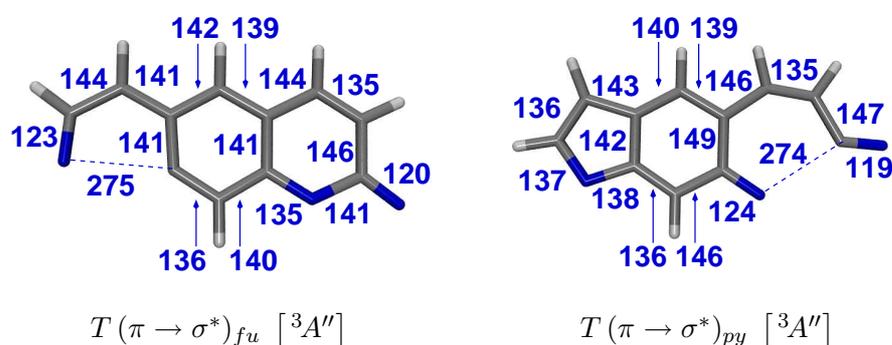


Abbildung 8.19: Psoralen: Optimierte Geometrien niedrig liegender  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -artiger Tripletzustände (UDFT,  $C_s$ -Symmetrie, alle Bindungslängen in pm.)

Die furanseitige  $O_1 - C_{9a}$ -Bindung zwischen dem Sauerstoffatom in Position 1 und dem angrenzenden Kohlenstoffatom  $C_{9a}$  aus dem Phenylring ist in dem Minimum  $T(\pi \rightarrow \sigma^*)_{fu}$  mit einer Bindungslänge von 275 pm praktisch völlig dissoziiert (für Atomnumerierung vgl. Abbildung 8.8). Ähnlich ist an dem mit  $T(\pi \rightarrow \sigma^*)_{py}$  bezeichneten stationären Punkt die laktonische  $C_7 - O_8$ -Bindung auf eine Länge von 274 pm elongiert. Die  $C_s$ -symmetrische Geometrie  $T(\pi \rightarrow \sigma^*)_{py}$  entspricht allerdings im Gegensatz zu  $T(\pi \rightarrow \sigma^*)_{fu}$  nach der Frequenzanalyse einem Sattelpunkt: Zwei *Out-Of-Plane*-Moden besitzen imaginäre Frequenzen ( $\bar{\nu}_1 = i 193 \text{ cm}^{-1}$  und  $\bar{\nu}_2 = i 27 \text{ cm}^{-1}$ ). Sie pyramidalisieren die Carbonylgruppe bzw. tordieren den  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonylrest  $(CH)_2 - CO$  gegen das Benzofurangerüst. Anschaulich ist durchaus plausibel, daß der Rest  $(CH)_2 - CO$ , der aus der Dissoziation des Pyranrings hervorgeht, um Einfachbindungen unter geringem Energieaufwand rotierbar ist. Aufgrund einer gewissen Repulsion zwischen dem Carbonylkohlenstoff in Position 7 und dem Lactonsauerstoff in Position 8 werden *Out-Of-Plane*-Geometrien oder sogar andere Konformere präferiert.

Nach den DFT/MRCI-Rechnungen besitzen die  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustände an den dissoziativen Geometrien Energien unterhalb von 3.51 eV und damit unterhalb des  $S_1$ -Minimums: Am furanseitigen Minimum  $T(\pi \rightarrow \sigma^*)_{fu}$  liegt der unterste  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Singulett bei 3.18 eV, der  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Triplet bei 3.06 eV. Ähnlich Werte (Singulett 3.38 eV und Triplet 3.38 eV) ergeben sich für den planaren Sattelpunkt  $T(\pi \rightarrow \sigma^*)_{py}$ . Die Singulett-Triplet-Aufspaltung ist für die  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustände also sehr klein. Bemerkenswerterweise ist der elektronische Grundzustand an den dissoziativen Geometrien mit 4.27 eV ( $T(\pi \rightarrow \sigma^*)_{fu}$ ) und 3.64 eV

( $T(\pi \rightarrow \sigma^*)_{py}$ ) oberhalb der ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-Zustände lokalisiert.

Weil an den beiden in Abb. 8.19 gezeigten stationären Punkten ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-Singulett energetisch unterhalb des  $S_1$ -Minimums liegen, kann eine Durchschneidung eines ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-Singulett mit dem  $S_1$ -Zustand postuliert werden. Ebenso sollte eine konische Durchschneidung von ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-Zuständen mit dem Grundzustand  $S_0$  existieren. Durch diese Durchschneidungen kann das System aus dem  $S_1$ -Zustand rasch strahlungslos relaxieren, wenn sie energetisch zugänglich sind.

In kondensierter Phase setzt im  $S_1$ -Zustand rasche Schwingungsrelaxation ein, wobei Moleküle überschüssige Schwingungsenergie aus der Anregung an die Umgebung abgeben. Entscheidend für den Übergang in einen ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-Zustand ist dann, ob der Reaktionsweg durch eine konische Durchschneidung allein mit thermischer Energie zugänglich ist.<sup>11</sup> Wenn thermisch equilibrierte Moleküle eine etwaige Barriere nur mit geringer Wahrscheinlichkeit überwinden können, wird die Reaktion hauptsächlich durch Tunneln verlaufen und damit vergleichsweise langsam sein.

Es liegt nahe, diese Relaxationskanäle mit der experimentell beobachteten raschen strahlungslosen Relaxation photoangeregten Psoralens in unpolaren Medien in Verbindung zu bringen. Die Photophysik des Psoralens gleicht hinsichtlich des  $S_1$ -Zerfalls in etwa der des Coumarins.[MS73] Weil für letzteres die Möglichkeit der furanseitigen Dissoziation nicht besteht, kann indirekt geschlossen werden, daß ein  $T(\pi \rightarrow \sigma^*)_{py}$ -ähnlicher Singulettzustand der wahrscheinlichere Mittler des strahlungslose Zerfall  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  in Psoralen ist.

### Strahlungslose Relaxation $S_1 \rightsquigarrow S_0$ über ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-Zustände

Nachfolgend wird untersucht, wie hoch die Barriere für die Relaxation des  $S_1$ -Zustands über diesen pyronseitigen  $^1(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustand ist. Dazu werden Minimalenergiepfade aus eingeschränkten Optimierungen für den untersten Singulettzustand herangezogen, wobei als Reaktionskoordinate die  $C_7 - O_8$ -Bindungslänge fungiert.

Abb. 8.20 zeigt den Minimalenergiepfad, welcher sich bei Beschränkung auf planare Geometrien ergibt. Der Pfad wurde erstellt, indem von 270 pm ausgehend die konvergierten Geometrien jeweils für die nächstkleinere Bindungslänge als Startgeometrie herangezogen wurden. Oberhalb von  $C_7 - O_8$ -Bindungslängen von etwa 190 pm ist ein ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-Zustand unterster Singulettzustand. Im Bereich zwischen 260 pm und 270 pm ist ein Punkt auf der konischen Durchschneidung des Grundzustands und des ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-Zustands lokalisiert. Die Energie des ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-Zustands steigt von 270 pm bis 200 pm um fast 1 eV an. Unmittelbar auffällig ist, daß viele Potentialkurven eine Unstetigkeit zwischen den  $C_7 - O_8$ -Bindungslängen 190 pm und 200 pm aufweisen. An dieser Stelle erfolgt ein Wechsel des Charakters des optimierten Zustands: Bei  $C_7 - O_8$ -Bindungslängen unterhalb von ca. 200 pm ist der unterste Singulettzustand der ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-artige  $S_1$ -Zustand. Seine Energie ändert sich in diesem Bereich entlang der Reaktionskoordinate nur wenig und steigt kaum über den Wert am  $S_1$ -Minimum bei 158 pm an. Jenseits von 200 pm hat die korrespondierende Wurzel  $1^1A'$  jedoch ein Energie von etwa 5 eV. Gleichzeitig nimmt der Zustand zunehmend ( $n/\sigma \rightarrow \sigma^*$ )-Charakter an. Infolge des Wechsels des optimierten Zustands findet auch eine beträchtliche Änderung des Winkels  $C_6 - C_7 = O$  statt, welcher von  $122^\circ$  bei einer Bindungslänge von 200 pm auf  $147^\circ$  bei 190 pm anwächst (vgl. Strukturen in Abbildung

<sup>11</sup>Bei Anregung mit kohärenter, gepulster Strahlung hat auch die Pulsform entscheidenden dynamischen Einfluß (*optimal control theory*). Das wird hier aber außer acht gelassen. Die experimentellen Zeitskalen legen nahe, daß in kondensierter Phase Dissipationsprozesse schneller als der strahlungslose, elektronische Zerfall sind.

8.20).

Bemerkenswerterweise findet man in umgekehrter Laufrichtung (Pfad hier nicht gezeigt) etwas völlig anderes: Die Potentialkurven sind stetig. Auch der abrupte Wechsel des Bindungswinkels tritt nicht ein. Allerdings wird weder eine konische Durchschneidung zwischen dem  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ - und dem  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustand noch eine Durchschneidung mit dem Grundzustand passiert. Das System läuft vom  $S_1$ -Minimum auf diesem Pfad nicht in Geometrien, die  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustände stabilisieren. Zwischen  $C_7 - O_8$ -Bindungslängen von 190 pm bis 200 pm befindet sich also eine Gabelung oder Verzweigung auf der  $S_1$ -Potentialfläche.

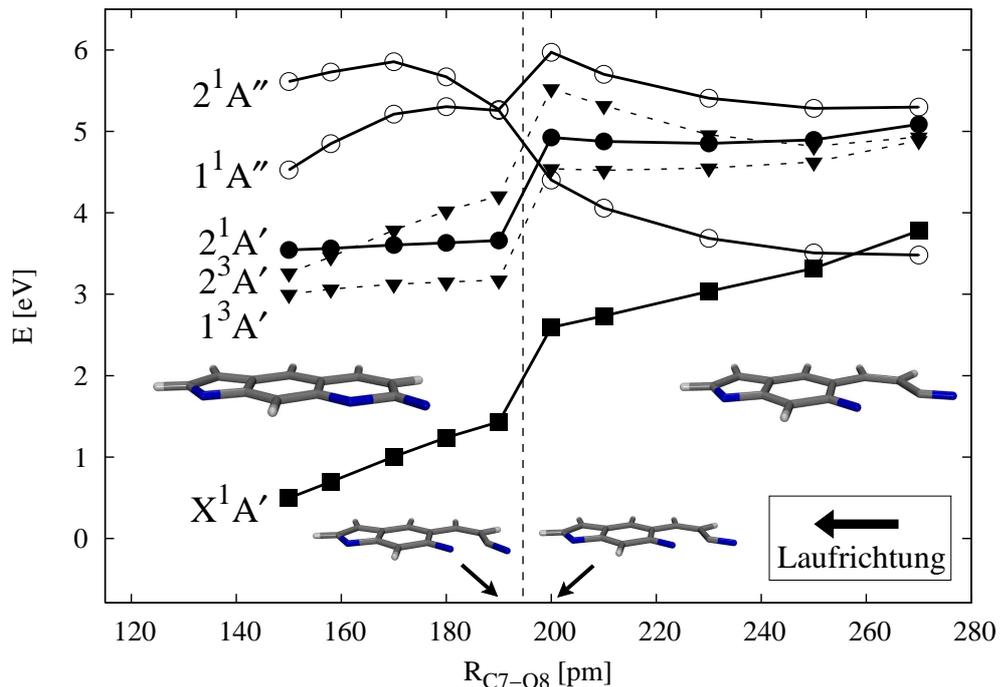


Abbildung 8.20: *Psoralen*: Minimalenergiepfad für den  $S_1$ -Zustand in Abhängigkeit von der  $C_7 - O_8$ -Bindungslänge beschränkt auf planare Geometrien. (Die vertikale Linie zwischen 190 pm und 200 pm markiert die Gabelung der  $S_1$ -Fläche.)

Abb. 8.20 legt zunächst eine hohe Barriere von etwa 1 eV für die strahlungslose Relaxation des  $S_1$ -Zustands durch den  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Kanal nahe. Dabei betrifft die Barriere den Übergang vom  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ - in den  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustand zwischen 190 pm und 200 pm, während anschließend die konische Durchschneidung zum Grundzustand barriereelos passiert werden könnte. Das Bild ist aber unvollständig, solange man den Minimalenergiepfad auf Planarität beschränkt.

Das verdeutlicht der Minimalenergiepfad in Abb. 8.21, für welchen Abweichungen von der Planarität zugelassen sind. Der Pfad wurde erhalten, indem ausgehend von der konischen Durchschneidung des untersten angeregten Singulettzustands mit dem Grundzustand bei  $R_{C_7-O_8} \approx 219$  pm die  $C_7 - O_8$ -Bindungslänge schrittweise verkleinert wurde.<sup>12</sup> Als Start-

<sup>12</sup>Eine Ausnahme bildet der Punkt mit  $R_{C_7-O_8} = 205$  pm, für welchen die Geometrie von  $R_{C_7-O_8} = 200$  pm als Startgeometrie verwendet wurde. Alle weiteren angesetzten Rechnungen zwischen  $R_{C_7-O_8} =$

geometrie wurde bei  $R_{C_7-O_8} = 219$  pm (willkürlich) eine stark nicht-planare Geometrie verwendet, die aus dem  $S_1$ -Minimum des Thiopsoralens PSO-(O-S) durch Ersetzung des Schwefelatoms durch Sauerstoffatom hervorgeht. Die Optimierung brach bei  $R_{C_7-O_8} = 219$  pm ab, als die konische Durchschneidung mit dem Grundzustand erreicht war. Das energetische Minimum auf der konischen Durchschneidung wurde also nicht bestimmt.

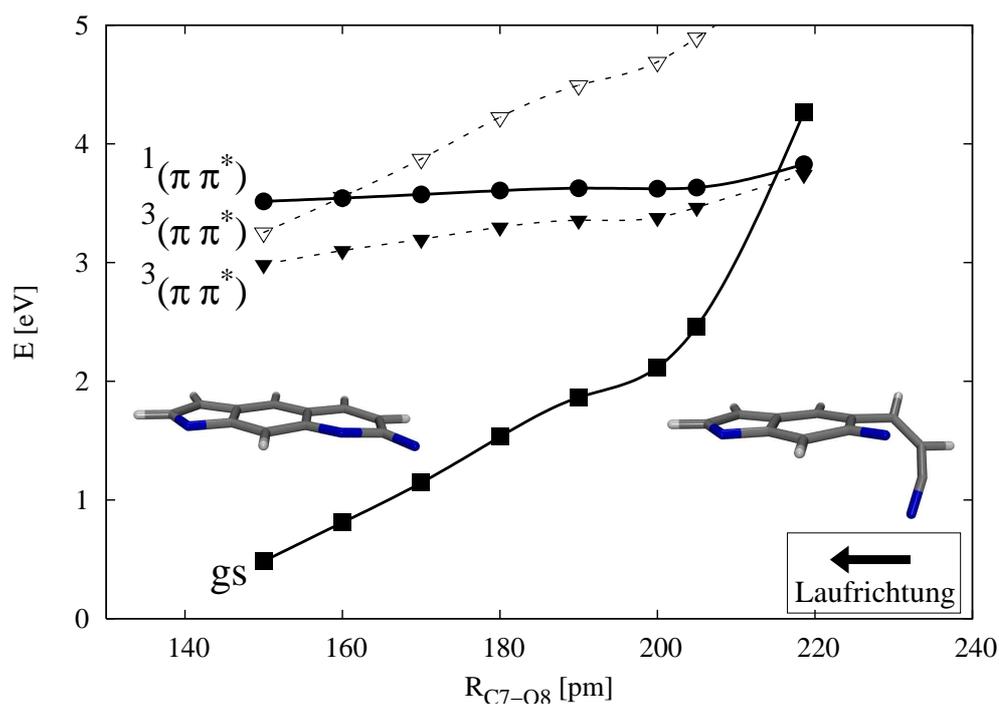


Abbildung 8.21: Psoralen: Minimalenergiepfad für den  $S_1$ -Zustand in Abhängigkeit von der  $C_7 - O_8$ -Bindungslänge ohne weitere Bechränkungen

Die konische Durchschneidung der angeregten Singulettzustände zwischen 190 pm und 200 pm aus Abb. 8.20 fehlt in Abb. 8.21. Hintergrund ist, daß ohne Symmetrie alle elektronischen Zustände miteinander wechselwirken können und sich sozusagen gegenseitig abstoßen. Für  $C_7 - O_8$ -Bindungslängen oberhalb von 180 pm bis zur Durchschneidung stellt der  $S_1$ -Zustand laut den Koeffizienten in der DFT/MRCI-Wellenfunktion eine Mischung von  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ - und  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Anteilen dar, während er für kleinere  $C_7 - O_8$ -Bindungslängen überwiegend  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Charakter annimmt. Das Ausmaß der *Out-Of-Plane*-Deformation ist in der Nähe der Durchschneidung mit dem Grundzustand erheblich, sinkt aber mit kleiner werdenden  $C_7 - O_8$ -Bindungslängen und mit wachsendem  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Gewicht im  $S_1$ -Zustand stark ab.

Die Durchschneidung kann vom  $S_1$ -Minimum aus durch einen monotonen Anstieg erreicht werden, ohne daß irgendeine weitere Barriere überwunden werden müßte. Der notwendige Energieaufwand von etwa  $2000 \text{ cm}^{-1}$  kann als Aktivierungsenergie des Übergangs  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  betrachtet werden. Dabei stellt dieser Wert im Rahmen der Genauigkeit der Methode eine obere Grenze dar; das Minimum auf der Durchschneidung wurde nämlich noch nicht

205 pm und  $R_{C_7-O_8} = 220$  pm brachen leider aufgrund divergierender Gradienten ab.

lokalisiert. Demnach dürfte die strahlungslose Relaxation  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  allein mit thermischer Anregung sehr effizient verlaufen.

## 8.5 Phosphoreszenzraten

Die Berechnung der Strahlungslebensdauer des untersten Triplettzustands  $T_1$  ist hier aus zwei Gründen von Interesse. Zunächst eröffnet sich so eine Möglichkeit, die Aussagen der Theorie über die Spin-Bahn-Wechselwirkung mit experimentellen Befunden wie der  $T_1$ -Lebensdauer zu vergleichen. Bislang liegen allerdings nur Daten über die notwendigen Tieftemperaturmessungen an der Mutterverbindung PSO(O-O) vor. Im Hinblick auf die Photochemie und die praktische Anwendbarkeit der Psoralene kommt der Aspekt hinzu, welche Rolle die Phosphoreszenz als Zerfallskanal des  $T_1$ -Zustands spielt. Diese Frage tritt insbesondere bei den Selenopsoralenen auf.

So werden in diesem Abschnitt Rechnungen zur Phosphoreszenz des Psoralens PSO(O-O) und der monosubstituierten Heteropsoralene dargestellt. Wie in vorigen Abschnitten wird die Mutterverbindung ausführlicher diskutiert, um für die anschließende Behandlung der Thio- und Selenopsoralene eine Basis zu legen.

### 8.5.1 Rechentechnische Details

Die individuellen Phosphoreszenzraten für die Feinstrukturniveaus des  $T_1$ -Zustands werden nach Gl. 3.27 bestimmt. Dazu sind die elektronischen Anregungsenergien  $\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$  und die elektrischen Dipolübergangsmatrixelemente  $\vec{\mu}_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta})$  zwischen den spingemischten Zuständen nötig. Sie werden sowohl in quasientarteter Störungstheorie (QDPT) als auch mittels Spin-Bahn-CI (SOC) bestimmt. Der elektrische Dipoloperator wird in der Längensform verwendet. In den Spin-Bahn-Rechnungen kommt das SPOCK-Programmpaket zum Einsatz. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird in der Einzentren-*Mean-Field*-Näherung zum Breit-Pauli-Operator behandelt.

Die Berechnungen werden an der Gleichgewichtsgeometrie des untersten Triplettzustands  $T_1$  angestellt. Sie ist in allen Fällen planar und in 5,6-Position diradikaloid, wie es beispielsweise für die Mutterverbindung in Abschnitt 8.4.2 beschrieben ist. Dabei dienen die in Abschnitt 8.4.1 bzw. schon in 8.3.1 beschriebenen korrelierten Rechnungen mit der DFT/MRCI-Methode als Ausgangspunkt. Stets werden also TZVP-Basissätze verwendet. Ebenso werden in den spinfreien Rechnungen sowohl für die Singulett- als auch die Triplettmannigfaltigkeit 12 Wurzeln der Symmetrie  $A'$  und 8 Wurzeln der Symmetrie  $A''$  ermittelt.

Im Rahmen der QDPT bilden die korrelierten, spinreinen Zustände eine Vielteilchenbasis von der Art von *LS*- oder Russell-Saunders-Zuständen. Daher werden die Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen den DFT/MRCI-Wellenfunktionen benötigt. Die Dimension der komplexen, spinabhängigen Hamilton-Matrix, aus deren Diagonalisierung die spingemischten Zustände hervorgehen, beträgt aufgrund der gewählten Zahl von Wurzeln jeweils  $(1+3)(12+8)=80$ .

Beim SOC-Verfahren besteht die Vielteilchenbasis aus Konfigurationszustandsfunktionen (CSFs). Wie die Russell-Saunders-Basis wird — zumindest technisch gesehen — auch die CSF-Basis durch die spinfreie Rechnung bereitgestellt, weil hier die Konfigurationsselektion stattfindet. Die CSF-Basis ist von wesentlich höherer Dimension und dadurch flexibler als die Russell-Saunders-Basis. Je nach System beläuft sich die Anzahl der selektierten CSFs je Raumsymmetrie und Spinkomponente auf  $1.4 \cdot 10^5$  -  $2 \cdot 10^5$  (Singulett) und  $2 \cdot 10^5$

-  $3 \cdot 10^5$  (Tripletts). Die Dimension der CSF-Basis mit allen Spin-Komponenten liegt damit zwischen  $1.5 \cdot 10^6$  und  $2.2 \cdot 10^6$ . Im SOCI-Verfahren werden die ersten Eigenvektoren einer komplexen, spinabhängigen Hamilton-Matrix in der CSF-Basis der oben genannten Dimension bestimmt. Dies geschieht mittels des komplexen Davidson-Algorithmus. Die spinfreien Wurzeln des DFT/MRCI werden dabei verwendet, um günstige Startvektoren zu generieren.

Das Konvergenzkriterium der Energie im Davidson-Verfahren wird auf den — sehr niedrigen — Wert  $5 \cdot 10^{-9} E_H$  entsprechend etwa  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  gesetzt. So sollen Eigenvektoren einer Qualität erreicht werden, mit der auch kleine Übergangsmomente hinreichend genau bestimmt werden können. (In Testrechnungen an PSO(O-O) mit dem noch schärferen Konvergenzkriterium  $5 \cdot 10^{-10} E_H$  ergaben sich bis auf Differenzen der Größenordnung  $10^{-6} e a_0$  identische Beträge der Übergangsmomente. Der Standardwert des Konvergenzkriteriums von  $5 \cdot 10^{-6} E_H$  reichte jedoch nicht aus, um vier signifikante Nachkommastellen der Übergangsmomente der  $T_1$ -Feinstruktur-niveaus zu erhalten. Diese Ungenauigkeit dürfte hier nicht zuletzt in der extrem kleinen Nullfeldaufspaltung begründet liegen, die Rotationen unter den drei  $T_1$ -Niveaus Vorschub leistet.<sup>13</sup>)

Die Anzahl der berechneten spingemischten Wurzeln beträgt für PSO(O-O) und PSO(S-O) jeweils 8. Durch diese Wahl wird auch ein angeregter Singulettzustand neben dem Grundzustand und den jeweils drei Feinstruktur-niveaus der Tripletzustände  $T_1$  und  $T_2$  berücksichtigt, anhand dessen auch ein Vergleich mit den Übergangsmomenten der spinreinen Zustände möglich ist. Für die anderen Verbindungen sind die Rechnungen mit dem Konvergenzkriterium  $5 \cdot 10^{-9} E_H$  bereits so aufwendig, daß nur das absolut notwendige Minimum von 4 Wurzeln, also der Grundzustand und die drei  $T_1$ -Niveaus bestimmt wird.

### 8.5.2 Die Mutterverbindung Psoralen

Die mit QDPT und SOCI berechneten Daten für die Phosphoreszenz des Psoralens sind in Tab. 8.16 zusammengefaßt. Alle berechneten Strahlungslebensdauern individueller Feinstruktur-niveaus liegen oberhalb einer Sekunde. Die mit QDPT und SOCI berechneten Hochtemperaturlebensdauern stimmen mit 18 s (QDPT) und 3 s (SOCI) relativ gut überein. Im Vergleich mit der experimentellen  $T_1$ -Lebensdauer von 0.66 s bei 77 K in einer Ethanolmatrix aus Ref. [MS73] schneidet der niedrigere SOCI-Wert jedoch etwas besser ab: Zwar gibt die  $T_1$ -Lebensdauer summarisch strahlende und strahlungslose Relaxationsprozesse wieder, jedoch legt die relativ hohe Phosphoreszenzquantenausbeute  $\Phi_P = 0.13$  aus Ref. [MS73] eine Strahlungslebensdauer von weniger als 5 s nahe. Dieser Wert folgt unter der Annahme maximaler Tripletquantenausbeute ( $\Phi_T = \Phi_T^{max} = 1$ ). Dann gilt wegen  $\Phi_P = \Phi_T \tau_{T_1} / \tau_P$  die Abschätzung  $\tau_P^{max} = \tau_{T_1} / \Phi_P$ .<sup>14</sup>

<sup>13</sup>Die Hochtemperaturlebensdauer hängt von der Summe der Betragsquadrate der drei  $T_1$ -Niveaus ab und ist damit gegenüber diesen Rotationen eher unempfindlich. Dennoch sind konvergierte Resultate natürlich wünschenswert.

<sup>14</sup>Tatsächlich dürfte  $\Phi_T$  etwa 0.5 betragen (vgl. Abschnitt 8.2.2).

Tabelle 8.16: *Phosphoreszenz von Psoralen: Vertikale Anregungsenergien  $\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$  [ $cm^{-1}$ ], Übergangsdipolmomente  $|\mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta})|$  [ $ea_0$ ] und Strahlungslebensdauern  $\tau_{p,\zeta}$  [s] der drei Feinstrukturniveaus  $T_{1\zeta}$  ( $\zeta = a, b, c$ ) des  $T_1$ -Zustands. Die Polarisationsrichtungen des Übergangsmoments sind in Klammern angegeben. QDPT: quasientartete Störungstheorie. SOCI: Spin-Bahn-CI. (TZVP-Basis, DFT/MR-CI,  $T_1$ -Geometrie.)*

	QDPT			SOC1		
	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$
$T_{1a}$	17157.4	$< 10^{-5}(x/y)$	$> 10^3$	17158.1	$< 10^{-5}(x/y)$	$> 10^3$
$T_{1b}$	17157.4	$1.4 \cdot 10^{-5}(z)$	$4.7 \cdot 10^2$	17158.1	$1.02 \cdot 10^{-4}(z)$	9.3
$T_{1c}$	17157.4	$1.28 \cdot 10^{-4}(z)$	5.9	17158.1	$2.94 \cdot 10^{-4}(z)$	1.1
	Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_p = 1.8 \cdot 10^1$			Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_p = 3.0$		

Das mit  $T_{1a}$  bezeichnete Niveau besitzt sowohl nach QDPT als auch nach SOCI ein extrem kleines Übergangsmoment, für dessen Wert in Tab. 8.16 lediglich eine obere Grenze von  $10^{-5} ea_0$  entsprechend einer Lebensdauer von ca.  $10^3$  s angegeben wird. Die tatsächlich berechneten Übergangsmomente sind von der Größenordnung  $10^{-6} ea_0$ . Dem korrespondiert eine Lebensdauer im Bereich etlicher Minuten bis einiger Stunden. Berücksichtigt man den möglichen Einfluß der Fehler in den Rechnungen wie beispielsweise durch das Abschneiden der Störreihe (QDPT) oder durch mangelnde Konvergenz der CI-Wurzeln (SOC1), so scheint alles andere als eine Angabe einer Untergrenze der Lebensdauer wenig sinnvoll. Alternativ könnte man diese Übergänge auch als verbotene Übergänge im Rahmen der numerischen Genauigkeit bezeichnen, wobei für Übergangsdipolmomente unterhalb  $10^{-5} ea_0$  numerische Signifikanz nicht mehr gegeben ist.

Die Unterschiede in der Hochtemperaturlebensdauer zwischen den QDPT- und den SOCI-Resultaten rühren denn auch weniger von dem sehr schwachen  $x/y$ -polarisierten Übergang aus dem  $T_{1a}$ -Niveau her als vielmehr von den beiden anderen  $z$ -polarisierten Übergängen, für die die Lebensdauern im Sekundenbereich angesiedelt sind. Die gegenüber dem SOCI-Wert um den Faktor sechs größere Hochtemperaturlebensdauer der QDPT-Rechnung ist dadurch bedingt, daß die beiden Übergangsmomente in  $z$ -Richtung etwa um den Faktor 7.3 bzw. 2.3 von denen auf SOCI-Niveau abweichen.

Ob beim QDPT-Verfahren alle wichtigen Zustände in einer gegebenen Basis enthalten sind, wird meist mit dem Hinweis auf Störkoeffizienten anhand des Energieintervalls beurteilt, das die Basis überdeckt. In der Praxis diktiert aber leider oft das technisch machbare die Basiswahl. Gerade bei größeren konjugierten Systemen wird das besonders akut: Der Aufwand zur Berechnung der Russell-Saunders-Zustände wächst mit der Systemgröße stark an. Aber gleichzeitig liegen die Zustände im elektronischen Spektrum zunehmend energetisch dichter. Das erfordert eigentlich mit wachsender Systemgröße auch ein Anwachsen der Basis, wohingegen aber wegen des vorgenannten Umstands in der Praxis eher das Gegenteil der Fall ist. Die vorliegende QDPT-Basis für Psoralen umfaßt beispielsweise weniger Zustände als die Basis der Testrechnungen an den Thiocarbonylen aus Kapitel 7. Unter den zwölf  $^1A'$ -Zuständen beträgt der Störkoeffizient für die Beimischung zum  $T_1$ -Zustand etwa  $1.7 \cdot 10^{-6}$  für den Grundzustand und etwa  $4 \cdot 10^{-7}$  für den  $12^1A'$ -Zustand mit einer Anregungsenergie von 6.7 eV. Damit scheint diese Basis unter dem Aspekt der Konver-

genz der Störsumme für den  $x/y$ -polarisierten Übergang also kaum ausreichend zu sein. Bezüglich der  $z$ -polarisierten Übergänge sind die Verhältnisse etwas komplexer. Unter allen 8 berechneten spinfreien Singulets und Triplets der Symmetrie  $A''$  ragen  $S_2(1^1A'')$  und auch  $T_4(1^3A'')$  zunächst wegen der energetischen Lage in Nähe zu  $T_1$  oder  $S_0$  heraus. Die Matrixelemente  $\langle T_1 | \mathcal{H}_{\text{SO},x/y} | S_2(1^1A'') \rangle$  und  $\langle T_4(1^3A'') | \mathcal{H}_{\text{SO},x/y} | S_0 \rangle$  zählen auch zu den größten für dieses System berechneten (vgl. Tab. 8.17). Weil aber weitere Matrixelemente der gleichen Größenordnung von etwa  $10 \text{ cm}^{-1}$  mit höheren  $A''$ -Zuständen existieren, dürfte von wirklicher Konvergenz der Störsumme auch im Falle der  $z$ -polarisierten Übergänge nicht auszugehen sein.

Die SOCI-Werte sind von diesem Problem nicht betroffen. Da im Spin-Bahn-CI die spingemischten Zustände in der CSF-Basis variationell bestimmt werden, wird implizit der Beitrag jedes Russell-Saunders-Zustands innerhalb einer gegebenen, endlichen Basis berücksichtigt. Vorausgesetzt, die verwendete MO-Basis ist von ausreichender Qualität, bleibt als kritischer Punkt damit in erster Linie die numerische Präzision der CI-Wurzeln. Letztere dürfte insbesondere bei sehr schwachen Übergängen entscheidend sein, deren Zeitkonstante auf der Sekundenskala liegt. Deswegen wurde hier im Davidson-Prozess ein relativ scharfes Konvergenzkriterium verwendet, so daß die Beträge der Übergangsmomente bis auf Abweichungen von etwa  $10^{-6} \text{ ea}_0$  konvergiert sein sollten (vgl. Abschnitt 8.5.1). Daß die SOCI-Werte wie oben diskutiert dem experimentellen Wert näher sind, kann durchaus als Bestätigung der Überlegenheit des SOCI-Verfahrens über die QDPT angesehen werden. Das Psoralen ist damit ein Beispiel dafür, daß diese Methode nicht nur effizient und erfolgreich auf größere Systeme anwendbar ist, sondern ihre Vorteile auch bei schwacher Spin-Bahn-Kopplung zum Tragen kommen.

Nun wird analysiert, welche Kopplungen und Intensitätsquellen der Phosphoreszenz zugrunde liegen und wie die Polarisationsrichtungen der Feinstruktur-niveaus entstehen. In Abschnitt 3.3.2 finden sich in Gl. 3.33 - Gl. 3.35 Ausdrücke für die Übergangsdipolmomente der Phosphoreszenz eines  $^3A'$ -Zustands in  $C_s$ -Symmetrie, wie sie sich in Störungstheorie 1. Ordnung ergeben. Einige für Psoralen in die störungstheoretischen Ausdrücke in Abschnitt 3.3.2 eingehenden Energiedifferenzen und Matrixelemente sind in Tabelle 8.17 gezeigt.

Tabelle 8.17: Psoralen: Einige Beiträge zum Übergangsdipolmoment der Phosphoreszenz durch die untersten Singulets (oben) und Triplets (unten).  $E_{1\Phi} - E_{T_1}$  und  $E_{3\Phi} - E_{S_0}$ : vertikale Energiedifferenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ].  $\langle {}^1\Phi | \mathcal{H}_{\text{SO},j} | T_1 \rangle$  und  $\langle {}^3\Phi | \mathcal{H}_{\text{SO},j} | S_0 \rangle$ : koppelnde Spin-Bahn-Matrixelemente [ $\text{cm}^{-1}$ ].  $\langle S_0 | \mu_i | {}^1\Phi \rangle$  und  $\langle {}^3\Phi | \mu_i | T_1 \rangle$ : Dipol(-übergangs-)momente [ $ea_0$ ] für spinerlaubte Übergänge.  $i, j$ : kartesische Komponenten. (TZVP-Basis, DFT/MRCI. Alle Werte an der Geometrie des  $T_1$ -Zustands.)

Singulets $ {}^1\Phi\rangle^\dagger$	@ $T_1$	$E_{1\Phi} - E_{T_1}$	$\langle {}^1\Phi   \mathcal{H}_{\text{SO},j}   T_1 \rangle$	$\langle S_0   \mu_i   {}^1\Phi \rangle$
$S_0$	$X^1A'$	-17157.4	$-i \cdot 3.0 \cdot 10^{-2}(z)$	2.095(x)/-1.677(y)
$S_1$	$2^1A'$	9811.3	$i \cdot 1.7 \cdot 10^{-2}(z)$	-1.483(x)/-0.255(y)
$S_2$	$1^1A''$	12196.7	$i \cdot 28.585(x)/16.815(y)$	0.045(z)
$S_3$	$3^1A'$	13422.1	$i \cdot 1.8 \cdot 10^{-2}(z)$	-1.898(x)/ 0.279(y)
	$4^1A'$	19551.8	$i \cdot 2.2 \cdot 10^{-2}(z)$	-0.810(x)/ 0.648(y)
	$5^1A'$	20512.8	$i \cdot 3.9 \cdot 10^{-2}(z)$	0.187(x)/ 0.036(y)
...				
Triplets $ {}^3\Phi\rangle^\dagger$	@ $T_1$	$E_{3\Phi} - E_{S_0}$	$\langle {}^3\Phi   \mathcal{H}_{\text{SO},j}   S_0 \rangle$	$\langle {}^3\Phi   \mu_i   T_1 \rangle$
$T_1$	$1^3A'$	17157.4	$i \cdot 3.0 \cdot 10^{-2}(z)$	1.522(x)/-1.489(y)
$T_2$	$2^3A'$	24921.7	$-i \cdot 1.5 \cdot 10^{-2}(z)$	0.027(x)/-0.316(y)
$T_3$	$3^3A'$	29150.6	$-i \cdot 3.0 \cdot 10^{-2}(z)$	0.140(x)/ 0.007(y)
$T_4$	$1^3A''$	28845.6	$-i \cdot 35.846(x)/25.846(y)$	-0.022(z)
	$4^3A'$	32549.5	$-i \cdot 2.3 \cdot 10^{-2}(z)$	-0.369(x)/-0.185(y)
	$5^3A'$	34645.2	$i \cdot 1.3 \cdot 10^{-2}(z)$	0.646(x)/-0.244(y)
	$6^3A'$	36850.0	$i \cdot 0.7 \cdot 10^{-2}(z)$	-0.024(x)/-0.043(y)
	$7^3A'$	40680.1	$-i \cdot 7.6 \cdot 10^{-2}(z)$	-0.771(x)/-0.188(y)
...				

†: Für höhere Zustände wird es zunehmend schwierig, sie anhand der CI-Wurzeln den Zuständen an der  $S_0$ -Geometrie als  $S_0, S_1, S_2, \dots, T_1, T_2, \dots$  zuzuordnen. Dies wird deswegen nicht vollständig durchgeführt.

Nach den störungstheoretischen Ausdrücken ist die Lumineszenz aus den beiden gestörten kartesischen Spinzuständen  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$   $z$ -polarisiert, wohingegen die Polarisationsrichtung für Emission aus dem  $T_{1z}$ -Spinzustand senkrecht dazu in der  $xy$ -Ebene liegt. Die kartesischen Spinzustände  $T_{1x}, T_{1y}$  und  $T_{1z}$  hängen mit den in Tab. 8.16 notierten Feinstrukturniveaus  $T_{1a}, T_{1b}$  und  $T_{1c}$  wie folgt zusammen: Das Feinstrukturniveau  $T_{1a}$  ist in der Störungstheorie 1. Ordnung durch  $T_{1z}$  gegeben, wohingegen  $T_{1b}$  und  $T_{1c}$  aus einer Mischung von  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$  hervorgehen. Sowohl laut QDPT als auch nach SOCI sind die Feinstrukturniveaus des  $T_1$ -Zustands energetisch um weniger als  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  separiert. Weil die spin-bahn-bedingte Nullfeldaufspaltung derartig klein ist, sind Rotationen im Spinraum ohne nennenswerten Energieaufwand möglich.  $T_{1b}$  und  $T_{1c}$  sind also praktisch Linearkombinationen von  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$ , als wenn letztere entartet wären. Sie werden deswegen zusammen diskutiert.

Überwiegend wird die Intensität der  $z$ -polarisierten Strahlung durch zwei Mechanismen bereitgestellt: Zum einen koppeln Singulettzustände der Symmetrie  $A''$  mit den Zuständen  $|T_{1x}\rangle = |1^3A', T_x\rangle$  bzw.  $|T_{1y}\rangle = |1^3A', T_y\rangle$  über  $\mathcal{H}_{\text{SO},x}$  bzw.  $\mathcal{H}_{\text{SO},y}$ . Zum anderen werden durch dieselben Operatoren Spinsublevels  $T_x$  und  $T_y$  von Triplettzuständen der Symmetrie  $A''$  an den Grundzustand  $X^1A'$  gekoppelt. Der erste Mechanismus dürfte dabei überwiegen. In den störungstheoretischen Wellenfunktionen Gl. 3.29 - Gl. 3.32 ist dies an den Energienennern ablesbar. Die kleineren Energienenner ( $E_{S_2} - E_{T_1} \approx 12000 \text{ cm}^{-1}$ ) finden sich für die Beimischung angeregter Singulettzustände zum  $T_1$ -Zustand. Die Energiedifferenz zwischen (angeregten) Triplettzuständen und dem Grundzustand (eingehend in Gl. 3.29) beträgt hingegen etwa  $29000 \text{ cm}^{-1}$ , so daß dieser Mechanismus weniger bedeutend sein dürfte. Aus den Daten in Tab. 8.17 folgen für die Koeffizienten des  $1^1A''$ -Zustands in den Störwellenfunktionen  $T_{1x}$  und  $T_{1y}$  Werte von  $2.3 \cdot 10^{-3}$  und  $1.4 \cdot 10^{-3}$ . Die Koeffizienten von  $1^3A''(T_x)$  und  $1^3A''(T_y)$  zur gestörten Grundzustandswellenfunktion betragen  $1.2 \cdot 10^{-3}$  und  $9 \cdot 10^{-4}$ .

Der  $T_{1z}$ -Zustand bezieht sein  $x/y$ -polarisiertes Übergangsdipolmoment hauptsächlich aus Kopplungen von totalsymmetrischen Singulett- und Triplettzuständen über  $\mathcal{H}_{\text{SO},z}$ . In das spingemischte Übergangsdipolmoment gehen hier nicht nur Übergangsdipolmomente wie  $\langle X^1A' | \vec{\mu} | 1^1A' \rangle$  und  $\langle i^3A' | \vec{\mu} | 1^3A' \rangle$  ein, sondern auch die Differenz der Dipolmomente der Zustände  $X^1A'$  und  $1^3A'$ . Wegen der extrem kleinen Spin-Bahn-Matrixelemente sind die Beimischungen von  $A'$ -Singulett zu  $T_z$ -Spinzuständen von  $A'$ -Triplett und umgekehrt verschwindend klein: Der Koeffizient des  $S_0$ -Zustands zu  $T_{1z}$  beläuft sich beispielsweise nur auf  $1.7 \cdot 10^{-6}$ .

Verglichen mit der Phosphoreszenz von  $T_1$ -Zuständen mit  $(n \rightarrow \pi^*)$ -Charakter, sind die spingemischten Übergangsmomente in allen Polarisationsrichtungen recht klein: Die  $z$ -polarisierte Lumineszenz profitiert zwar im Gegensatz zur  $x/y$ -polarisierten von nennenswerten Spin-Bahn-Matrixelementen in Gestalt von  $(n \rightarrow \pi^*)/(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Kopplungen. Dem entgegen besitzen jedoch die intensitätsborgenden spinerlaubten Übergänge in  $(n \rightarrow \pi^*)$ -Zustände mit Polarisationsrichtung  $z$  weitaus kleinere Oszillatorstärken als diejenigen in  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustände bei Polarisierung in  $x/y$ -Richtung. Wenn man nach den Daten in Tab. 8.17 für die  $z$ - und die  $x/y$ -Polarisation das Verhältnis der Spin-Bahn-Matrixelemente mit 1000:1 und das der spinreinen Übergangsmomente mit 1:100 abschätzt, bleibt aber unter dem Strich ein Größenverhältnis der Übergangsmomente in  $z$ - und  $x/y$ -Richtung von etwa 10:1. Die berechneten Übergangsmomente der Phosphoreszenz in Tab. 8.16 sind mit dieser Schätzung in etwa im Einklang.

### 8.5.3 Monosubstituierte Heteropsoralene

Die berechneten Phosphoreszenzlebensdauern der monosubstituierten Heteropsoralene sind in Tab. 8.18 zusammengestellt. Durchweg sind die QDPT-Werte der Hochtemperaturlebensdauer größer als die SOCI-Werte, was schon bei der Mutterverbindung festgestellt wurde. Auf den ersten Blick scheint die Übereinstimmung bei PSO(O-S) und PSO(O-Se) besser zu sein als bei PSO(S-O) und PSO(Se-O). Ein genauerer Vergleich der Lebensdauern der einzelnen Feinstrukturniveaus zeigt aber auch bei den pyronsubstituierten Verbindungen Diskrepanzen der beiden Verfahren. Und zwar übersteigt der QDPT-Wert des  $x/y$ -polarisierten Übergangsmoments des  $(T_{1a} \rightarrow S_0)$ -Übergangs für diese beiden Verbindungen den SOCI-Wert um etwa eine Größenordnung. Hingegen fallen die Übergangsmomente der  $z$ -polarisierten Übergänge in der QDPT-Rechnung kleiner aus als mit dem SOCI-Verfahren. Die gute Übereinstimmung der Hochtemperaturmittel bei PSO(O-S) und PSO(O-Se) be-

ruht also auf den „falschen Gründen“: Es handelt sich um Fehlerkompensation. Dabei dürften die Fehler nicht den SOCI-Werten, sondern den QDPT-Werten anhaften, wie bereits bei der Mutterverbindung diskutiert wurde.

Tabelle 8.18: *Phosphoreszenz monosubstituierter Heteropsoralene (TZVP-Basis, DFT/-MRCI, T<sub>1</sub>-Geometrie, weitere Erläuterungen in Tab. 8.16.)*

PSO(O-S)						
QDPT			SOC1			
	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$
T <sub>1a</sub>	17181.6	$1.31 \cdot 10^{-4}(x/y)$	5.7	17183.2	$1.4 \cdot 10^{-5}(x/y)$	$4.8 \cdot 10^2$
T <sub>1b</sub>	17181.6	$1.57 \cdot 10^{-4}(z)$	3.9	17183.2	$1.25 \cdot 10^{-4}(z)$	6.3
T <sub>1c</sub>	17181.6	$9.1 \cdot 10^{-5}(z)$	$1.2 \cdot 10^1$	17183.3	$3.36 \cdot 10^{-4}(z)$	$8.6 \cdot 10^{-1}$
Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_p = 5.8$			Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_p = 2.3$			
PSO(O-Se)						
QDPT			SOC1			
	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$
T <sub>1a</sub>	17198.9	$5.69 \cdot 10^{-4}(x/y)$	$3.0 \cdot 10^{-1}$	17215.5	$7.7 \cdot 10^{-5}(x/y)$	$1.6 \cdot 10^1$
T <sub>1b</sub>	17198.5	$2.45 \cdot 10^{-4}(z)$	1.6	17215.7	$7.43 \cdot 10^{-4}(z)$	$1.8 \cdot 10^{-1}$
T <sub>1c</sub>	17198.7	$6.22 \cdot 10^{-4}(z)$	$2.5 \cdot 10^{-1}$	17216.7	$7.88 \cdot 10^{-4}(z)$	$1.6 \cdot 10^{-1}$
Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_p = 3.8 \cdot 10^{-1}$			Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_p = 2.5 \cdot 10^{-1}$			
PSO(S-O)						
QDPT			SOC1			
	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$
T <sub>1a</sub>	16957.7	$1.0 \cdot 10^{-5}(x/y)$	$1.1 \cdot 10^3$	16959.5	$< 10^{-5}(x/y)$	$> 10^3$
T <sub>1b</sub>	16957.8	$2.1 \cdot 10^{-5}(z)$	$2.2 \cdot 10^2$	16959.5	$1.42 \cdot 10^{-4}(z)$	5.0
T <sub>1c</sub>	16957.8	$8.3 \cdot 10^{-5}(z)$	$1.5 \cdot 10^1$	16959.6	$3.15 \cdot 10^{-4}(z)$	1.0
Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_p = 4.1 \cdot 10^1$			Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_p = 2.5$			
PSO(Se-O)						
QDPT			SOC1			
	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$	$\Delta E_{S_0 \rightarrow T_{1\zeta}}$	$ \mu_{el}(S_0 \leftarrow T_{1\zeta}) $	$\tau_{p,\zeta}$
T <sub>1a</sub>	16620.5	$1.10 \cdot 10^{-4}(x/y)$	8.8	16641.4	$2.9 \cdot 10^{-5}(x/y)$	$1.2 \cdot 10^2$
T <sub>1b</sub>	16620.0	$1.83 \cdot 10^{-4}(z)$	3.2	16641.6	$5.20 \cdot 10^{-4}(z)$	$4.0 \cdot 10^{-1}$
T <sub>1c</sub>	16620.3	$1.36 \cdot 10^{-4}(z)$	5.8	16642.5	$4.80 \cdot 10^{-4}(z)$	$4.6 \cdot 10^{-1}$
Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_p = 5.0$			Hochtemperaturmittel $\bar{\tau}_p = 6.4 \cdot 10^{-1}$			

Die Hochtemperaturmittel der Phosphoreszenzlebensdauer der beiden Thiopsoralene sind

mit 2.3 s und 2.5 s von derselben Größenordnung wie bei der Mutterverbindung. Die Selenopsoralene phosphoreszieren beide auf einer Zeitskala von  $10^{-1}$  s, wobei das pyronsubstituierte PSO(O-Se) mit  $2.5 \cdot 10^{-1}$  s die kürzeste Hochtemperaturlebensdauer aufweist. Nach den Untersuchungen in Abschnitt 8.3.3 sind die berechneten Lebensdauern der Thiopsoralene nicht allzu überraschend: Die dort diskutierten Spin-Bahn-Matrixelemente an der  $S_0$ -Geometrie weichen für PSO(O-S) in der Größenordnung nicht von denen der Mutterverbindung ab. Für PSO(S-O) betragen die Unterschiede sogar nur wenige Wellenzahlen. Ebenso ist nachvollziehbar, daß das Übergangsmoment des  $x/y$ -polarisierten ( $T_{1a} \rightarrow S_0$ )-Übergangs der Selenopsoralene auf einige  $10^{-5}$  ea<sub>0</sub> gesteigert ist, weil die Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zuständen von einigen  $10^{-2}$  cm<sup>-1</sup> etwa um eine Größenordnung auf einige  $10^{-1}$  cm<sup>-1</sup> zunehmen.

In Abschnitt 8.3.3 wurde jedoch auch festgestellt, daß die Wirkung des Selen auf die Spin-Bahn-Matrixelemente und dabei insbesondere auf ( $n \rightarrow \pi^*$ )/( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Kopplungen sehr stark von der Substitutionsposition abhängt. Erwartet wird für PSO(O-Se) demzufolge, daß wegen der an der  $S_0$ -Geometrie sehr starken Kopplung  $\langle T_1(1^3A') | \mathcal{H}_{SO,x/y} | S_2(1^1A'') \rangle$  des  $T_1$ -Zustands mit dem nahe benachbarten ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustand  $S_2$  die Phosphoreszenzrate erheblich profitiert. Danach ist es allerdings verwunderlich, daß das pyronsubstituierte PSO(O-Se) keine wesentlich größere Phosphoreszenzrate aufweist als das furansubstituierte. Um das zu analysieren sind in Tab. 8.19 für PSO(O-Se) die Beiträge der untersten angeregten Zustände zur Phosphoreszenz aufgeschlüsselt. An der  $T_1$ -Geometrie bietet sich im Bezug auf die angesprochenen Spin-Bahn-Matrixelemente  $\langle T_1(1^3A') | \mathcal{H}_{SO,x/y} | S_2(1^1A'') \rangle$  ein völlig anderes Bild als an der  $S_0$ -Geometrie: Sie betragen nur wenige Wellenzahlen und sind damit sogar geringer als die entsprechenden Matrixelemente der Mutterverbindung in Tab. 8.19. Die gesteigerte Phosphoreszenzrate ist demnach wesentlich auf andere Kopplungen zurückzuführen, von denen einige in Tab. 8.19 durch große Spin-Bahn-Matrixelemente angedeutet sind. Für sich genommen reicht aber keine dieser Kopplungen aus, um Übergangsdipolmomente der berechneten Größenordnung zu erhalten.

An den Matrixelementen in Tab. 8.19 ist noch etwas anderes bemerkenswert: Aussagen, die in Abschnitt 8.3.3 zur Abhängigkeit der Spin-Bahn-Wechselwirkung von der Substitution im Furan- oder Pyronring (in X- oder Y-Position) gemacht wurden, werden offensichtlich überstrapaziert, wenn sie ohne weitere Prüfung von der  $S_0$ -Geometrie auf andere Geometrien übertragen werden. Die nur mäßigen Matrixelemente  $\langle T_1(1^3A') | \mathcal{H}_{SO,x/y} | S_2(1^1A'') \rangle$  des PSO(O-Se) demonstrieren, daß die Condon-Näherung eines konstanten, von der Kerngeometrie unabhängigen elektronischen Kopplungsmatrixelements unter Umständen nicht angemessen ist. Für *Out-Of-Plane*-Bewegungen des Moleküls wäre das nichts besonderes, aber hier liegt lediglich die planare Bewegung von der  $S_0$ - zur  $T_1$ -Geometrie zugrunde. Für die theoretische Beschreibung spinverbotener Übergänge wäre es eine ziemlich schwerwiegende Komplikation, wenn die Condon-Näherung, welche die Rechnungen doch sehr erleichtert, allgemein inadäquat wäre.

So lohnt es sich, nach einer — speziellen — Ursache der Variation der Matrixelemente  $\langle T_1(1^3A') | \mathcal{H}_{SO,x/y} | S_2(1^1A'') \rangle$  zu suchen. Eine solche Erklärung basiert auf den Konfigurationen, welche den koppelnden Zuständen an der  $T_1$ -Geometrie zugrunde liegen. Der  $T_1$ -Zustand selbst wird hier zu etwa gleichen Teilen durch die Anregungen  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L$  und  $\pi_H \rightarrow \pi_L$  konstituiert. Der  $S_2$ -Zustand besteht im wesentlichen aus der ( $n_{H-2} \rightarrow \pi_L$ )-Anregung. Die beiden Orbitale  $\pi_{H-1}$  und  $\pi_H$  haben nennenswerte und auch vergleichbare Amplituden am Selenatom. Wenn sich die Beiträge der Integrale  $\langle n_{H-2} | \mathcal{H}_{SO,x/y} | \pi_H \rangle$  und  $\langle n_{H-2} | \mathcal{H}_{SO,x/y} | \pi_{H-1} \rangle$  zum Matrixelement nun kompensieren, folgt insgesamt ein kleines Matrixelement. Die starken Änderungen der Matrixelemente hängen also direkt mit der

ausgeprägten statischen Korrelation innerhalb des  $\pi$ -Systems zusammen, welche aber bei konjugierten  $\pi$ -Systemen die Regel ist und insofern nichts spezielles darstellt. Alternativ könnte man auch über den diradikaloiden Charakter des  $T_1$  zu argumentieren versuchen. Wenn der  $T_1$ -Zustand an seinem Minimum wesentlich mehr einer lokal begrenzten Anregung in der Doppelbindung in 5,6-Position entspricht als an der  $S_0$ -Geometrie, sollten die Matrixelemente  $\langle T_1(1^3A') | \mathcal{H}_{SO,x/y} | S_2(1^1A'') \rangle$  keine nennenswerte Größe haben. Die Konfigurationszusammensetzung des  $T_1$ -Zustands mit den gegenläufigen Amplituden des  $\pi_{H-1}$  und des  $\pi_H$  am Selen kann man in die Richtung interpretieren, daß die Anregung zumindest kaum am Selen stattfindet.

Tabelle 8.19: Selenopsoralen  $PSO(O-Se)$ : Einige Beiträge zum Übergangsdipolmoment der Phosphoreszenz durch die untersten Singulets (oben) und Triplets (unten). (TZVP-Basis, DFT/MRCI. Alle Werte an der Geometrie des  $T_1$ -Zustands. Weitere Erläuterungen in Tab. 8.17.)

Singulets $ ^1\Phi\rangle^\dagger$	@ $T_1$	$E_{1\Phi} - E_{T_1}$	$\langle ^1\Phi   \mathcal{H}_{SO,j}   T_1 \rangle$	$\langle S_0   \mu_i   ^1\Phi \rangle$
$S_0$	$X^1A'$	-17177.6	$-i \cdot 0.596(z)$	$2.387(x)/-0.800(y)$
$S_1$	$2^1A'$	6201.8	$i \cdot 0.134(z)$	$-0.711(x)/-0.694(y)$
$S_2$	$1^1A''$	6673.2	$-i \cdot 6.237(x)/ 11.546(y)$	$-0.030(z)$
$S_3$	$3^1A'$	11316.0	$i \cdot 0.302(z)$	$-1.642(x)/ 0.087(y)$
	$4^1A'$	15228.3	$-i \cdot 0.231(z)$	$-0.866(x)/ 0.376(y)$
	$5^1A'$	18484.9	$i \cdot 0.073(z)$	$1.490(x)/-0.256(y)$
	$2^1A''$	19508.8	$-i \cdot 21.624(x)/-123.505(y)$	$-0.012(z)$
...				
Triplets $ ^3\Phi\rangle^\dagger$	@ $T_1$	$E_{3\Phi} - E_{S_0}$	$\langle ^3\Phi   \mathcal{H}_{SO,j}   S_0 \rangle$	$\langle ^3\Phi   \mu_i   T_1 \rangle$
$T_1$	$1^3A'$	17177.6	$i \cdot 0.596(z)$	$1.875(x)/-0.882(y)$
$T_2$	$2^3A'$	21711.5	$i \cdot 0.546(z)$	$-0.124(x)/ 0.379(y)$
$T_3$	$1^3A''$	23309.0	$i \cdot 196.968(x)/ -93.568(y)$	$-0.011(z)$
$T_4$	$3^3A'$	26960.9	$i \cdot 1.006(z)$	$-0.072(x)/-0.006(y)$
	$4^3A'$	30662.5	$i \cdot 1.966(z)$	$-0.570(x)/ 0.170(y)$
	$5^3A'$	32176.7	$i \cdot 2.218(z)$	$-0.280(x)/-0.351(y)$
	$2^3A''$	34684.0	$-i \cdot 151.608(x)/ 640.188(y)$	$-0.004(z)$
	$6^3A'$	35119.8	$i \cdot 0.785(z)$	$0.179(x)/-0.049(y)$
...				

†: Für höhere Zustände wird es zunehmend schwierig, sie anhand der CI-Wurzeln den Zuständen an der  $S_0$ -Geometrie als  $S_0, S_1, S_2, \dots, T_1, T_2, \dots$  zuzuordnen. Dies wird deswegen nicht vollständig durchgeführt.

## 8.6 Intersystem-Crossing-Raten

Das vorliegende Kapitel widmet sich in erster Linie den strahlungslosen ( $S \rightsquigarrow T$ )-Übergängen, also denjenigen Prozessen, durch welche die Triplettmannigfaltigkeit nach einer Photoanregung bevölkert werden kann. Die beteiligten elektronischen Zustände sind mit adiabatischen Energiedifferenzen von weniger als 1 eV nicht allzu weit separiert. Für die Potentialflächen die harmonische Näherung zu verwenden, sollte also noch relativ gut gerechtfertigt sein. Wenn man für das *Intersystem-Crossing*  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  in äquivalenter Weise vorgeht, sind nach den Erfahrungen mit den Testsystemen in Kapitel 7 hingegen größere Fehler zu erwarten. Die berechneten Raten für letztere Prozesse verstehen sich dementsprechend eher als grobe Schätzwerte, welche aber für die vergleichende Diskussion der Größe einzelner Ratenkonstanten nützlich sind.

### 8.6.1 Rechentechnische Details

Die notwendigen Informationen über die Potentialflächen der beteiligten elektronischen Zustände waren aus den in Abschnitt 8.4 beschriebenen Vorarbeiten verfügbar: Die eingesetzten Geometrien der elektronischen Zustände entsprechen den dort dargestellten, die auf (TD)-DFT-Niveau mit dem B3LYP-Funktional optimiert worden waren. Adiabatische elektronische Anregungsenergien wurden den DFT/MRCI-Spektren entnommen. Für die harmonische Beschreibung der Potentialflächen dienten die Schwingungsfrequenzen und Normalmoden aus den numerischen Schwingungsanalysen mit dem SNF-Programm. Planaren Strukturen wurde dabei auch dann der Vorzug gegeben, wenn sich wie für den  $S_1$ -Zustand von Psoralen PSO(O-O) auf TDDFT-Niveau ein nichtplanares Minimum ergeben hatte.<sup>15</sup> Der imaginären Frequenz aus der TDDFT-Schwingungsanalyse wurde dann ein schwach positiver Wert zugewiesen.

Um die Stärke der elektronischen Kopplung zu quantifizieren, wurden Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen den DFT/MRCI-Wellenfunktionen mit dem störungstheoretischen Zweig des SPOCK-Programms bestimmt.[KTM02] Als Spin-Bahn-Operator wurde die Einzentren-*Mean-Field*-Näherung zum Breit-Pauli-Operator zugrunde gelegt.

Darüber hinaus wurden Ableitungen von Spin-Bahn-Matrixelementen nach den Kernkoordinaten numerisch bestimmt. Dazu wurde das System entlang der Normalmoden um jeweils  $\pm 0.1$  Einheiten (in dimensionslosen, natürlichen Oszillatorkoordinaten) ausgelenkt. Die betreffende Ableitung ergab sich aus *Single-Point*-Rechnungen an diesen Geometrien und anschließende lineare Interpolation. Weil die relativen Phasen der Wellenfunktionen nicht festgehalten wurden, konnten allerdings nur Absolutbeträge ermittelt werden. Der Arbeitsaufwand für den Benutzer ließ sich erheblich reduzieren, indem die Rechnungen mit den *Perl*-Skripten `CALCVIB`, `CALCIT` und `DERIVATE` automatisiert wurden.[Gil04] Um die Anforderungen an die Computerressourcen zu verringern, welche speziell aus der Vielzahl der nötigen DFT/MRCI-Rechnungen entstanden, wurde eine neue, besonders effiziente DFT/MRCI-Parametrisierung verwendet.[GG04] Diese liefert mit einem stark verkleinerten Konfigurationsraum vergleichbare Energien wie die ursprüngliche aus Ref. [GW99]. In den DFT/MRCI-Rechnungen ohne Symmetrie wurden für acht Wurzeln nur ca. 20000 CSFs je Multiplizität benötigt. Die Zeit für eine *Single-Point*-Rechnung konnte so von mehreren Stunden auf einige Minuten reduziert werden.

Die Berechnung der *Intersystem-Crossing*-Raten erfolgte im Rahmen von Fermis Goldener

---

<sup>15</sup>Die Gründe für dieses Vorgehen sind im Prinzip dieselben, die bereits in Abschnitt 7.3.4 für das Dithiosuccinimid diskutiert wurden.

Regel mit dem Programm VIBES. Dabei wurde ausschließlich die Condon-Näherung zugrunde gelegt, in der das elektronische Kopplungsmatrixelement als unabhängig von der Kerngeometrie angenommen wird. Soweit nicht anders ausgezeichnet, wurden die Franck-Condon-Faktoren mit der Doktorov-Methode bestimmt. Die Raten sind *Single-Vibronic-Level*-Raten, welche sich auf den Schwingungsgrundzustand ( $\mathbf{v} = \mathbf{0}$ ) des Anfangszustands ( $i$ ) oder entsprechend auf eine Temperatur von 0 K beziehen. Um den Rechenaufwand in Grenzen zu halten, wurde die Franck-Condon-gewichtete Zustandssumme nicht unter Berücksichtigung aller Schwingungsfreiheitsgrade des Endzustands ( $f$ ) evaluiert. Statt dessen wurde von den jeweils 54 Normalmoden mittels der VIBES-Befehle `$sort` und `$restrict` eine limitierte Anzahl  $n_{ex}$  einbezogen, welche sich durch die größten dimensionslosen Verschiebungsparameter  $|\delta|$  auszeichnete. Der Parameter  $n_{ex}$  wurde für die einzelnen Übergänge individuell gewählt, um stets eine möglichst große Zahl von Franck-Condon-Faktoren evaluieren zu können.

## 8.6.2 Die Mutterverbindung Psoralen

Tab. 8.20 gibt Berechnungen der Zeitkonstanten für einige *Intersystem-Crossings* wieder, welche für das Photoverhalten von Psoralen nach Anregung im UVA-Bereich potentiell von Interesse sind. Dargestellt sind zum einen ( $S \rightsquigarrow T$ )-Kanäle, die den ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Singulett  $S_1$  und einen der beiden ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustände  $T_1$  oder  $T_2$  involvieren. Zum anderen sind auch der vom ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustand  $S_2$  ausgehende Prozess  $S_2 \rightsquigarrow T_1$  und die strahlungslose Relaxation  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  des  $T_1$ -Zustands in den Grundzustand aufgeführt.

Prinzipiell kommen als Endzustand eines ( $S \rightsquigarrow T$ )-*Intersystem-Crossings* auch der ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Triplet  $T_4$  und der ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zustand  $T_3$  in Betracht. Nach den adiabatischen elektronischen Anregungsenergien aus Tab. 8.11 und 8.12 sind die Minima beider Zustände ausgesprochen nahe-entartet zum  $S_1$ -Minimum. Für die Kanäle  $S_1 \rightsquigarrow T_4$  und  $S_1 \rightsquigarrow T_3$  wird es wegen der sehr geringen Niveaudichte im Endzustand aber recht problematisch, die Raten mit der Goldenen Regel zu berechnen. Augenscheinlich unterscheiden sich die Übergänge  $S_1 \rightsquigarrow T_4$  und  $S_1 \rightsquigarrow T_3$  in der Stärke der elektronischen Kopplung nicht wesentlich von  $S_2 \rightsquigarrow T_1$  oder  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ . Von einer expliziten Berechnung der Ratenkonstanten für die Übergänge  $S_1 \rightsquigarrow T_4$  und  $S_1 \rightsquigarrow T_3$  wurde hier deswegen abgesehen. Das gilt auch für *Intersystem-Crossings* in die dissoziativen ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-Triplets (vgl. Abb. 8.19). Denn diese Kanäle dürften mit den vorhandenen Methoden kaum angemessen beschrieben werden.<sup>16</sup>

<sup>16</sup>Hinsichtlich der Franck-Condon-Faktoren sind Bewegungen der Kernfreiheitsgrade von großer Amplitude und ausgeprägte Anharmonizitäten der Potentialflächen kritisch. Der Wechsel von Rydberg-Zuständen auf valenzartige ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-Zustände und die damit verbundene Variation in den Spin-Bahn-Matrixelementen erschwert außerdem die Beschreibung der elektronischen Kopplung außerordentlich.

Tabelle 8.20: *Psoralen: Berechnete Raten verschiedener Intersystem-Crossings in der Condon-Näherung. (Weitere Erläuterungen im Text.)*

Prozess ( $i \rightsquigarrow f$ )	$\Delta E^{ad}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\langle i   \mathcal{H}_{SO}   f \rangle @ i$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\eta$ [cm <sup>-1</sup> ]	$n_{ex}$	$n_\eta$	$\overline{\langle \mathbf{v}'   \mathbf{0} \rangle^2}$	$k_{ISC}(i \rightsquigarrow f)$ [s <sup>-1</sup> ]
$S_1 \rightsquigarrow T_1$	7071	0.007	500	16	$6.2 \cdot 10^6$	$7 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^3$
$S_1 \rightsquigarrow T_2$	4231	0.015	500	16	$4.7 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^2$
$S_1 \rightsquigarrow T_2$	4231	0.015	500	24	$1.5 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^2$
$S_2 \rightsquigarrow T_1$	7742	47.5 <sup>†</sup>	500	14	$2.4 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{10}$
$T_1 \rightsquigarrow S_0$	21292	0.03	50	8	$8.7 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^1$

<sup>†</sup>Der Wert entsteht gemäß  $\sqrt{|\langle S_2 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1x} \rangle|^2 + |\langle S_2 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1y} \rangle|^2}$  mit  $\langle S_2 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1x} \rangle = -i \cdot 38.6 \text{ cm}^{-1}$  und  $\langle S_2 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1y} \rangle = 27.7 \text{ cm}^{-1}$ .

Um die berechneten Ratenkonstanten  $k_{ISC}(i \rightsquigarrow f)$  zu diskutieren, ist ein Vergleich mit der Fluoreszenzrate  $k_F(S_0 \leftarrow S_1)$  zweckmäßig. Deren theoretischer Wert ergibt sich aus dem DFT/MRCI-Spektrum an der  $S_1$ -Geometrie zu  $k_F = 4.4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ . Das ist in guter Übereinstimmung mit den in Abschnitt 8.2.2 diskutierten experimentellen Werten von der Größenordnung  $k_F = 10^7 \text{ s}^{-1}$ . Experimentell wurden für Psoralen durchaus hohe Triplettquantenausbeuten  $\Phi_T$  beobachtet (vgl. Abschnitt 8.2.2). Insbesondere übertrifft bei Lumineszenzmessungen die Phosphoreszenzquantenausbeute  $\Phi_P$  die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$ , so daß das ( $S \rightsquigarrow T$ )-*Intersystem-Crossing* rascher als die Fluoreszenz sein sollte.

Die berechneten Raten  $k_{ISC}(S_1 \rightsquigarrow T_1)$  und  $k_{ISC}(S_1 \rightsquigarrow T_2)$  sind jedoch vier bis fünf Größenordnungen niedriger als die genannten  $k_F$ -Werte. Sie erklären effizientes ( $S \rightsquigarrow T$ )-*Intersystem-Crossing* also keineswegs. Unter den in Tab. 8.20 aufgeführten Kanälen ist einzig  $S_2 \rightsquigarrow T_1$  in der Lage, einen raschen ( $S \rightsquigarrow T$ )-Übergang zu rechtfertigen: Aus dem ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Zustand  $S_2$  geht das System auf einer Zeitskala von einigen zehn Pikosekunden in die Triplettmannigfaltigkeit über. Im Vergleich zu den anderen *Intersystem-Crossings* ist der Prozess  $S_2 \rightsquigarrow T_1$  rasch, weil die Spin-Bahn-Matrixelemente  $\langle S_2 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1x} \rangle$  und  $\langle S_2 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1y} \rangle$  beträchtlich sind. Die Matrixelemente für die Kanäle  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  und  $S_1 \rightsquigarrow T_2$  zwischen zwei ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Zuständen sind hingegen verschwindend klein, so daß für sie eine Zeitkonstante im Bereich von Millisekunden vorausgesagt wird.

Nach rein energetischen Aspekten kann nun der Übergang  $S_2 \rightsquigarrow T_1$  zwar im Vakuum eine Rolle spielen, wenn mit UVA-Licht der Wellenlänge 365 nm angeregt wird. In polaren Solventien dürfte der  $S_2$ -Zustand jedoch nach den COSMO-Rechnungen aus Abschnitt 8.3.2 infolge starker Blauverschiebung energetisch unerreichbar sein. Wollte man die experimentellen Befunde auf diesen Kanal zurückführen, so ergäben sich daraus erhebliche Inkonsistenzen: Der beobachtete Anstieg von  $\Phi_T$  mit der Solvenspolarität könnte nicht erklärt werden (vgl. Abschnitt 8.2.2). Infolge der Blauverschiebung von  $S_2$  sollte der Kanal  $S_2 \rightsquigarrow T_1$  energetisch unerreichbar werden, wenn die Solvenspolarität eine gewisse Schwelle überschreitet. Demzufolge muß also noch ein weiterer effizienter ( $S \rightsquigarrow T$ )-Übergang vorhanden sein.

Allerdings braucht letzterer nicht unbedingt ein völlig neuer, bislang nicht diskutierter Kanal sein. Alternativ könnte auch für die bereits bekannten Übergänge wie  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  oder  $S_1 \rightsquigarrow T_2$  eine bislang nicht berücksichtigte Kopplung hinzutreten. Anders gesagt: Das bisherige Bild der Kopplung wäre zu revidieren. In der Condon-Näherung wird das Spin-Bahn-Matrixelement als konstant für alle Molekülgeometrien angenommen. Um über diese Näherung hinauszugelangen, kann das Spin-Bahn-Matrixelement im Stil einer Herzberg-Teller-Reihe entwickelt werden. Der lineare Term dieser Reihe wird hier als vibronische Spin-Bahn-Kopplung bezeichnet.

In Abschnitt 8.4.2 wurde bereits beschrieben, daß die  $S_1$ -Potentialfläche entlang einer *Out-Of-Plane*-Mode  $q_1$  sehr flach ist, die große Amplituden im Bereich der Laktongruppe des Pyranrings aufweist. Eine solche Mode ist in der Lage, eine Wechselwirkung zwischen dem  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -artigen  $S_1$ -Zustand und einem  $(n \rightarrow \pi^*)$ -Singulett wie  $S_2$  zu induzieren. Wenn der  $S_1$ -Zustand auf diese Weise partiell  $(n \rightarrow \pi^*)$ -Charakter annimmt, resultieren nichtverschwindende Matrixelemente  $\langle S_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1x} \rangle$  und  $\langle S_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1y} \rangle$  sowie  $\langle S_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{2x} \rangle$  und  $\langle S_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{2y} \rangle$ .<sup>17</sup>

Dieser Effekt ist in Abb. 8.22 illustriert. Die Spin-Bahn-Matrixelemente zeigen dabei in guter Näherung einen linearen Verlauf. Wenn die *Out-Of-Plane*-Mode unter geringem Energieaufwand auf  $q_1 \approx 10$  pm ausgelenkt wird, überschreiten insbesondere  $\langle S_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1x} \rangle$  und  $\langle S_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1y} \rangle$  bereits die Größe von  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Das ist immerhin mehr als das Hundertfache von  $\langle S_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1z} \rangle$  an der planaren Geometrie (vgl. Tab. 8.20). Berücksichtigt man, daß das Kopplungsmatrixelement quadratisch in die Rate eingeht, so wird durchaus plausibel, daß die Rate  $k_{ISC}(S_1 \rightsquigarrow T_1)$  infolge vibronischer Spin-Bahn-Kopplung um mehrere Zehnerpotenzen gesteigert werden kann.

Inwieweit neben Mode  $q_1$  noch weitere  $A''$ -Moden nennenswerte vibronische Spin-Bahn-Kopplung induzieren, zeigt Tab. 8.21. Sie enthält die Absolutbeträge aller Ableitungen der Matrixelemente nach den Normalkoordinaten. Zwar sind die Beträge der Ableitungen entlang der bereits diskutierten Mode  $q_1$  herausragend. Physikalisch ist das allerdings nicht aussagekräftig, solange anstelle einer wohldefinierten harmonischen Frequenz hier lediglich die willkürliche Festlegung  $\bar{\nu}_1 \stackrel{!}{=} 50 \text{ cm}^{-1}$  vorliegt. Die Längenskala in den natürlichen Oszillatoreinheiten wird nämlich in Abhängigkeit von der Frequenz festgelegt. Ähnlich große Ableitungen der Matrixelemente  $\langle S_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1x} \rangle$  und  $\langle S_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{1y} \rangle$  finden sich aber auch für die Moden  $q_2, q_3, q_5, q_{14}$  und  $q_{22}$ . Die Beträge der Ableitungen von  $\langle S_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{2x} \rangle$  und  $\langle S_1 | \mathcal{H}_{SO} | T_{2y} \rangle$  sind im Mittel wesentlich kleiner.

<sup>17</sup> Daneben kann auch die Mischung von  $T_1$  bzw.  $T_2$  mit einem  $(n \rightarrow \pi^*)$ -Triplet beitragen.

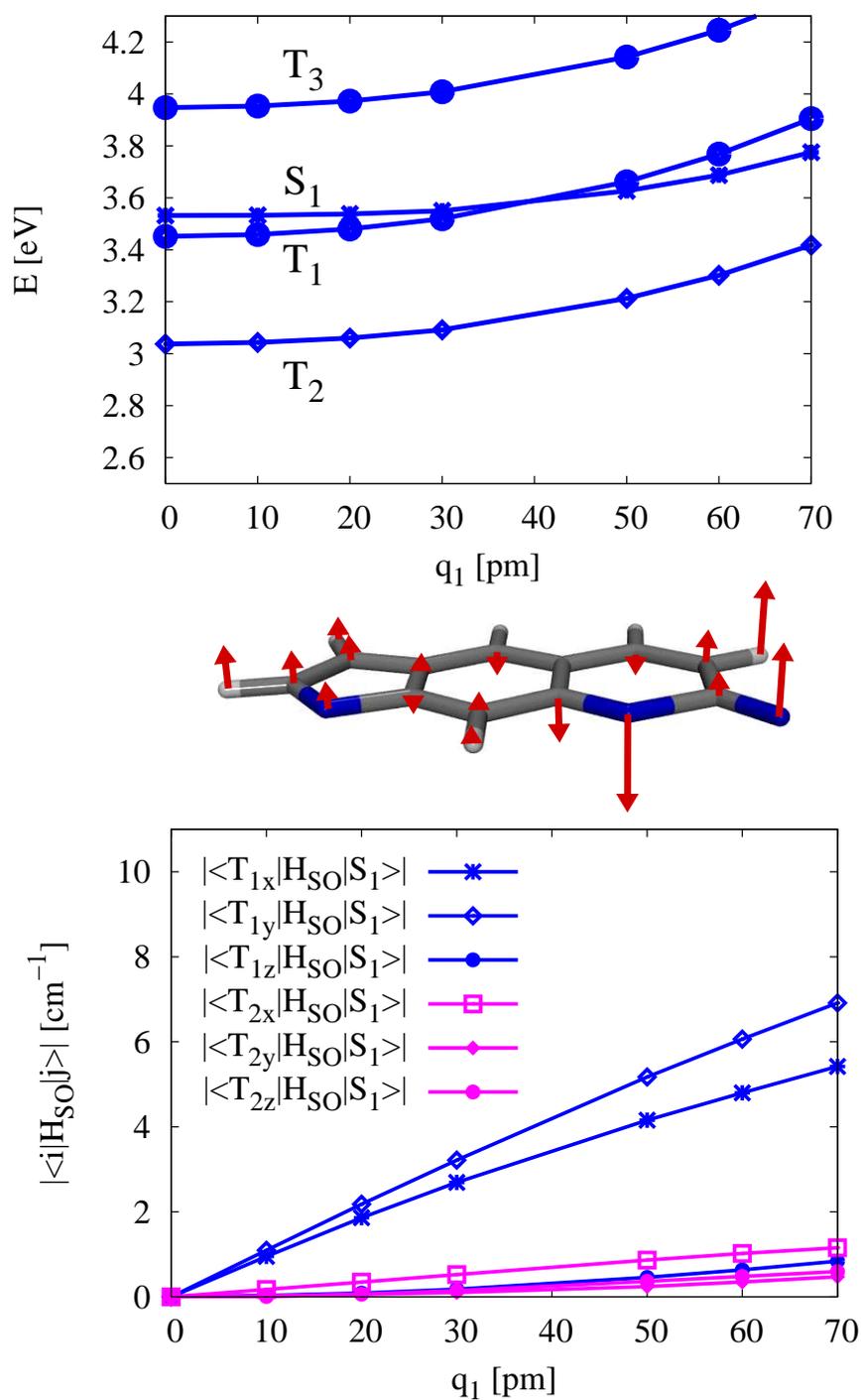


Abbildung 8.22: Psoralen: Out-Of-Plane-Mode  $q_1$  des  $S_1$ -Zustands und ( $S \rightsquigarrow T$ )-ISC. Oben: Schnitt durch die Potentialflächen entlang  $q_1$ . Unten: Abhängigkeit der Spin-Bahn-Matrixelemente von  $q_1$ . (TZVP-Basis, DFT/MRCI,  $q_1 = 0$  entspricht planarer  $S_1$ -Geometrie.)

Tabelle 8.21: Psoralen: Numerische Ableitungen von Spin-Bahn-Matrixelementen nach Normalkoordinaten der Out-Of-Plane-Schwingungen: Frequenzen  $\bar{\nu}_i$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] und Absolutbeträge der Ableitungen  $\partial\langle \dots | \mathcal{H}_{SO} | \dots \rangle / \partial q_i$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] nach Normalkoordinaten  $y_i$ . (Letztere in dimensionslosen, natürlichen Oszillatorkoordinaten. Eingeklammerte Werte für Mode  $q_1$  implizieren die Setzung  $\bar{\nu}_1 \stackrel{!}{=} 50 \text{ cm}^{-1}$ )

$i$	$\bar{\nu}_i$	$ \frac{\partial\langle S_1   \mathcal{H}_{SO}   T_{1x} \rangle}{\partial q_i} $	$ \frac{\partial\langle S_1   \mathcal{H}_{SO}   T_{1y} \rangle}{\partial q_i} $	$ \frac{\partial\langle S_1   \mathcal{H}_{SO}   T_{2x} \rangle}{\partial q_i} $	$ \frac{\partial\langle S_1   \mathcal{H}_{SO}   T_{2y} \rangle}{\partial q_i} $
1	(50.0)	(2.116)	(2.398)	(0.485)	(0.172)
2	89.1	0.654	0.632	0.114	0.059
3	120.4	0.540	0.441	0.166	0.070
5	194.7	1.120	0.746	0.006	0.141
6	244.2	0.143	0.028	0.117	0.045
8	330.2	0.163	0.028	0.144	0.103
10	401.0	0.023	0.228	0.032	0.065
11	439.5	0.473	0.254	0.527	0.033
14	542.2	0.700	0.346	0.050	0.015
16	552.2	0.048	0.101	0.005	0.023
17	602.9	0.073	0.194	0.034	0.025
19	646.4	0.312	0.159	0.126	0.101
22	761.8	0.544	0.485	0.001	0.025
23	763.9	0.409	0.128	0.026	0.034
24	792.0	0.258	0.209	0.099	0.063
26	843.7	0.121	0.099	0.044	0.025
28	867.5	0.339	0.381	0.313	0.003

Um den kollektiven Effekt aller Terme der vibronischen Spin-Bahn-Kopplung auf die ISC-Rate wirklich quantifizieren zu können, müsste man die Vorzeichen der Ableitungen aus Tab. 8.21 kennen. Es läßt sich aber aus den vorliegenden Erkenntnissen ableiten, daß  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  der dominierende Kanal des *Intersystem-Crossings* ist und  $S_1 \rightsquigarrow T_2$  eine untergeordnete Rolle spielt. Am  $S_1$ -Minimum sind der  $S_1$ - und der  $T_1$ -Zustand nämlich nahe-entartet (vgl. Tab. 8.11 und Abb. 8.15). In unmittelbarer Nähe zum  $S_1$ -Minimum existiert eine konische Durchschneidung von  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustand. Sichtbar ist sie beispielsweise in Abb. 8.22 und entlang eines anderen Freiheitsgrads auch in Abb. 8.20 und Abb. 8.21. Durch diese energetisch zugängliche Durchschneidung sollte ein effizienter strahlungsloser Übergang  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  stattfinden. In der zeitunabhängigen Formulierung im Rahmen der Goldenen

Regel werden entsprechend günstige Franck-Condon-Faktoren für das *Intersystem-Crossing*  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  erwartet.

Ein Vergleich der Daten aus Tab. 8.20 für  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  und  $S_1 \rightsquigarrow T_2$  hinsichtlich der durchschnittlichen Größe  $\overline{(\mathbf{v}'|\mathbf{0})^2}$  und Anzahl  $n_\eta$  der Franck-Condon-Faktoren bestätigt das. Entsprechend überragt die Rate  $k_{ISC}(S_1 \rightsquigarrow T_1)$  die Rate  $k_{ISC}(S_1 \rightsquigarrow T_2)$  in Tab. 8.20 infolge günstigerer Franck-Condon-Faktoren, obwohl das Verhältnis der elektronischen Kopplungsmatrixelemente entgegengerichtet ist ( $\langle S_1|\mathcal{H}_{SO}|T_{1z}\rangle < \langle S_1|\mathcal{H}_{SO}|T_{2z}\rangle$ ).

# Zusammenfassung und Ausblick

Strahlende und strahlungslose spinverbotene photophysikalische Prozesse bildeten den Fokus dieser Arbeit. Das Ziel war, quantenchemische Methoden zu implementieren, mit denen Zeitkonstanten dieser spinverbotenen Übergänge berechnet werden können. Intendiert war speziell, daß die Verfahren auf größere organische Systeme anwendbar sein sollen, die für die moderne praktische Spektroskopie relevant sind. Die implementierten Algorithmen wurden an Thiocarbonylverbindungen getestet. Außerdem wurden sie in dieser Arbeit auf Psoralene angewendet, die in der Photomedizin Verwendung finden.

Einbettung in einen größeren Kontext erfährt diese Arbeit als Teil eines Forschungsprojekts unserer Arbeitsgruppe, im Rahmen dessen das Programmpaket SPOCK für quantenchemische Rechnungen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung entwickelt wurde. Die Arbeit des Autors ist daher eng verzahnt und greift zurück auf den Beitrag von Martin Kleinschmidt, von dem der andere Teil des SPOCK-Pakets stammt: Das sind Algorithmen zur Bestimmung spinabhängiger elektronischer Energien und Zustände, die sowohl störungstheoretische Methoden als auch ein Multireferenz-Spin-Bahn-CI (MRSO-CI) umfassen. Hohe numerische Genauigkeit und Effizienz dieser Programme folgen aus der Kombination des Einzentren-*Mean-Field*-Spin-Bahn-Operators mit dem DFT/MRCI-Algorithmus.

Für das Gebiet der Phosphoreszenz wurde das Ziel verwirklicht, alternativ zu einer ebenfalls implementierten störungstheoretischen *Sum-Over-States*-Methode spinabhängige molekulare Eigenschaften auf MRSOCI-Niveau evaluieren zu können. In der Praxis hat das gegenüber der Quasientarteten Störungstheorie den Vorzug, daß die spingemischten Wellenfunktionen, die in Erwartungswerte und Matrixelemente eingehen, in wesentlich größeren und flexibleren Mehrteilchenbasen bestimmt werden können. Umgesetzt wurde dieser Ansatz über reduzierte Einteilchen-(Übergangs-)Dichtematrizen, die aus MRSOCI-Vektoren erstellt werden.

Sehr vielversprechend sind die Ergebnisse der Testrechnungen zur Phosphoreszenz von Thiocarbonylverbindungen. Dabei wurde die Lumineszenz der ( $n \rightarrow \pi^*$ )-artigen  $T_1$ -Zustände von Pyranthion und Dithiosuccinimid untersucht. In sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten aus der Literatur wurden auf MRSOCI-Niveau für beide Systeme Hochtemperaturmittel der Strahlungslebensdauern im Bereich von wenigen Zehntelmillisekunden berechnet. In Kombination mit dem DFT/MRCI-Verfahren erweist sich der MRSOCI-Ansatz gleichzeitig als ausgesprochen robust im Bezug auf die Größe der Mehrteilchenbasis, also der Anzahl der im MRSOCI berücksichtigten CSFs. Konvergierte Resultate ergeben sich für die genannten Systeme schon mit wenigen zehntausend CSFs. Vom MRSOCI-Programm SPOCK.CI und dem Dichtematrix-Modul können jedoch ohne weiteres auch erheblich größere Basen von einigen Millionen CSFs prozessiert werden.

Die Phosphoreszenzlebensdauern aus dem MRSOCI-Algorithmus konnten auf dem Niveau von Quasientarteter Störungstheorie reproduziert werden, wenn dazu ausreichend große

Mehrteilchenbasen eingesetzt wurden. Ab welcher Zahl von Basiszuständen diese *Sum-Over-States*-Entwicklung der Übergangsmomente konvergiert ist, hängt aber sehr vom Einzelfall ab. Die störungstheoretische Methode bleibt daher stets mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Weiterhin ergaben die Testrechnungen eine Fülle übereinstimmender Details zwischen Theorie und Experiment. Die folgenden Beispiele beschränken sich dabei nur auf die spinabhängigen Daten: Für Pyranthion sind es die große Nullfeldaufspaltung des  $T_1$ -Zustands und die Dominanz des Feinstrukturlevels  $T_{1z}$  in der Phosphoreszenz. Für Dithiosuccinimid besteht Einigkeit bezüglich der Intensitätsverhältnisse von  $y$ - und  $z$ -Polarisationsrichtung in der Phosphoreszenz: Das am stärksten emittierende Feinstrukturlevel  $T_{1z}$  borgt sich Intensität aus dem Übergang  $S_0(X^1A_1) \leftarrow S_3(1^1B_2)$  mit  $y$ -Polarisation. In ihrer Gesamtheit können diese Übereinstimmungen als Beleg gelten, daß die Kombination von DFT/MRCI und Spin-Bahn-*Mean-Field*-Approximation sinnvoll ist.

Für *Intersystem-Crossings* wurde das Programm VIBES implementiert, mit dem die Ratenkonstante nach einer approximativen Variante von Fermis Goldener Regel bestimmt werden kann. Um multidimensionale Franck-Condon-Faktoren in der harmonischen Näherung analytisch zu evaluieren, kann dabei wahlweise die Näherung der verschobenen Oszillatoren oder das Doktorov-Verfahren zum Einsatz kommen. Erstere arbeitet ausgesprochen effizient und kostengünstig. Letzteres hat den Vorzug, auch Frequenzänderungen und Duschinsky-Rotationen Rechnung tragen zu können. Die rekursiv arbeitende Doktorov-Methode wird aber für hochangeregte Schwingungsniveaus wegen der Vielzahl notwendiger Rechenoperationen sehr langsam und kostenintensiv. Weil für größere Systeme mit etlichen Schwingungsfreiheitsgraden die Niveaudichte im Endzustand außerdem oft extrem hoch ist, mußten Wege gesucht werden, die Auswertung der vollständigen Franck-Condon-gewichteten Zustandsdichte zu umgehen. Ausgehend von der Beobachtung, daß oft etliche der Franck-Condon-Faktoren verschwindend klein sind, wird die vollständige Franck-Condon-gewichtete Zustandsdichte durch eine trunkierte approximiert. Als praktisch erfolgreich erwies sich hier die folgende Methode: Die Eignung der Normalmoden als Akzeptormoden und damit ihre Aktivität im strahlungslosen Zerfall wird danach beurteilt, wie stark die Gleichgewichtsgeometrien entlang der Normalkoordinaten verschoben sind. Anregungen werden nur in einen Teil der Schwingungsfreiheitsgrade zugelassen, der nach dem Ausmaß der Verschiebung ausgewählt wird.

In Testrechnungen wurden Raten des *Intersystem-Crossings*  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  für Pyranthion und Dithiosuccinimid untersucht. Aus einem Vergleich von Ansätzen mit einer steigenden Zahl aktiver Moden zeigte sich, daß in der Praxis über die Modenselektion approximative Raten mit vertretbarem Aufwand zugänglich sind. Das Dithiosuccinimid zeigte dabei aber ein bemerkenswertes Phänomen: Die hochfrequente (N – H)-Streckschwingung stellt gemessen an ihrem Verschiebungsparameter eine überproportional gute Akzeptormode dar. Weil die Unterschiede zwischen den  $T_1$ - und  $S_0$ -Geometrien in diesem Fall äußerst gering und die elektronische Anregungsenergie recht groß sind, kommt in Hinblick auf den Akzeptorcharakter der Moden offenbar das Potential zur Energieaufnahme mehr zum Tragen.

Die Übereinstimmung der berechneten ( $T_1 \rightsquigarrow S_0$ )-Raten mit experimentellen Werten ist letztlich allerdings wenig befriedigend: Der überwiegende Teil der theoretischen Zeitkonstanten weicht um mehrere Zehnerpotenzen vom Experiment ab. Lediglich für Pyranthion ergibt sich im einfachen Modell der verschobenen Oszillatoren mit  $k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0) = 1.7 \cdot 10^2 \text{ ms}^{-1}$  eine recht gute Übereinstimmung mit gemessenen Werten ( $\bar{k}_{ISC}^{(298 \text{ K})} = 12 \text{ ms}^{-1}$  und  $\bar{k}_{ISC}^{(298 \text{ K})} = 147 \text{ ms}^{-1}$ ). Verwunderlich ist dies jedoch nicht: Die ( $T_1 \rightsquigarrow S_0$ )-Übergänge

---

dieser Thiocarbonyle mit elektronischen Energiedifferenzen der Größenordnung 2 eV involvieren so hoch schwingungsangeregte Niveaus des Endzustands, daß die harmonische Näherung unrealistisch wird.

*Intersystem-Crossings* zwischen elektronisch angeregten Singulett- und Triplett-Zuständen sollten hingegen in adäquater Weise harmonisch zu behandeln sein. Für den strahlungslosen Übergang  $S_1 \rightsquigarrow T_2$  in Dithiosuccinimid konnte im Einklang mit experimentellen Befunden über eine große Triplettquantenausbeute eine Ratenkonstante im Bereich von  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt werden. Verglichen mit dem um etliche Größenordnungen langsameren ( $T_1 \rightsquigarrow S_0$ )-Übergang in demselben System besitzt dieser Prozess dabei sogar das kleinere elektronische Kopplungsmatrixelement. Hierin wird der fulminante Einfluß der Franck-Condon-Faktoren auf die Zeitkonstante des strahlungslosen Übergangs deutlich.

Die Photophysik der Psoralene wurde anhand der Mutterverbindung im Detail untersucht. Diese exemplarische Studie begann mit der Berechnung des vertikalen Spektrums, wobei auch Lösungsmittelleffekte auf das Spektrum quantifiziert wurden. Anschließend wurden die Potentialflächen der unteren angeregten Zustände ( $S_1 - S_3, T_1 - T_4$ ) nach Minima abgetastet, um zum adiabatischen elektronischen Spektrum zu gelangen. Mittels des in dieser Arbeit implementierten Franck-Condon-Integralprogramms VIBES konnten aus den erhaltenen Daten für die Übergänge  $S_0 \rightarrow S_1, S_0 \leftarrow S_1$  und  $S_0 \leftarrow T_1$  auch vibronische Spektren gewonnen werden, die in Form simulierter Bandenspektren mit dem Experiment verglichen werden konnten. Auf dem Gebiet der spinverbotenen Übergänge wurden Phosphoreszenzlebensdauern bestimmt und die Raten von *Intersystem-Crossings* der Art  $S \rightsquigarrow T$  sowie  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  untersucht. Schließlich wurde nach Kanälen gesucht, über die ein photoangeregtes Psoralen innerhalb der Singulettmannigfaltigkeit über interne Konversion zurück in den Grundzustand relaxieren kann.

In der therapeutischen Anwendung und der experimentellen Spektroskopie wird vielfach eine Absorption bei einer Wellenlänge  $\lambda = 365 \text{ nm}$  verwendet. Ihr wurde anhand der DFT/MRCI-Spektren der Übergang  $S_0 \rightarrow S_1$  in einen  $S_1$ -Zustand mit ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Charakter zugeordnet. Der ( $n \rightarrow \pi^*$ )-artige  $S_2$ -Zustand ist zwar im Vakuum energetisch eng benachbart, ist aber in polaren Solventien einem erheblichem hypsochromen *Shift* ausgesetzt. In der Triplettmannigfaltigkeit wurden unterhalb des  $S_1$ -Minimums oder nahe-entartet dazu drei Triplettzustände ( $T_1$  bis  $T_3$ ) mit ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Charakter sowie ein ( $n \rightarrow \pi^*$ )-artiger Triplettzustand ( $T_4$ ) gefunden.

Während im Minimum des  $S_1$ -Zustands und auch des  $T_2$ -Zustands die Laktonbindung sehr stark elongiert ist, ist die Gleichgewichtsgeometrie des  $T_1$ -Zustands durch die Aufweitung der zur Carbonylgruppe  $\alpha, \beta$ -ständigen (C=C)-Doppelbindung auf eine eher für (C-C)-Einfachbindungen typische Länge gekennzeichnet. Entsprechend ergaben sich zwischen den berechneten vibronischen Spektren von Fluoreszenz  $S_0 \leftarrow S_1$  und Phosphoreszenz  $S_0 \leftarrow T_1$  schon qualitativ starke Differenzen: Einer breiten, kaum strukturierten Fluoreszenzbande steht eine Phosphoreszenzbande mit ausgeprägter Schwingungsstruktur gegenüber. Die sehr gute Übereinstimmung der simulierten Bandenspektren mit dem Experiment ermöglichte nicht nur die Zuordnung einzelner experimenteller vibronischer Übergänge (insbesondere für die Phosphoreszenz), sondern darf auch als Bestätigung der theoretisch bestimmten Gleichgewichtsgeometrien gesehen werden.

Die theoretische Phosphoreszenzlebensdauer des  $T_1$ -Zustands beträgt auf MRSOCI-Niveau  $\bar{\tau}_P = 3.0 \text{ s}$  (Hochtemperaturmittel). Dieser Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit einer experimentellen  $T_1$ -Lebensdauer  $\tau_{T_1} \approx 0.66 \text{ s}$  [SHMH71], die auch die Depopulierung durch strahlungslose Prozesse widerspiegelt. Theoretisch wurde die Rate für das *Intersystem-Crossing*  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  wiederum zu  $k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0) \approx 10 \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt, wobei

aber infolge der oben bereits angesprochenen Defizite der harmonischen Näherung sicherlich eine gewisse Unsicherheit eingeschlossen ist.

Effizienter Populationstransfer  $S \rightsquigarrow T$  in die Triplettmannigfaltigkeit war mit den in der Condon-Näherung berechneten *Intersystem-Crossing*-Raten zunächst nicht zu rechtfertigen: Für diejenigen spinverbotenen strahlungslosen Übergänge, die wie  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  oder  $S_1 \rightsquigarrow T_2$  nur Ausgangs- und Endzustände mit  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Charakter involvieren, sind die berechneten Raten maximal von der Größenordnung  $10^3 \text{ s}^{-1}$ , weil die zugehörigen Spin-Bahn-Matrixelemente sehr klein sind. Unter den untersuchten Kanälen sticht zwar der vom  $(n \rightarrow \pi^*)$ -Zustand  $S_2$  ausgehende Prozess  $S_2 \rightsquigarrow T_1$  mit einer Rate  $k_{ISC}(S_2 \rightsquigarrow T_1) \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  heraus. In polaren Solventien dürfte er aufgrund der Blauverschiebung des  $S_2$ -Zustands jedoch unzugänglich sein.

Numerisch berechnete Ableitungen der Spin-Bahn-Matrixelemente entlang der Normalkoordinaten lassen nun aber darauf schließen, daß die Condon-Näherung wesentliche Kopplungen für die *Intersystem-Crossings*  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  oder  $S_1 \rightsquigarrow T_2$  vernachlässigt und die vibronische Spin-Bahn-Kopplung mit berücksichtigt werden sollte. Für den Autor ist gegenwärtig der direkte Prozess  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  der „heißeste Kandidat“ für effizientes *Intersystem-Crossing* in die Triplettmannigfaltigkeit: Eine konische Durchschneidung zwischen  $S_1$  und  $T_1$  in unmittelbarer Nähe des  $S_1$ -Minimums erlaubt große Franck-Condon-Faktoren für diesen Übergang. Verglichen mit  $S_1 \rightsquigarrow T_2$  weist dieser Kanal außerdem die stärkere vibronische Spin-Bahn-Kopplung auf.

Auf rasche interne Konversion als Konkurrenzprozess zum *Intersystem-Crossing*  $S \rightsquigarrow T$  weist ein Reaktionspfad hin, der auf der Potentialfläche des ersten angeregten Singulettzustands gefunden wurde. Vom  $S_1$ -Minimum führt dieser Pfad mit minimaler Aktivierungsenergie zu einer konischen Durchschneidung mit dem Grundzustand. Entlang des Pfades dissoziiert die Laktonbindung, der  $S_1$ -Zustand nimmt  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Charakter an, und der aus dem Pyronring hervorgehende Propenonylrest wird gegen das Restmolekül tordiert. Das Psoralen kann auf diesem Pfad rein photophysikalisch relaxieren: Ausgehend von der konischen Durchschneidung kehrt es dabei auf der Grundzustandsfläche barrierefrei in die ursprüngliche Grundzustandgeometrie zurück. Mit den gegenwärtig verfügbaren theoretischen Methoden ist über die Zeitkonstante dieser Relaxation aber ebenso wenig zu sagen wie über die Geschwindigkeit und die Effizienz denkbarer alternativer Mechanismen. So könnte das Psoralen über den Pfad auch photochemisch reagieren.

Außerdem wurden synthetische Heteropsoralene untersucht. Geklärt werden sollte, welcher Effekt auf das photophysikalische Verhalten resultiert, wenn das furan- oder/und das pyronseitige Sauerstoffatom durch Schwefel oder Selen substituiert wird. Für acht schwefel- oder/und selensubstituierte Psoralene wurden dazu vertikale elektronische Anregungsspektren und Spin-Bahn-Matrixelemente an der Grundzustandsgeometrie berechnet.

Die Substitution im Pyronring beeinflusst erheblich die elektronischen Anregungsenergien und in noch stärkerem Maße die Spin-Bahn-Matrixelemente, während die Substitution im Furanring relativ dazu weitaus geringere Auswirkungen hat. Pyronseitige Schwefel- oder Selensubstitution senkt insbesondere  $(n \rightarrow \pi^*)$ -Singulett- und Triplett-energetisch so stark ab, daß zumindest im Vakuum diese Zustände im Vertikalspektrum nahe-entartet zum  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -artigen  $S_1$ -Zustand sind. Insbesondere durch Selensubstitution im Pyronring wachsen die Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen einem  $(n \rightarrow \pi^*)$ -artigen und einem  $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -artigen Zustand oder dem Grundzustand enorm an: Diese Matrixelemente sind in der Mutterverbindung von der Größenordnung einiger zehn Wellenzahlen, betragen in den betreffenden Selenopsoralenen aber oft mehrere hundert Wellenzahlen. Zwar verhaltener aber doch manifest ist der Effekt, wenn der Pyronsauerstoff durch Schwefel substituiert

---

wird: Einige Matrixelemente wachsen in den Bereich von hundert Wellenzahlen, aber keines wesentlich darüber.

Die in dieser Arbeit entwickelten Methoden wurden darüber hinaus in unserem Arbeitskreis bereits auf eine Reihe weiterer Fragestellungen angewandt. Hierzu zählen die Bestimmung von  $g$ -Tensoren kleiner Moleküle [Gil03, BGT<sup>+</sup>03], der Phosphoreszenzraten von Thiophen [Sal05], 7H-Adenin [MKT05] und Porphyrin [KTM05] sowie die theoretische Simulation vibronischer Anregungsspektren von 2-Aminopurin [SPL<sup>+</sup>05].

Nun am Ende einer — zugegebenermaßen einmal mehr detailreichen — Bestandsaufnahme angelangt, wird noch ein Blick auf die mögliche weitere Entwicklung gewagt:

Die letztgenannte Anwendung auf die Psoralene bietet sicherlich die konkretesten Perspektiven: Die Rate des *Intersystem-Crossings*  $S \rightsquigarrow T$  in die Triplettmannigfaltigkeit sollte unter Berücksichtigung der vibronischen Spin-Bahn-Kopplung bestimmt werden. Dafür fehlen momentan lediglich die Phasenfaktoren der Wellenfunktionen, anhand derer die Vorzeichen der numerischen Ableitungen der Spin-Bahn-Matrixelemente festgelegt werden können. Werden die bisherigen Resultate für die Mutterverbindung mit der vergleichenden Studie über Heteropsoralene kombiniert, läßt sich außerdem die Vermutung anstellen, daß in pyronsubstituierten Psoralenen die vibronische Spin-Bahn-Wechselwirkung und demzufolge die Rate des *Intersystem-Crossing*  $S \rightsquigarrow T$  erheblich gesteigert sind. Verifizieren läßt sich das, indem die detaillierten Untersuchungen für die Mutterverbindung ebenfalls an den Heteropsoralenen durchgeführt werden.

Die so etablierte Maschinerie zur Berechnung von *Intersystem-Crossing*-Raten sollte grundsätzlich auch für das Studium von ähnlich großen Systemen geeignet sein, beispielsweise von Flavonoiden. Die Stärke der Methode liegt dabei sicherlich bei den ( $S \rightsquigarrow T$ )-Kanälen, weil hier die harmonische Näherung recht gut gilt. Auf jedes beliebige, ungefähr gleich große System anwendbar ist das Verfahren allerdings nicht, denn längst nicht jedes Potential läßt sich sinnvoll harmonisch approximieren. Während Moleküle mit rotierbaren funktionellen Gruppen (typischerweise Methylgruppen) *per se* ausscheiden, bedarf es in anderen Fällen etwas Fortune: Im Grundzustand planare Moleküle wie die Psoralene sind zwar zunächst gute Kandidaten; letztlich sind es aber die angeregten Zustände, die keine ausgeprägten Anharmonizitäten zeigen dürfen (Doppelminimumpotentiale!).

Prinzipiell kann die Methode für anharmonische Potentiale erweitert werden, und von Toniolo und Persico [TP01] ist das auch getan worden. Tatsächlich scheint das aber wenig erstrebenswert: Nicht nur die Effizienz des Algorithmus geht verloren, sondern es gestaltet sich auch ausgesprochen mühselig für den Anwender, die Details der Anharmonizitäten zu bestimmen und zu spezifizieren. Dabei bleibt beispielsweise für rotationsymmetrische Potentiale stets das Problem, daß eine wirklich konsistente Behandlung nur in geeigneten generalisierten Koordinaten geschehen kann. Der Autor würde deswegen eher dazu tendieren, für stark anharmonische Systeme gänzlich andersartige Methoden heranzuziehen. Ein gewisses Potential sieht der Autor bei zeitabhängigen, quantendynamischen Verfahren. Initiiert durch das Aufkommen der Femtosekundenspektroskopie wurden sie in den letzten Jahren mit Hochdruck entwickelt, um ultraschnelle interne Konversionen theoretisch simulieren zu können. Methodische Fortschritte dieses hochaktuellen Forschungsgebiets lassen sich möglicherweise für spinverbotene Übergänge nutzen. Noch unklar ist allerdings, ob der Anwendungsbereich dieser Methoden auf die Zeitskalen spinverbotener Übergänge ausdehnbar ist. Das dürfte besonders für numerische Propagationstechniken kritisch sein, in denen mit zunehmender Propagationszeit abhängig vom gewählten Zeitschritt numerische Fehler akkumuliert werden.

Etwas einfacher sind die Verhältnisse, was die Bestimmung der Phosphoreszenzraten an-

geht. Der Algorithmus für die Einteilchen-(Übergangs-)Dichtematrizen ist arbeitsfähig. Nach den Testrechnungen an Thiocarbonylverbindungen scheinen Tests an Schweratomverbindungen sinnvoll. Den für solche Rechnungen unabdingbaren, variationell stabilen Douglas-Kroll-Operator und insbesondere die skalarrelativistischen Korrekturen hat Martin Kleinschmidt bereits fast vollständig in das SPOCK-Paket implementiert. Interessant ist die Frage, ob sich die zusätzliche Selektion von Einfachanregungen im MRSOCI auf die Phosphoreszenzrate von Schweratomverbindungen auswirkt. Ein Aspekt der Tests sollte dabei darin bestehen, das *ab-initio*- und das DFT/MRCI-basierte MRSOCI diesbezüglich zu vergleichen. Die so validierte Methode könnte ideal auf (Schwer-)Metalloporphyrine angewandt werden. Für freies Porphyrin konnten bereits Phosphoreszenzraten auf MRSOCI-Niveau bestimmt werden.[KTM05]

Teil IV  
Anhang



# Veröffentlichungen

1. J. Tatchen, C. M. Marian: *On the Performance of Approximate Spin-Orbit Hamiltonians in Light Conjugated Molecules: The Fine-Structure Splitting of  $HC_6H^+$ ,  $NC_5H^+$ , and  $NC_4N^+$* . *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999) 351-357.
2. J. Tatchen, M. Waletzke, C. M. Marian, S. Grimme: *The Photophysics of Pyranthione: A Theoretical Investigation Focussing on Spin-Forbidden Transitions*. *Chem. Phys.* **264** (2001) 245-254.
3. M. Kleinschmidt, J. Tatchen, C. M. Marian: *Spin-Orbit Coupling of DFT/MR-CI Wavefunctions: Method, Test Calculations, and Application to Thiophene*. *J. Comp. Chem.* **23** (2002) 824-833.
4. C. M. Marian, F. Schneider, M. Kleinschmidt, J. Tatchen: *Electronic Excitation and Singlet-Triplet Coupling in Uracil Tautomers and Uracil-Water Complexes - A Quantum Chemical Investigation*. *Eur. Phys. J. D* **20** (2002) 357-367.
5. J. Tatchen, M. Kleinschmidt, C. M. Marian, M. Parac, S. Grimme: *Quantum Chemical Investigation of Spin-Forbidden Transitions in Dithiosuccinimide*. *Z. Phys. Chem.* **217** (2003) 205-230.
6. S. Brownridge, F. Grein, J. Tatchen, M. Kleinschmidt, C. M. Marian: *Efficient Calculation of Electron Paramagnetic Resonance  $g$ -Tensors by Multireference Configuration Interaction Sum-Over-States Expansions, Using the Atomic Mean-Field Spin-Orbit Method*. *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 9552-9562.
7. J. Tatchen, M. Kleinschmidt, C. M. Marian: *Electronic Excitation Spectra and Singlet-Triplet Coupling in Psoralen and Its Sulfur and Selenium Analogs*. *J. Photochem. Photobiol. A* **167** (2004) 201-212.
8. K. A. Seefeld, C. Plützer, D. Löwenich, T. Häber, R. Linder, K. Kleinermanns, J. Tatchen, C. M. Marian: *Tautomers and Electronic States of Jet-Cooled 2-Aminopurine Investigated by Double Resonance Spectroscopy and Theory*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) 3021-3026.
9. K. Tomić, J. Tatchen, C. M. Marian: *Quantum Chemical Investigation of the Electronic Spectra of the Keto, Enol, and Keto-Imine Tautomers of Cytosine*. *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 8410-8418.
10. M. Kleinschmidt, J. Tatchen, C. M. Marian: *Spock.CI: A Multi-Reference Spin-Orbit Configuration Interaction Program for Large Molecules*. *J. Chem. Phys.*, accepted for publication (2005).
11. J. Tatchen, C. M. Marian: *Vibronic Absorption and Emission Spectra of Psoralen: A Quantum Chemical Investigation*. submitted to *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2005).



# Tabellenverzeichnis

4.1	Typische Zeitskalen molekularer Prozesse . . . . .	77
7.1	Pyranthion: Optimierte Geometrien von $S_0$ und $T_1$ . . . . .	151
7.2	Pyranthion: Berechnetes Singulettpektrum . . . . .	153
7.3	Pyranthion: Berechnetes Triplettpektrum . . . . .	154
7.4	Pyranthion: ( $T_1 \rightarrow S_0$ )-Übergangsmoment und Davidson-Konvergenz . . . . .	155
7.5	Phosphoreszenz von Pyranthion: Strahlungslebensdauern . . . . .	157
7.6	Pyranthion: Berechnete Raten $k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$ . . . . .	159
7.7	Pyranthion: Totalsymmetrische Akzeptormoden des $S_0$ für ISC $T_1 \rightsquigarrow S_0$ . . . . .	161
7.8	Pyranthion: Berechnete Raten $k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$ vs. Intervallbreite . . . . .	164
7.9	Dithiosuccinimid: Berechnetes Singulettpektrum . . . . .	167
7.10	Dithiosuccinimid: Berechnetes Triplettpektrum . . . . .	167
7.11	Dithiosuccinimid: Optimierte Geometrien von $S_0$ , $S_1$ und $T_1$ . . . . .	169
7.12	Phosphoreszenz von Dithiosuccinimid: Strahlungslebensdauern . . . . .	171
7.13	Dithiosuccinimid: Berechnete Raten $k_{ISC}(T_1 \rightsquigarrow S_0)$ . . . . .	173
7.14	Dithiosuccinimid: Totalsymmetrische Akzeptormoden des $S_0$ für ISC $T_1 \rightsquigarrow S_0$ . . . . .	174
8.1	Nomenklatur von Psoralen und seinen Thio und Selenoanaloge . . . . .	196
8.2	Psoralen: Vertikales elektronisches Spektrum an der $S_0$ -Geometrie . . . . .	202
8.3	Monosubstituierte Heteropsoralene: Vertikale elektronische Spektren an der $S_0$ -Geometrie . . . . .	204
8.4	Disubstituierte Heteropsoralene: Vertikale elektronische Spektren an der $S_0$ -Geometrie . . . . .	205
8.5	Heteropsoralene: Experimentelle Absorptionsmaxima in Wasser-Ethanol-Mischung und Zuordnung zu den berechneten Übergängen . . . . .	206
8.6	Psoralen PSO(O-O): Mit dem COSMO-Modell simuliertes elektronisches Spektrum in wässriger Lösung ( $\epsilon = 78.54$ ) . . . . .	208
8.7	Psoralen und monosubstituierte Heteropsoralene: Dipolmomente des Grundzustands und angeregter Zustände . . . . .	210
8.8	Disubstituierte Heteropsoralene: Dipolmomente des Grundzustands und angeregter Zustände . . . . .	210
8.9	Psoralen und monosubstituierte Heteropsoralene: Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen den untersten Singulett- und Triplettzuständen . . . . .	214
8.10	Disubstituierte Heteropsoralene: Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen den untersten Singulett- und Triplettzuständen . . . . .	215
8.11	Psoralen: Elektronische Anregungsenergien $\Delta E$ [eV] für optimierte Singulettgeometrien . . . . .	223

8.12 Psoralen: Elektronische Anregungsenergien $\Delta E$ [eV] für optimierte Triplett-geometrien . . . . .	224
8.13 Absorptionsbande: Beteiligte totalsymmetrische Moden . . . . .	228
8.14 Fluoreszenzbande: Beteiligte totalsymmetrische Moden . . . . .	232
8.15 Phosphoreszenzbande: Beteiligte totalsymmetrische Moden . . . . .	233
8.16 Phosphoreszenz von Psoralen: Strahlungslebensdauern . . . . .	241
8.17 Phosphoreszenz von Psoralen: Beiträge zum Übergangsdipolmoment . . . . .	243
8.18 Phosphoreszenz monosubstituierter Heteropsoralene: Strahlungslebensdauern	245
8.19 Phosphoreszenz von PSO(O-Se): Beiträge zum Übergangsdipolmoment . . . . .	247
8.20 Psoralen: Berechnete ISC-Raten (Condon-Näherung) . . . . .	250
8.21 Psoralen: Psoralen: Ableitungen von SO-Matrixelementen nach <i>OOP</i> -Moden	253

# Abbildungsverzeichnis

1	Jablonski-Diagramm photophysikalischer molekularer Prozesse . . . . .	2
2	Molekülstruktur des Psoralens . . . . .	4
1.1	Ein Molekül in einem raumfesten Koordinatensystem . . . . .	11
1.2	Schematische Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls: Vermiedene Kreuzung . . . . .	17
1.3	Änderung der elektronischen Wellenfunktion beim Passieren einer vermiedenen Kreuzung . . . . .	19
1.4	Konische Durchschneidung von zwei Potentialhyperflächen . . . . .	20
1.5	Koordinatensysteme . . . . .	22
1.6	Die harmonische Näherung der Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls	31
1.7	Das Spektrum des harmonischen Oszillators . . . . .	35
4.1	Ein allgemeines Modell zur Erklärung strahlungsloser Übergänge . . . . .	76
4.2	Das Niveau-Schema des Bixon-Jortner-Modells . . . . .	83
4.3	Graphische Lösung der Gleichung $(x - a)/m = \cot(x/2)$ . . . . .	84
4.4	Die Funktion $4 \sin^2(\omega_{fi}t/2)/\omega_{fi}^2$ . . . . .	90
4.5	Zwei gekoppelte Multilevelsysteme in einem äußeren Wärmebad . . . . .	99
4.6	Das Modell der verschobenen harmonischen Oszillatoren . . . . .	106
4.7	Franck-Condon-Faktoren $ \langle 0_{\kappa}^{(a)}   v_{\kappa}^{(b)} \rangle ^2$ für verschobene eindimensionale harmonische Oszillatoren . . . . .	110
4.8	Der Duschinsky-Effekt . . . . .	112
4.9	Der Pseudo-Jahn-Teller-Effekt . . . . .	124
5.1	Ablaufschema für Rechnungen mit dem Spock-Paket . . . . .	128
5.2	MRSOCI-Vektoren in der Datei socivec . . . . .	132
6.1	Ablaufschema für Rechnungen mit dem Programm VIBES . . . . .	136
7.1	Das Pyranthion und das Dithiosuccinimid . . . . .	146
7.2	Pyranthion: Die höchsten besetzten $n$ - und $\pi$ -artigen und die niedrigsten unbesetzten $\pi^*$ -artigen Molekülorbitale . . . . .	152
7.3	Pyranthion: Akkumulation der Franck-Condon Faktoren für das ISC $T_1 \rightsquigarrow S_0$	163
7.4	Dithiosuccinimid: Die höchsten besetzten $n$ - und $\pi$ -artigen und die niedrigsten unbesetzten $\pi^*$ -artigen Molekülorbitale . . . . .	166
7.5	Dithiosuccinimid: Akkumulation der Franck-Condon Faktoren für das ISC $T_1 \rightsquigarrow S_0$ . . . . .	175
7.6	Dithiosuccinimid: Schermode $q_3$ und $(S \rightsquigarrow T)$ -ISC . . . . .	177

---

7.7	Dithiosuccinimid: Akkumulation der Franck-Condon Faktoren für das ISC $S_1 \rightsquigarrow T_2$ . . . . .	179
7.8	Dithiosuccinimid: Zeitentwicklung beim ISC $S_1 \rightsquigarrow T_2$ . . . . .	180
8.1	Psoralen und natürliche Derivate . . . . .	183
8.2	Struktur der Thio- und Selenoanaloga von Psoralen . . . . .	184
8.3	[2+2]-Photocycloaddition von 8-MOP und Thymin . . . . .	186
8.4	Diaddukt von 8-MOP mit zwei Thymineinheiten und <i>Crosslinks</i> . . . . .	187
8.5	Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies nach Photoanregung von Psoralenen .	189
8.6	Experimentelle Spektren für Psoralen von Song et al. . . . .	192
8.7	Jablonski-Diagramm für Psoralen nach Song und Tapley . . . . .	193
8.8	Struktur von Psoralen und seinen Thio- und Selenoanaloga . . . . .	195
8.9	Die höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten (virtuellen) Kohn-Sham-MOs für Psoralen PSO(O-O) . . . . .	200
8.10	Vertikale elektronische Anregungsenergien von Heteropsoralenen an der $S_0$ -Geometrie . . . . .	203
8.11	Spin-Bahn-Matrixelemente für Psoralen und seine Thio- und Selenoanaloga	213
8.12	Psoralen: Optimierte Geometrien niedrig liegender ( $n \rightarrow \pi^*$ )- und ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-artiger Singulettzustände . . . . .	220
8.13	Psoralen: Normalmode imaginärer Frequenz im Sattelpunkt des $S_1$ -Zustands.	221
8.14	Psoralen: Optimierte Geometrien der drei untersten ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Triplettzustände	222
8.15	Psoralen PSO(O-O): Vertikalspektren an ausgewählten Geometrien . . . . .	225
8.16	Psoralen: Berechnete Franck-Condon-Progressionen für die Absorption $S_0 \rightarrow S_1$ . . . . .	229
8.17	Psoralen: Berechnete Franck-Condon-Progressionen für die Fluoreszenz $S_0 \leftarrow S_1$ . . . . .	231
8.18	Psoralen: Berechnete Franck-Condon-Progressionen für die Phosphoreszenz $S_0 \leftarrow T_1$ . . . . .	234
8.19	Psoralen: Optimierte Geometrien niedrig liegender ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )-artiger Triplettzustände . . . . .	235
8.20	Psoralen: Minimalenergiepfad der $S_1$ -Energie (planar) . . . . .	237
8.21	Psoralen: Minimalenergiepfad der $S_1$ -Energie (nichtplanar) . . . . .	238
8.22	Psoralen: OOP-Mode $q_1$ des $S_1$ -Zustands und ( $S \rightsquigarrow T$ )-ISC . . . . .	252

# Literaturverzeichnis

- [AA99] Kap. Notes on Hartree-Fock Theory and Related Topics In: ALMLÖF, J. ; AHLRICHS, R.: *European Summerschool in Quantum Chemistry: Book I*. Lund : Lund University, 1999, S. 183–254
- [ABB<sup>+</sup>02] AHLRICHS, R. ; BÄR, M. ; BARON, H.-P. ; BAUERNSCHMITT, R. ; BÖCKER, S. ; DEGLMANN, P. ; EHRIG, M. ; EICHKORN, K. ; ELLIOTT, S. ; FURCHE, F. ; HAASE, F. ; HÄSER, M. ; HÄTTIG, C. ; HORN, H. ; HUBER, C. ; HUNIAR, U. ; M.KATTANNEK ; KÖHN, A. ; KÖLMEL, C. ; KOLLWITZ, M. ; MAY, K. ; OCHSENFELD, C. ; ÖHM, H. ; SCHÄFER, A. ; SCHNEIDER, U. ; SIERKA, M. ; TREUTLER, O. ; UNTERREINER, B. ; VON ARNIM, M. ; WEIGEND, F. ; WEISS, P. ; WEISS, H. *TURBOMOLE (Vers. 5.6)*. Universität Karlsruhe. 2002
- [ABP<sup>+</sup>] ALMLÖF, J. ; BLOMBERG, M. ; PETTERSON, L. ; ROOS, B. O. ; SIEGBAHN, P. E. M. MOLECULE-SWEDEN
- [ACD<sup>+</sup>85] ANDREONI, A. ; CUBEDDU, R. ; DALL'ACQUA, F. ; KNOX, C. N. ; TRUSCOTT, T. G.: Fluorescence Lifetimes of Furocoumarins. Psoralens. In: *Chem. Phys. Lett.* 114 (1985), S. 329–333
- [AEM<sup>+</sup>00] ALOISI, G. G. ; ELISEI, F. ; MORO, S. ; MIOLO, G. ; DALL'ACQUA, F.: Photo-physical Properties of the Lowest Excited Singlet and Triplet States of Thio- and Seleno-Psoralens. In: *Photochem. Photobiol.* 71 (2000), S. 506–513
- [AF97] ATKINS, P. W. ; FRIEDMAN, R. S.: *Molecular Quantum Mechanics*. Third Edition. Oxford, New York : Oxford University Press, 1997
- [AMR92] ANDERSSON, K. ; MALMQVIST, P. Å . ; ROOS, B. O.: 2nd-Order Perturbation-Theory with a Complete Active Space Self-Consistent Field Reference Function. In: *J. Chem. Phys.* 96 (1992), S. 1218–1226
- [Ave89] AVERBECK, D.: Recent Advances in Psoralen Phototoxicity Mechanism. In: *Photochem. Photobiol.* 50 (1989), S. 859–882
- [ÅVM96] ÅGREN, H. ; VAHTRAS, O. ; MINAEV, B.: Response Theory and Calculations of Spin-Orbit Coupling Phenomena in Molecules. In: *Advances in Quantum Chemistry* 27 (1996), S. 71
- [AW01] ARFKEN, J. B. ; WEBER, H. J.: *Mathematical Methods for Physicists*. Fifth Edition. San Diego : Harcourt Academic Press, 2001
- [BA96a] BAUERNSCHMITT, R. ; AHLRICHS, R.: Stability analysis for solutions of the closed shell Kohn-Sham equation. In: *J. Chem. Phys.* 104 (1996), S. 9047–9052

- [BA96b] BAUERNSCHMITT, R. ; AHLRICHS, R.: Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time-dependent density functional theory. In: *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996), S. 454–464
- [BALH98] BUENKER, R. J. ; ALEKSEYEV, A. B. ; LINGOTT, H. P. Liebermann R. ; HIRSCH, G.: Comparison of Spin-Orbit Configuration Interaction Methods Employing Relativistic Effective Core Potentials for the Calculation of Zero-Field Splittings of Heavy Atoms with a  $P - 2(o)$  Ground State. In: *J. Chem. Phys.* 108 (1998), S. 3400–3408
- [BC00] BROWNFIELD, J. ; COLLINS, S.: The Luminescence Spectra of the 8-Methoxypsoralen Excited-State Complexes and Photochemical Product in Argon, Methanol/Argon, and Water/Argon Matrices at 10K. In: *J. Phys. Chem. A* 104 (2000), S. 3759–3763
- [BCGM93] BECKER, R. S. ; CHAKRAVORTI, S. ; GARTNER, C. A. ; MIGUEL, M. D.: Photosensitizers - Comprehensive Photophysics, Photochemistry and Theory of Coumarins, Chromones, Their Homologs and Thione Analogs. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993), S. 1007–1019
- [Bec93a] BECKE, A. D.: . In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), S. 1372
- [Bec93b] BECKE, A. D.: Density-Functional Thermochemistry. 3. The Role of Exact Exchange. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), S. 5648–5652
- [Bet] BETTERMANN, H. *Private Mitteilung*. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- [BFK98] BERGER, R. ; FISCHER, C. ; KLESSINGER, M.: Calculation of the Vibronic Fine Structure in Electronic Spectra at Higher Temperatures. 1. Benzene and Pyrazine. In: *J. Phys. Chem. A* 102 (1998), S. 7157–7167
- [BGK<sup>+</sup>02] BARGHEER, M. ; GERBER, R. B. ; KOROLKOV, M. V. ; KÜHN, O. ; MANZ, J. ; SCHRÖDER, M. ; SCHWENTNER, N.: Subpicosecond Spin-Flip Induced by the Photodissociation Dynamics of ClF in an Ar Matrix. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002), S. 5554–5562
- [BGT<sup>+</sup>03] BROWNRIDGE, S. ; GREIN, F. ; TATCHEN, J. ; KLEINSCHMIDT, M. ; MARIAN, C. M.: Paramagnetic Resonance  $g$ -Tensors by Multireference Configuration Interaction Sum-Over-States Expansions, Using the Atomic Mean-Field Spin-Orbit Method. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), S. 9552–9562
- [BJ68] BIXON, M. ; JORTNER, J.: Intramolecular Radiationless Transitions. In: *J. Chem. Phys.* 48 (1968), S. 715
- [BJ69] BIXON, M. ; JORTNER, J.: Electronic Relaxation in Large Molecules. In: *J. Chem. Phys.* 50 (1969), S. 4061
- [BJ98] BUNKER, P. R. ; JENSEN, P.: *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. Second Edition. Ottawa : NRC Research Press, 1998
- [BLS78] BENSASSON, R. V. ; LAND, E. J. ; SALET, C.: Triplet Excited State of Furocoumarins: Reaction with nucleic acid bases and amino acids. In: *Photochem. Photobiol.* 27 (1978), S. 273–280

- [BLS<sup>+</sup>97] BOYARKIN, O. V. ; LUBICH, L. ; SETTLE, R. D. F. ; PERRY, D. S. ; RIZZO, T. R.: Intramolecular Energy Transfer in Highly Vibrationally Excited Methanol. I. Ultrafast Dynamics. In: *J. Chem. Phys.* 107 (1997), S. 8409–8422
- [Bon00] BONNETT, R.: *Advanced Chemistry Texts*. Bd. 1: *Chemical Aspects of Photodynamic Therapy*. Amsterdam : Gordon and Breach Science Publishers, 2000
- [BP74] BUENKER, R. J. ; PEYERIMHOFF, S. D.: Individualized Configuration Selection in CI Calculations with subsequent Energy Extrapolation. In: *Theoret. Chim. Acta* 35 (1974), S. 33–58
- [BP75] BUENKER, R. J. ; PEYERIMHOFF, S. D.: Energy Extrapolation in CI Calculations. In: *Theoret. Chim. Acta* 39 (1975), S. 217–228
- [BP85] BUENKER, R. J. ; PHILLIPS, R. A.: Implementation of the Table CI Method: Matrix Elements between Configurations with the same Number of Open-Shell. In: *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* 123 (1985), S. 291–300
- [BPB78] BUENKER, R. J. ; PEYERIMHOFF, S. D. ; BUTSCHER, W.: Applicability of the Multi-Reference Double-Excitation CI (MRD-CI) Method to the Calculation of Electronic Wavefunctions and Comparison with Related Techniques. In: *Mol. Phys.* 35 (1978), S. 771–791
- [Bre29] BREIT, G.: The Effect of Retardation on the Interaction of Two Electrons. In: *Phys. Rev.* 34 (1929), S. 553–573
- [BS66] BERG, U. ; SANDSTRÖM, J.: The Electronic Spectra of Thioamides and Thiohydrazides. Part VIII: Five- and Six-Membered Thiolactams and Thioimides. In: *Act. Chem. Scand.* 20 (1966), S. 689–697
- [BSMM01] BRONSTEIN, I. N. ; SEMENDJAJEV, K. A. ; MUSIOL, G. ; MÜHLIG, H.: *Taschenbuch der Mathematik*. 5. Auflage. Thun und Frankfurt am Main : Verlag Harri Deutsch, 2001
- [BW91] BEYER, H. ; WALTER, W.: *Lehrbuch der Organischen Chemie*. 22. Auflage. Stuttgart : S. Hirzel Verlag, 1991
- [BWW65] BADGER, R. M. ; WRIGHT, A. C. ; WHITLOCK, R. F.: Absolute Intensities of Discrete and Continuous Absorption Bands of Oxygen Gas at 1.26 and 1.065  $\mu$  and Radiative Lifetime of  $^1\Lambda_g$  state of Oxygen. In: *J. Chem. Phys.* 43 (1965), S. 4345
- [CG02] CHRISTIANSEN, O. ; GAUSS, J.: Radiative Singlet-Triplet Transition Properties from Coupled-Cluster Response Theory: The Importance of the  $S_0 \rightarrow T_1$  Transition for the Photodissociation of Water at 193 nm. In: *J. Chem. Phys.* 116 (2002), S. 6674–6686
- [CGS00] CHRISTIANSEN, O. ; GAUSS, J. ; SCHIMMELPFENNIG, B.: Spin-orbit Coupling Constants from Coupled-Cluster Response Theory. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000), S. 965–971

- [CHP<sup>+</sup>96] COLLET, M. ; HOEBEKE, M. ; PIETTE, J. ; JAKOBS, A. ; LINDQVIST, L. ; DE VORST, A. V.: Photosensitized Generation of Hydroxyl Radical by eight new Sulfur and Selenium Analogs of Psoralen. In: *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 35 (1996), S. 221–231
- [CM92] CABALLOL, R. ; MALRIEU, J. P.: Direct Selected Configuration Interaction Using A Hole Particle Formalism. In: *Chem. Phys. Lett.* 188 (1992), S. 543–549
- [CPC<sup>+</sup>03] CALLEGARI, A. ; PEARMAN, R. ; CHOI, S. ; ENGELS, P. ; SRIVASTAVA, H. ; GRUEBELE, M. ; LEHMANN, K. K. ; SCOLES, G.: Intramolecular Vibrational Relaxation in Aromatic Molecules. II: An Experimental and Computational Study of Pyrrole and Triazine near the IVR Threshold. In: *Mol. Phys.* 101 (2003), S. 551–568
- [CPS94] CROUZEIX, M. ; PHILIPPE, B. ; SADKANE, M.: The Davidson Method. In: *J. Sci. Comput.* 15 (1994), S. 62–76
- [CSP97] COLLET, M. ; SAGE, E. ; PIETTE, J.: Photoreaction of New Psoralen Analogs with DNA: Sequence and Mutation Specificity in the *Escherichia coli lacZ* Gene. In: *Photochem. Photobiol.* 66 (1997), S. 214–223
- [CWM<sup>+</sup>01] CHEN, L. ; WOOD, P. D. ; MNYUSIWALLA, A. ; MARLINGA, J. ; JOHNSTON, L. J.: Electron-Transfer Reactions in Micelles: Dynamics of Psoralen and Coumarin Radical Cations. In: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), S. 10927–10935
- [Dav75] DAVIDSON, E. R.: Iterative Calculation of a Few of Lowest Eigenvalues and Corresponding Eigenvectors of Large Real-Symmetric Matrices. In: *J. Comput. Phys.* 17 (1975), S. 87–94
- [Daw92] DAWYDOW, A. S.: *Quantenmechanik*. 8. Aufl. Leipzig : Barth Verlagsgesellschaft, 1992
- [DF02] DYALL, K. G. ; FÆGRI JR., K. *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*. University of Oslo. 2002
- [DGL96] DÉCOUT, J.-L. ; GUENDOZ, A. ; LHOMME, J.: Thymidine-Psoralen Photoaddition: Stereoselective Formation of a trans-syn Pyrone Adduct. In: *Photochem. Photobiol.* 64 (1996), S. 75–79
- [Die02] DIERKSEN, M. *Plotter Version 0.3*. Westfälische Wilhelms-Universität Münster. 2002
- [Dir28] DIRAC, P. A. M.: . In: *Proc. Roy. Soc. (London)* A 117 (1928), S. 610
- [DK74] DOUGLAS, M. ; KROLL, N. M.: Quantum Electrodynamical Corrections to Fine-Structure of Helium. In: *Ann. Phys. (N.Y.)* 82 (1974), S. 89–155
- [DMB76] DESPRES, A. ; MIGIRDICYAN, E. ; BLANCO, L.: Temperature Effects on the Phosphorescence Spectra and Lifetimes of 2,4-, 2,5-, and 3,4-Dimethylbenzaldehydes Dispersed in Durene Single Crystals. In: *Chem. Phys.* 14 (1976), S. 229–240

- [DMM75] DOKTOROV, E. V. ; MALKIN, I. A. ; MAN'KO, V. I.: Dynamical Symmetry of Vibronic Transitions in Polyatomic Molecules and the Franck-Condon Principle. In: *J. Mol. Spectrosc.* 56 (1975), S. 1–20
- [DMM77] DOKTOROV, E. V. ; MALKIN, I. A. ; MAN'KO, V. I.: Dynamical Symmetry of Vibronic Transitions in Polyatomic Molecules and the Franck-Condon Principle (2). In: *J. Mol. Spectrosc.* 64 (1977), S. 302–326
- [Dus37] DUSCHINSKY, F.: . In: *Acta Physicochim. URSS* 7 (1937), S. 551–566
- [DV95] DALL'ACQUA, F. ; VEDALDI, D.: The Molecular Basis of Psoralen Photochemotherapy. In: HORSPOOL, W. M. (Hrsg.) ; SONG, P.-S. (Hrsg.): *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*. Boca Raton : CRC Press, 1995, Kapitel 9, S. 1357–1366
- [DWHG03] DREUW, A. ; WEISMAN, J. L. ; HEAD-GORDON, M.: Long-Range Charge-Transfer Excited States in Time-Dependent Density Functional Theory Require Non-Local Exchange. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), S. 2943–2946
- [DYK04] DOMCKE, W. (Hrsg.) ; YARKONY, D. R. (Hrsg.) ; KÖPPEL, H. (Hrsg.): *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*. World Scientific, 2004
- [EDM83] EVANGELISTI, S. ; DAUDEY, J. P. ; MALRIEU, J. P.: Convergence of an Improved CIPSI Algorithm. In: *Chem. Phys.* 75 (1983), S. 91–102
- [Eng79] ENGLMAN, R.: *Non-Radiative Decay of Ions and Molecules in Solids*. Amsterdam : North-Holland Publishing, 1979
- [ETÖ+95] EICKHORN, K. ; TREUTLER, O. ; ÖHM, H. ; HÄSER, M. ; AHLRICHS, R.: Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials. In: *Chem. Phys. Lett.* 240 (1995), S. 283
- [FA02] FURCHE, F. ; AHLRICHS, R.: Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties. In: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), S. 7433–7447
- [FHS89] FÄLTH, L. ; HÅKANSSON, U. ; SANDSTRÖM, J.: Interaction Between C = S Groups in 1,2- and 1,3-bis(Thiocarbonyl) Compounds: A Study by Spectroscopy, X-Ray Crystallography, and CNDO/S Calculations. In: *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 186 (1989), S. 239–259
- [Fon76a] FONG, F. K.: Energy Dependence of Electronic Relaxation Processes in Polyatomic Molecules. In: FREED, K. F. (Hrsg.): *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases* Bd. 15. Berlin : Springer-Verlag, 1976, Kapitel 2, S. 23–168
- [Fon76b] FONG, F. K. (Hrsg.): *Topics in Applied Physics*. Bd. 15: *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases*. Berlin : Springer-Verlag, 1976
- [Fri98] FRISCH, M. J. *et al.* GAUSSIAN 98 (Revision A.11), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 1998

- [FW50] FOLDY, L. L. ; WOUTHUYSEN, S. A.: On the Dirac Theory of Spin 1/2 Particles and its Non-Relativistic Limit. In: *Phys. Rev.* 78 (1950), S. 29–36
- [Gas95] GASPARRO, F. P.: 8-Methoxypsoralen Molecular Biology. In: HORSPOOL, W. M. (Hrsg.) ; SONG, P.-S. (Hrsg.): *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*. Boca Raton : CRC Press, 1995, Kapitel 10, S. 1367–1373
- [GC00] GRÄFENSTEIN, J. ; CREMER, D.: The Combination of Density Functional Theory with Multi-Configuration Methods - CAS-DFT. In: *Chem. Phys. Lett.* 316 (2000), S. 569–577
- [GG04] GERENKAMP, M. ; GRIMME, S. *Private Mitteilung*. Westfälische Wilhelms-Universität Münster. 2004
- [Gil03] GILKA, N.: *Quantenchemische Bestimmung von g-Tensoren in naheentarteten Zuständen von zweiatomigen Verbindungen am Beispiel des AlO-Moleküls*. Diploma thesis, Heinrich Heine University Düsseldorf. Available through: <http://www.theochem.uni-duesseldorf.de>, 2003
- [Gil04] GILKA, N. CALCVIB, CALCIT und DERIVATE: *Perl-Skripte zur numerischen Ableitung von Spin-Bahn-Matrixelementen*. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. 2004
- [GL68] GOODMAN, L. ; LAURENZI, B. J.: . In: *Adv. Quantum Chem.* 4 (1968), S. 153
- [Gla63a] GLAUBER, R. J.: Coherent and Incoherent States of Radiation Field. In: *Phys. Rev.* 131 (1963), S. 2766
- [Gla63b] GLAUBER, R. J.: Photon Correlations. In: *Phys. Rev. Letters* 10 (1963), S. 84
- [Gro00] GROTENDORST, J. (Hrsg.): *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*. Forschungszentrum Jülich : John von Neumann Institute for Computing (NIC), 2000 (NIC Series Volume 1). – Proceedings Winterschool, 21 - 25 February 2000
- [GW99] GRIMME, S. ; WALETZKE, M.: A Combination of Kohn-Sham Density Functional Theory and Multi-Reference Configuration Interaction Methods. In: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), S. 5645–5655
- [GW00] GRIMME, S. ; WALETZKE, M.: Multi-Reference Møller-Plesset Theory: Computational Strategies for Large Molecules. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000), S. 2075–2081
- [Haa63] HAARHOFF, P. C.: Density of Vibrational Energy Levels of Polyatomic Molecules. In: *Mol. Phys.* 7 (1963), S. 101
- [Han99] Kap. Density Functional Theory In: HANDY, N. C.: *European Summerschool in Quantum Chemistry: Book II*. Lund : Lund University, 1999, S. 503–552
- [Har95] HARRIMAN, A.: Photosensitization in Photodynamic Therapy. In: HORSPOOL, W. M. (Hrsg.) ; SONG, P.-S. (Hrsg.): *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*. Boca Raton : CRC Press, 1995, Kapitel 11, S. 1374–1378

- [Has99] HASSANI, S.: *Mathematical Physics: A Modern Introduction to Its Foundations*. New York : Springer-Verlag, 1999
- [HBMP82] HESS, B. A. ; BUENKER, R. J. ; MARIAN, C. M. ; PEYERIMHOFF, S. D.: Ab Initio Calculation of the Zero-Field Splittings of the  $X^3\Sigma_g$  and  $B^3\Pi_g$  States of the  $S_2$  Molecule. In: *Chem. Phys.* 71 (1982), S. 79–85
- [Hes86] HESS, B. A.: Relativistic Electronic-Structure Calculations Employing a 2-Component No-Pair Formalism with External-Field Projection Operators. In: *Phys. Rev. A* 33 (1986), S. 3742–3748
- [HG95] HACHEY, M. R. J. ; GREIN, F.: The Spectroscopy of  $H_2CS$ : Out-Of-Plane Potentials for Singlet-States and Geometry Optimization of the  $^1(\pi\pi^*)$ ,  $^1(\sigma\pi^*)$ ,  $^1(n^0\pi^{*2})$ , and Rydberg States. In: *J. Mol. Spectrosc.* 172 (1995), S. 384–406
- [HH89] HUBER, K. P. ; HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Bd. I: *Constants of Diatomic Molecules*. Reprint Edition. Malabar, Florida : Krieger Publishing, 1989
- [HH02] HÄTTIG, C. ; HALD, K.: Implementation of RI-CC2 for Triplet Excitation Energies with an Application to *trans*-Azobenzene. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002), S. 2111–2118
- [HM99] HESS, B. A. ; MARIAN, C. M.: Relativistic Effects in the Calculation of Electronic Energies. In: JENSEN, P (Hrsg.) ; BUNKER, P R. (Hrsg.): *Computational Molecular Spectroscopy*. Sussex : John Wiley & Sons, 1999
- [HM00] HESS, B. A. ; MARIAN, C. M. BNSOC *Spin-Orbit Coupling Program Package*. developed at the University of Bonn, Germany. 1980-2000
- [HMWG96] HESS, B. A. ; MARIAN, C. M. ; WAHLGREN, U. ; GROPEN, O.: A Mean-Field Spin-Orbit Method Applicable to Correlated Wavefunctions. In: *Chemical Physics Letters* 251 (1996), S. 365–371
- [HN03] HAZRA, A. ; NOOIJEN, M.: Derivation and Efficient Implementation of a Recursion Formula to Calculate Harmonic Franck-Condon Factors for Polyatomic Molecules. In: *Int. J. Quantum Chem.* 95 (2003), S. 643–657
- [HS71] HENRY, B. R. ; SIEBRAND, W.: Spin-Orbit Coupling in Aromatic Hydrocarbons. Analysis of Nonradiative Transitions between Singlet and Triplet States in Benzene and Naphthalene. In: *J. Chem. Phys.* 54 (1971), S. 1072–1085
- [HS73] Kap. 4. Radiationless Transitions In: HENRY, B. R. ; SIEBRAND, W.: *Organic Molecular Photophysics*. Bd. 1. London : John Wiley & Sons, 1973, S. 153–237
- [HS95] HORSPOOL, W. M. (Hrsg.) ; SONG, P.-S. (Hrsg.): *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*. Boca Raton : CRC Press, 1995
- [HW65] HOUGEN, J. T. ; WATSON, J. K. G.: Anomalous Rotational Line Intensities in Electronic Transitions of Polyatomic Molecules: Axis-Switching. In: *Canad. J. Phys.* 43 (1965), S. 298–320

- [HW90] HAKEN, H. ; WOLF, H. C.: *Atom- und Quantenphysik*. Vierte, erweiterte Auflage. Berlin : Springer-Verlag, 1990
- [HW00] HÄTTIG, C. ; WEIGEND, F.: CC2 Excitation Energy Calculations on Large Molecules Using the Resolution of the Identity Approximation. In: *J. Chem. Phys.* 113 (2000), S. 5154–5161
- [HY85] HAVRILIAK, S. J. ; YARKONY, D. R.: On the Use of the Breit-Pauli Approximation for Evaluating Line Strengths for Spin-Forbidden Transitions. Application to NF. In: *J. Chem. Phys.* 83 (1985), S. 1168–1172
- [Ish90] ISHIKAWA, M.: Solvation Effect on the Picosecond Fluorescence Lifetimes and Anisotropy Decays of a Hydrogen-bonded Biologically Active Furocoumarin Derivative: 4,5',8-Trimethylpsoralen. In: *Chem. Phys. Lett.* 173 (1990), S. 76–82
- [JCR94] JAKOBS, A. E. ; CHRISTIAENS, L. E. ; RENSON, M. J.: Synthesis of Monosulphur and Monoselenium Analogues of Psoralen. In: *Tetrahedron* 50 (1994), S. 9315–9324
- [Jel87] JELITTO, R. J.: *Theoretische Physik 2: Mechanik II*. 2. Auflage. Wiesbaden : AULA-Verlag, 1987
- [Jel88] JELITTO, R. J.: *Theoretische Physik 5: Quantenmechanik II*. 2. Auflage. Wiesbaden : AULA-Verlag, 1988
- [JH89] JANSEN, G. ; HESS, B. A.: Revision of the Douglas-Kroll Transformation. In: *Phys. Rev. A* 39 (1989), S. 6016–6017
- [KH01] KOCH, W. ; HOLTHAUSEN, M. C.: *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH Verlag, 2001
- [KH03] KOHN, A. ; HÄTTIG, C.: Analytic Gradients for Excited States in the Coupled-Cluster Model CC2 Employing the Resolution-of-the-Identity Approximation. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), S. 5021–5036
- [Kle05] KLEINSCHMIDT, M.: *Konfigurationswechselwirkung und Spin-Bahn-Kopplung: Ein Computerprogramm zur Behandlung großer Moleküle*. Düsseldorf, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Diss., 2005
- [KLT86] KNOX, C. N. ; LAND, E. J. ; TRUSCOTT, T. G.: . In: *Photochem. Photobiol.* 43 (1986), S. 359–363
- [KM95] KLESSINGER, M. ; MICHL, J.: *Excited states and photochemistry of organic molecules*. Weinheim, Germany : VCH Publishers, Inc., 1995
- [KM04] KOROLKOV, M. V. ; MANZ, J.: Coherent Spin Control of Matrix Isolated Molecules by IR+UV Laser Pulses: Quantum Simulations for ClF in Ar. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), S. 11522–11531
- [KM05] KLEINSCHMIDT, M. ; MARIAN, C. M.: Efficient Generation of Matrix Elements for One-Electron Spin-Orbit Operators. In: *Chem. Phys.* 311 (2005), S. 71–79

- [KMP<sup>+</sup>84] KLOTZ, R. ; MARIAN, C. M. ; PEYERIMHOFF, S. D. ; HESS, B. A. ; BUNKER, R. J.: Calculation of Spin-Forbidden Radiative Transitions Using Correlated Wavefunctions: Lifetimes of  $b^1\Sigma^+$ ,  $a^1\Delta$  States in O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub> and SO. In: *Chem. Phys.* 89 (1984), S. 223–236
- [Kop92] KOPECKY, J.: *Organic Photochemistry: A Visual Approach*. VCH Publishers, New York, 1992
- [KRN02] KIND, C. ; REIHER, M. ; NEUGEBAUER, J. SNF Version 2.2.1: A Program Package for Numerical Frequency Analyses. Universität Erlangen. 1999-2002
- [KS93] KLAMT, A. ; SCHÜÜRMAN, G.: COSMO - A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. In: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1993), S. 799
- [KTM02] KLEINSCHMIDT, M. ; TATCHEN, J. ; MARIAN, C. M.: Spin-orbit Coupling of DFT/MRCI wavefunctions: Method, test calculations, and application to thiophene. In: *J. Comp. Chem.* 23 (2002), S. 824–833
- [KTM05] KLEINSCHMIDT, M. ; TATCHEN, J. ; MARIAN, C. M.: SPOCK.CI: A Multi-Reference Spin-Orbit Configuration Interaction Program for Large Molecules. (2005). – submitted
- [KW03] KORONA, T. ; WERNER, H. J.: Local Treatment of Electron Excitations in the EOM-CCSD Method. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), S. 3006–3019
- [LBV95] LOSI, A. ; BEDOTTI, R. ; VIAPPANI, C.: Time-resolved Photoacoustics Determination of Intersystem Crossing and Singlet Oxygen Photosensitization Quantum Yields for 4,5',8-Trimethylpsoralen. In: *J. Phys. Chem.* 99 (1995), S. 16162–16167
- [LD76] LANGHOFF, S. R. ; DAVIDSON, E. R.: Ab Initio Evaluation of Fine-Structure and Radiative Lifetime of  $^3A_2(n \rightarrow \pi^*)$  State of Formaldehyde. In: *J. Chem. Phys.* 64 (1976), S. 4699–4710
- [Lim77] LIM, E. C.: Vibronic Interactions and Luminescence in Aromatic Molecules with Nonbonding Electrons. In: LIM, E. C. (Hrsg.): *Excited States* Bd. 4. New York : Academic Press, 1977, S. 305–337
- [Lim86] LIM, E. C.: Proximity Effect in Molecular Photophysics: Dynamical Consequences of Pseudo-Jahn-Teller Interaction. In: *J. Phys. Chem.* 90 (1986), S. 6770–6777
- [LK73] LONG, C. ; KEARNS, D. R.: Selection Rules for the Intermolecular Enhancement of Spin Forbidden Transitions in Molecular Oxygen. In: *J. Chem. Phys.* 59 (1973), S. 5729–5736
- [LK77] LANGHOFF, S. R. ; KERN, C. W.: Molecular fine structure. In: SCHAEFER, H. (Hrsg.): *Modern Theoretical Chemistry: Application of Electronic Structure Theory*. New York : Plenum Press, 1977, Kapitel 10, S. 381–437
- [LLB02] LUBITZ, W. ; LENDZIAN, F. ; BITTL, R.: Radicals, Radical Pairs and Triplet States in Photosynthesis. In: *Acc. Chem. Res.* 35 (2002), S. 313–320

- [LLL82] LAI, T. ; LIM, B. T. ; LIM, E. C.: Photophysical Properties of Biologically Important Molecules Related to Proximity Effects: Psoralens. In: *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982), S. 7631–7635
- [Loh66] LOHR JR., L. L.: Spin-Forbidden Electric-Dipole Transition Moments. In: *J. Chem. Phys.* 45 (1966), S. 1362
- [LRB<sup>+</sup>82] LAND, E. J. ; RUSHTON, F. A. P. ; BEDDOES, R. L. ; BRUCE, J. M. ; CERNIK, R. J. ; DAWSON, S. C. ; MILLS, O. S.: A [2+2] Photo-adduct of 8-Methoxypsoralen and Thymine: X-Ray Crystal Structure; a Model for the Reaction of Psoralens with DNA in the Phototherapy of Psoriasis . In: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1 (1982), S. 22–23
- [LRE03] LLANO, J. ; RABER, J. ; ERIKSSON, L. A.: Theoretical Study of Phototoxic Reactions of Psoralens. In: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 154 (2003), S. 235–243
- [Luc73] LUCAS, N. J. D.: The Franck-Condon Principle for Polyatomic Molecules. In: *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 6 (1973), S. 155–163
- [LYP88] LEE, C. ; YANG, W. ; PARR, R. G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), S. 785
- [MÅ97] MINAEV, B. F. ; ÅGREN, H.: Collision-Induced  $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$ ,  $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  and  $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  Transition Probabilities in Molecular Oxygen. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997), S. 2231–2239
- [Mar] MARIAN, C. M. *Persönliche Mitteilung*
- [Mar01] MARIAN, C.M.: Spin-orbit coupling in molecules. In: LIPKOWITZ, K. (Hrsg.) ; BOYD, D. (Hrsg.): *Reviews In Computational Chemistry* Bd. 17. Wiley-VCH, Weinheim, 2001, S. 99–204
- [MBK90] MICHL, J. ; BONAČIĆ-KOUTECKÝ, V.: *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*. New York : Wiley, 1990
- [McW65] MCWEENY, R.: On the Origin of Spin-Hamiltonian Parameters. In: *J. Chem. Phys.* 42 (1965), S. 1717–1725
- [McW01] MCWEENY, R.: *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Second Edition. San Diego : Academic Press, 2001
- [MHS71] MOORE, T. A. ; HARTER, M. L. ; SONG, P.-S.: Ultraviolet Spectra of Coumarins and Psoralens. In: *J. Mol. Spectrosc.* 40 (1971), S. 144–157
- [MK72] MERKEL, P. B. ; KEARNS, D. R.: Radiationless Decay of Singlet Molecular Oxygen in Solution. An Experimental and Theoretical Study of Electronic-to-Vibrational Energy Transfer. In: *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972), S. 7244–7253
- [MK00] MAY, V. ; KÜHN, O.: *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Berlin : Wiley-VCH, 2000

- [MKT05] MARIAN, C. M. ; KLEINSCHMIDT, M. ; TATCHEN, J.: The Photophysics of 7H-Adenine: a Quantum Chemical Investigation Including Spin-Orbit Effects. In: *in preparation* (2005)
- [MO78] MATSUMOTO, H. ; OHKURA, Y.: Studies of the Absorption Spectra of Some Psoralens. In: *Chem. Pharm. Bull.* 26 (1978), S. 3433–3439
- [MO95] MEDVEDEV, E. S. ; OSHEROW, V. I.: *Springer Series in Chemical Physics*. Bd. 57: *Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules*. Berlin : Springer-Verlag, 1995
- [Mor90] MORRISON, H. (Hrsg.): *Bioorganic Photochemistry: Photochemistry and the Nucleic Acids*. Bd. I. New York : Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, 1990
- [Mos73] MOSS, R. E.: *Advanced Molecular Quantum Mechanics*. London : Chapman and Hall, 1973
- [MPD95] MESKERS, S. C. J. ; POŁOŃSKI, T. ; DEKKERS, H. M.: Polarized Absorption and Phosphorescence Spectra and Magnetic Circular Dichroism of Dithiosuccinimides: Assignment of the Lower  $^1n\pi^*$  and  $^3n\pi^*$  States. In: *J. Phys. Chem.* 99 (1995), S. 1134–1142
- [MPT03] MITRUSHENKOV, A. O. ; PALMIERI, P. ; TARRONI, R.: Improved Calculation of Spin-Dependent Properties for Internally Contracted Multireference Configuration Interaction Wavefunctions. In: *Mol. Phys.* (2003), S. 2043–2046
- [MS73] MANTULIN, W. W. ; SONG, P.-S.: Excited States of Skin-Sensitizing Coumarins and Psoralens. Spectroscopic Studies. In: *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973), S. 5122–5129
- [MS93] MACIEJEWSKI, A. ; STEER, R. P.: The Photophysics, Physical Photochemistry, and Related Spectroscopy of Thiocarbonyls. In: *Chem. Rev.* 93 (1993), S. 67–98
- [MW96] MARIAN, C. M. ; WAHLGREN, U.: A New Mean-Field and ECP-Based Spin-Orbit Method. Application to Pt and PtH. In: *Chem. Phys. Lett.* 251 (1996), S. 357–364
- [NBTN04] NAKATA, A. ; BABA, T. ; TAKAHASHI, H. ; NAKAI, H.: Theoretical Study on the Excited States of Psoralen Compounds bonded to a Thymine Residue. In: *J. Comput. Chem.* 25 (2004), S. 179–188
- [Nee05] NEESE, F.: Efficient and Accurate Approximations to the Molecular Spin-Orbit Coupling Operator and Their Use in Molecular  $g$ -Tensor Calculations. In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005)
- [NYN<sup>+</sup>03] NAKAI, H. ; YAMAUCHI, Y. ; NAKATA, A. ; BABA, T. ; TAKAHASHI, H.: *Ab initio* molecular dynamics study on the excitation dynamics of psoralen compounds. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), S. 4223–4228
- [Ö90] ÖZKAN, İ: Franck-Condon Principle for Polyatomic Molecules: Axis-Switching Effects and Transformation of Normal Coordinates. In: *J. Mol. Spectrosc.* 139 (1990), S. 147–162

- [Ols99] Kap. The Method of Second Quantization In: OLSEN, J.: *European Summerschool in Quantum Chemistry: Book I*. Lund : Lund University, 1999, S. 55–92
- [Par74] PARK, D. (Hrsg.): *Introduction to the Quantum Theory*. Second Edition. New York : McGraw-Hill Book Company, 1974
- [Pau27] PAULI, W.: . In: *Z. Phys.* 43 (1927), S. 601
- [Pau79] PAUNCZ, R.: *Spin Eigenfunctions: Construction and Use*. New York : Plenum Publ. Co., 1979
- [PG75] POPPE, W. ; GROSSWEINER, L. I.: Photodynamic Sensitization by 8-Methoxypsoralen via the Singlet Oxygen Mechanism. In: *Photochem. Photobiol.* 22 (1975), S. 217–219
- [Pic72] PICKETT, H. M.: Vibration-Rotation Interactions and the Choice of Rotating Axes for Polyatomic Molecules. In: *J. Chem. Phys.* 56 (1972), S. 1715–1723
- [Pot91] POTAPENKO, A. Y.: Mechanisms of photodynamic effects of furocoumarins. In: *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 9 (1991), S. 1–33
- [PS70] PICKETT, H. M. ; STRAUSS, H. L.: Conformational Structure, Energy, and Inversion Rates of Cyclohexane and Some Related Oxanes. In: *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970), S. 7281–7290
- [PSLS02] POLLET, R. ; SAVIN, A. ; LEINIGER, T. ; STOLL, H.: Combining Multideterminantal Wave Functions with Density Functionals to Handle Near-Degeneracy in Atoms and Molecules. In: *J. Chem. Phys.* 116 (2002), S. 1250–1258
- [PTVF99] PREUSS, W. H. ; TEUKOLSKY, S. A. ; VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, B. P.: *Numerical Recipes in C*. Second Edition. Cambridge University Press, 1999
- [PY89] PARR, R. G. ; YANG, W.: *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York : Oxford University Press, 1989 (The International Series of Monographs on Chemistry)
- [RDB02] RUTH, A. A. ; DOHERTY, W. G. ; BRINT, R. P.: The  ${}^1A_1(\pi\pi^*) \leftarrow X{}^1A_1$  Transition in Jet-Cooled 4H-Pyran-4-Thione: Evidence for a Dark  ${}^1B_1(n\pi_2^*)$  State Below  ${}^1A_1$ . In: *Chem. Phys. Lett.* 352 (2002), S. 191–201
- [RF62] ROBINSON, G. W. ; FROSCHE, R. P.: Theory of Electronic Energy Relaxation in Solid Phase. In: *J. Chem. Phys.* 37 (1962), S. 1962
- [RF63] ROBINSON, G. W. ; FROSCHE, R. P.: Electronic Excitation Transfer and Relaxation. In: *J. Chem. Phys.* 38 (1963), S. 1187
- [RM96] RAKOWITZ, F. ; MARIAN, C. M.: . In: *Chem. Phys. Lett.* 257 (1996), S. 105
- [ROMB97] RUTH, A. A. ; O'KEEFFE, F. J. ; MANSFIELD, M. W. D. ; BRINT, R. P.: Van der Waals Complexes of Jet-Cooled Aromatic Thiones with Noble Gases: The Phosphorescence Excitation Spectrum of 4H-Pyran-4-thione. In: *J. Phys. Chem. A* 101 (1997), S. 7735–7741

- [RSKP96] RATAJCZAK-SITARZ, M ; KATRUSIAK, A. ; POŁOŃSKI, T.: Molecular and Crystal Structures of Dithiosuccinimide and 2,2,3,3-Tetramethyldithiosuccinimide. In: *J. Mol. Struct.* 374 (1996), S. 357–362
- [RTS<sup>+</sup>03] RINKEVICIUS, Z. ; TELYATNYK, L. ; SALEK, P. ; VAHTRAS, O. ; ÅGREN, H.: Resitricted Density-Functional Linear Response Theory Calculations of Electronic *g*-Tensors. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), S. 10489–10496
- [RW99] ROOS, B. O. (Hrsg.) ; WIDMARK, P.-O. (Hrsg.): *European Summerschool in Quantum Chemistry: Book I - III*. Lund : Lund University, 1999
- [SAB<sup>+</sup>79] SÁ E MELO, T. ; AVERBECK, D. ; BENSASSON, R. V. ; LAND, E. J. ; SALET, C.: Some Furocoumarins and Analogs: Comparison of Triplet Properties in Solution with Photobiological Activities in Yeast. In: *Photochem. Photobiol.* 30 (1979), S. 645–651
- [Sal05] SALZMANN, S.: *Quantenchemische Untersuchung der Relaxation der elektronisch angeregten Zustände des Thiophenmoleküls unter besonderer Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung*. Diploma thesis, Heinrich Heine University Düsseldorf. Available through: <http://www.theochem.uni-duesseldorf.de>, 2005
- [Sam91] SAMZOW, R.: *Die Zweielektronenterme des no-pair-Hamiltonoperators*, Universität Bonn, Diss., 1991
- [SBRHS93] SÁ E MELO, T. ; BAZIN, M. ; RONFARD-HARET, J.-C. ; SANTUS, R.: Quantification of the Solvent Effects on the Triplet Quantum Yield of Psoralen by the “Linear Solvation Energy Relationship”. In: *Photochem. Photobiol.* 58 (1993), S. 19–27
- [Sch96] SCHIMMELPFENNIG, B. AMFI: *Atomic Spin-Orbit Integral Program*. developed at the University of Stockholm. 1996
- [Sch00] SCHECK, F.: *Theoretische Physik 2: Nichtrelativistische Quantentheorie*. Berlin : Springer-Verlag, 2000
- [SDCF94] STEPHENS, P. J. ; DEVLIN, F. J. ; CHABALOWSKI, C. F. ; FRISCH, M. J.: Ab-initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular-Dichroism Spectra Using Density-Functional Force-Fields. In: *J. Phys. Chem.* 98 (1994), S. 11623–11627
- [SDDLJ02] SOBOLEWSKI, A. L. ; DOMCKE, W. ; DEDONDER-LARDEUX, C. ; JOUVET, C.: Excited-State Hydrogen Detachment and Hydrogen Transfer Driven by Repulsive  $^1(\pi\sigma^*)$  States: A New Paradigm for Nonradiative Decay in Aromatic Biomolecules. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002), S. 1093–1100
- [SH91] SAMZOW, R. ; HESS, B. A.: Spin-Orbit Effects in the Br Atom in the Framework of the No-Pair Theory. In: *Chem. Phys. Lett.* 184 (1991), S. 491–496
- [SHA94] SCHÄFER, A. ; HUBER, C. ; AHLRICHS, R.: Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. In: *J. Chem. Phys.* 100 (1994), S. 5829

- [Shi95] SHIM, S. C.: Photochemistry of Skin-Sensitizing Psoralens. In: HORSPOOL, W. M. (Hrsg.) ; SONG, P.-S. (Hrsg.): *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*. Boca Raton : CRC Press, 1995, Kapitel 8, S. 1347–1356
- [SHJ92] SAMZOW, R. ; HESS, B. A. ; JANSEN, G.: The 2-Electron Terms of the No-Pair Hamiltonian. In: *J. Chem. Phys.* 96 (1992), S. 1227–1231
- [SHMH71] SONG, P.-S. ; HARTER, M. L. ; MOORE, T. A. ; HERNDON, W. C.: Luminescence Spectra and Photocycloaddition of the Excited Coumarins to DNA Bases. In: *Photochem. Photobiol.* 14 (1971), S. 521–530
- [SJF<sup>+</sup>89] SOMOGYI, A. ; JALSOVSZKY, G. ; FÜLÖP, C. ; STARK, J. ; BOGGS, J. E.: Use of a Scaled Quantum-Mechanical (SQM) Force-Field for the Interpretation and Prediction of the Vibrational-Spectra of 4H-Pyran-4-thione. In: *Spectrochim. Acta A* 45 (1989), S. 679–693
- [SK83] SHIM, S. C. ; KIM, Y. Z.: Photoreaction of 8-Methoxypsoralen with Thymidine. In: *Photochem. Photobiol.* 38 (1983), S. 265–271
- [SKS<sup>+</sup>00] SCHÄFER, A. ; KLAMT, A. ; SATTEL, D. ; LOHRENZ, J. C. W. ; ECKERT, F.: COSMO Implementation in TURBOMOLE: Extension of an efficient quantum chemical code towards liquid systems. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000), S. 2187–2193
- [SO96] SZABO, A. ; OSTLUND, N. S.: *Modern Quantum Chemistry*. Mineola, New York : Dover Publications, 1996
- [SPJV92] SERET, A. ; PIETTE, J. ; JAKOBS, A. ; DE VORST, A. V.: Singlet Oxygen Quantum Yield of Sulfur and Selenium Analogs of Psoralen. In: *Photochem. Photobiol.* 56 (1992), S. 409–412
- [SPL<sup>+</sup>05] SEEFELD, K. A. ; PLÜTZER, C. ; LÖWENICH, D. ; HÄBER, T. ; LINDER, R. ; KLEINERMANN, K. ; TATCHEN, J. ; MARIAN, C. M.: Tautomers and Electronic States of Jet-Cooled 2-Aminopurine Investigated by Double Resonance Spectroscopy and Theory. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005), S. 3021–3026
- [SR64] SHARP, T. E. ; ROSENSTOCK, H. M.: Franck-Condon Factors for Polyatomic Molecules. In: *J. Chem. Phys.* 41 (1964), S. 3453–?
- [SS02] STAHL, W. ; SIES, H. *Introduction: Reactive Oxygen Species*. URL: <http://www.uniklinik-duesseldorf.de/biochemie-und-molekularbiologieeins>. Institut für Biochemie und Molekularbiologie I, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. 2002
- [SSM87] SZYMANSKI, M. ; STEER, R. P. ; MACIEJEWSKI, A.: The Phosphorescence of 4H-Pyran-4-thione. In: *Chem. Phys. Lett.* 135 (1987), S. 243–248
- [ST79] SONG, P.-S. ; TAPLEY, JR., K. J.: Photochemistry and Photobiology of Psoralens. In: *Photochem. Photobiol.* 29 (1979), S. 1177–1197

- [Str89] STRUVE, W. S.: *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. New York : John Wiley & Sons, 1989
- [SWW78] SEGAL, G. A. ; WETMORE, R. W. ; WOLF, K.: Efficient Methods for Configuration Interaction Calculations. In: *Chem. Phys.* 30 (1978), S. 269–297
- [TAH<sup>+</sup>99] TOZER, D. J. ; AMOS, R. D. ; HANDY, N. C. ; ROOS, B. O. ; SERRANO-ANDRES, L.: Does Density Functional Theory Contribute to the Understanding of Excited States of Unsaturated Organic Compounds? In: *Mol. Phys.* 97 (1999), S. 859–868
- [Tat99] TATCHEN, J.: *Anwendung von Mean-Field-Operatoren zur Beschreibung von Spin-Bahn-Effekten in organischen Molekülen*. Bonn, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Diplomarbeit, 1999. – Download unter <http://www.theochem.uni-duesseldorf.de>
- [TKM<sup>+</sup>03] TATCHEN, J. ; KLEINSCHMIDT, M. ; MARIAN, C. M. ; PARAC, M. ; GRIMME, S.: Quantum Chemical Investigation of Spin-Forbidden Transitions in Dithiosuccinimide. In: *Z. Phys. Chem.* 217 (2003), S. 205–230
- [TKM04] TATCHEN, J. ; KLEINSCHMIDT, M. ; MARIAN, C. M.: Electronic Excitation Spectra and Singlet-Triplet Coupling in Psoralen and Its Sulfur and Selenium Analogs. In: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 167 (2004), S. 201–212
- [TM83] TAHERIAN, M. R. ; MAKI, A. H.: The Phosphorescent State of  $\gamma$ -Thiopyrones: Optically-Resolved Zero-Field Splittings. In: *Chem. Phys. Lett.* 96 (1983), S. 541–546
- [TM99] TATCHEN, J. ; MARIAN, C. M.: In: *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999), S. 351–357
- [TM05] TATCHEN, J. ; MARIAN, C. M.: Vibronic Absorption and Emission Spectra of Psoralen: A Quantum Chemical Investigation. (2005). – submitted
- [TP01] TONIOLO, A. ; PERSICO, M.: A Theoretical Study of Spectroscopy and Pre-dissociation Dynamics in Nitrosoalkanes. In: *J. Chem. Phys.* 115 (2001), S. 1817–1827
- [TPS83] TEICHTEIL, C. H. ; PELISSIER, M. ; SPIEGELMANN, F.: Ab Initio Molecular Calculations Including Spin-Orbit-Coupling: 1. Methods and Atomic Tests. In: *Chem. Phys.* 81 (1983), S. 273–282
- [TRV<sup>+</sup>03] TUNELL, I. ; RINKEVICIUS, Z. ; VAHTRAS, O. ; SALEK, P. ; HELGAKER, T. ; ÅGREN, H.: Density Functional Theory of Nonlinear Triplet Response Properties with Applications to Phosphorescence. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), S. 11024–11034
- [Tua94] TUAN, San F. ; SAKURAI, J. J. (Hrsg.): *Modern Quantum Mechanics*. Revised Edition. Reading, Massachusetts : Addison-Wesley Publishing Company, 1994
- [Tur91] TURRO, N. J.: *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, Sausalito, CA, 1991

- [TWMG01] TATCHEN, J. ; WALETZKE, M. ; MARIAN, C. M. ; GRIMME, S.: The Photophysics of Pyranthione: A Theoretical Investigation Focussing on Spin-Forbidden Transitions. In: *Chem. Phys.* 264 (2001), S. 245–254
- [VAF93] VAHTRAS, O. ; ALMLÖF, J. ; FEYEREISEN, M. W.: Integral approximations for LCAO-SCF calculations. In: *Chem. Phys. Lett.* 213 (1993), S. 514–518
- [VÅJ<sup>+</sup>92a] VAHTRAS, O. ; ÅGREN, H. ; JØRGENSEN, P. ; JENSEN, H. J. A. ; HELGAKER, T. ; OLSEN, J.: Multiconfigurational Quadratic Response Functions for Singlet and Triplet Perturbations: The Phosphorescence Lifetime of Formaldehyde. In: *J. Chem. Phys.* 97 (1992), S. 9178–9187
- [VÅJ<sup>+</sup>92b] VAHTRAS, O. ; ÅGREN, H. ; JØRGENSEN, P. ; JENSEN, H. J. A. ; HELGAKER, T. ; OLSEN, J.: Spin-Orbit Coupling Constants in a Multiconfigurational Linear Response Approach. In: *J. Chem. Phys.* 96 (1992), S. 2118–2126
- [VMÅ97] VAHTRAS, O. ; MINAEV, B. ; ÅGREN, H.: Ab Initio Calculations of Electronic *g*-Factors by Means of Multiconfiguration Response Theory. In: *Chem. Phys. Lett.* 281 (1997), S. 186–192
- [VMTF00] VALLET, V. ; MARON, L. ; TEICHTHEL, C. ; FLAMENT, J. P.: A Two-Step Uncontracted Determinantal Effective Hamiltonian-Based SO-CI Method. In: *J. Chem. Phys.* 113 (2000), S. 1391–1402
- [VPM<sup>+</sup>97] VEDALDI, P. ; PIAZZA, G. ; MORO, S. ; CAFFIERI, S. ; MIOLO, G. ; ALOISI, G. G. ; ELISEI, F. ; DALL'AQUA, F.: 1-Thiopsoralen, a new Photobiologically Active Heteropsoralen. Photophysical, Photochemical and Computer Aided Studies. In: *Il Farmaco* 52 (1997), S. 645–652
- [Wal01] WALETZKE, M.: *Implementation und Anwendung von Multireferenz-DFT und -ab initio Methoden für große Moleküle*. Bonn, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Diss., 2001
- [WC04] WORTH, G. A. ; CEDERBAUM, L. S.: Beyond Born-Oppenheimer: Molecular Dynamics Through a Conical Intersection. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 55 (2004), S. 127–158
- [WDC55] WILSON, JR., E. B. ; DECIUS, J. C. ; CROSS, P. C.: *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. New York : McGraw-Hill Book Company, 1955
- [Wea86] WEAST, R. C. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 66. Boca Raton, Florida : CRC Press, Inc., 1985-1986
- [WHPA98] WEIGEND, F. ; HÄSER, M. ; PATZELT, H. ; AHLRICHS, R.: RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency. In: *Chem. Phys. Lett.* 294 (1998), S. 143–152
- [Wig59] WIGNER, E. P.: *Group Theory and Its Application to Quantum Mechanics of Atomic Spectra*. New York : Academic Press, 1959
- [WJ97] WOOD, P. D. ; JOHNSTON, L. J.: Generation and Characterization of Psoralen Radical Cations. In: *Photochem. Photobiol.* 66 (1997), S. 642–648

- 
- [WMCJ00] WOOD, P. D. ; MNYUSIWALLA, A. ; CHEN, L. ; JOHNSTON, L. J.: Reaction of Psoralen Radical Cations with Biological Substrates. In: *Photochem. Photobiol.* 72 (2000), S. 155–162
- [WS75] WETMORE, R. W. ; SEGAL, G. A.: Efficient Generation of Configuration Interaction Matrix-Elements. In: *Chem. Phys. Lett.* 36 (1975), S. 478–483
- [Yar86] YARKONY, D. R.: On the Use of the Breit-Pauli Approximation for Evaluating Line Strengths for Spin-Forbidden Transitions. 2. The Symbolic Matrix Element Method. In: *J. Chem. Phys.* 84 (1986), S. 2075–2078
- [Yar95] YARKONY, D. R. (Hrsg.): *Modern Electronic Structure Theory (Part I, II)*. Singapore : World Scientific Publishing, 1995 (Advanced Series in Physical Chemistry - Vol. 2)
- [Zha99] ZHANG, J. Z. H.: *Theory and Applications of Quantum Molecular Dynamics*. Singapore : World Scientific Publishing, 1999
- [ZK89] ZANDER, M. ; KIRSCH, G.: On the Phosphorescence of Benzologues of Furan, Thiophene, Selenophene, and Tellurophene. In: *Z. Naturforsch.* 44a (1989), S. 205–209
- [Zwa01] ZWANZIG, R. (Hrsg.): *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Oxford, New York : Oxford University Press, 2001



# Danksagung

Der erste Dank gebührt meiner Doktormutter Frau Prof. Dr. Christel M. Marian: Ohne ihre kontinuierliche Unterstützung und ihr Vertrauen hätte diese Arbeit sicherlich nicht entstehen können. Sie gab den Anstoß, dieses wissenschaftlich spannende und vielseitige Thema anzugehen. Viel verdanke ich den Diskussionen mit ihr, in denen Sie mit ihrer Erfahrung und ihrem Sinn für das Mögliche den richtigen Weg aufzeigte.

Sehr viel habe ich auch Mr. SPOCK, alias Martin Kleinschmidt, zu verdanken: Mit ihm habe ich während der gesamten Promotionszeit nicht nur sehr produktiv zusammengearbeitet. Er hat mir daneben mit seinem unerschöpflichen Wissen in Sachen Linux und Programmieren stets sehr geholfen. Danke!

Undurchführbar wäre diese Arbeit gewesen, wenn nicht einige befreundete Kollegen uneigennützig und großzügig ihre Programme und ihr Know-how zur Verfügung gestellt hätten: Prof. Dr. Stefan Grimme (Münster) und Dr. Mirko Walektske haben ihr Programmpaket MRCI zur Verfügung gestellt. Herzlich danken möchte ich Stefan Grimme aber auch für die enge Zusammenarbeit, die durch angeregte Diskussionen und zwei gemeinsame Veröffentlichungen gekennzeichnet ist. Hier hat auch Maja Parac mit einigen TDDFT-Optimierungen mitgewirkt. Gern denke ich auch an den teilweise exzessiven Email-Austausch zwischen Münster und Düsseldorf, über den mir Stefan Grimme bei konkreten Problemen mit Rat und Tat zur Seite stand. Das für die Bandenverarbeitung der vibronischen Spektren von Psoralen benutzte Programm PLOTTER verdanke ich Marc Dierksen (ebenfalls Münster). Dr. Bernd Schimmelpfennig (Karlsruhe) steuerte das Spin-Bahn-Integral-Programm AMFI bei. Obgleich der Anwender des AMFI, das in den Tiefen des SOMF verborgen ist, kaum gesichtet wird, kann dessen Wichtigkeit gar nicht genug betont werden. - Die Entwickler von quantenchemischen Integralprogrammen werden leider selten gebührend gewürdigt. Ohne Dr. Robert Berger (Frankfurt) wäre mir der Einstieg in das Gebiet der Franck-Condon-Faktoren sicherlich sehr viel schwerer gefallen. Von ihm stammt für diese Arbeit wesentliches Know-how über die Implementierung der Doktorov-Methode, welches er mir in Form seines Programms HOTFCHT weitergab.

Bei der Arbeit am Pyranthion ergab sich auch ein freundlicher Austausch mit dem experimentellen Spektroskopiker Dr. Albert A. Ruth (Cork, Irland), wofür hier gedankt sei.

Neben den rein wissenschaftlichen Faktoren, trugen zum Gelingen dieser Arbeit jedoch eine Reihe weiterer positiv wirkender Kräfte und guter Geister bei:

Besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), die die gemeinsame Projektarbeit von Martin Kleinschmidt und mir am SPOCK-Programmpaket durch finanzielle Förderung ermöglichte.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern des Instituts für Theoretische Chemie und Computerchemie der Heinrich-Heine-Universität, die mir mit tatkräftiger Hilfe oder mit aufmunternden Worten beigestanden haben: Besonderer Dank gilt hier Natalie Gilka (Korrekturlesen, langfristiges Büroteilen, Blumentöpfe und Hilfen in Form von Perl-

## *Danksagung*

---

Skripten), Susanne Salzmann (Korrekturlesen und Tee), Karin Schuck (doch!), Klaus Eifert (Computer) und Dr. Timo Fleig (trotz Schalke).

Meinen Freunden und meiner Familie, die ich in letzter Zeit sträflichst vernachlässigt habe, will ich an dieser Stelle für ihre Treue und ihr Verständnis danken und gleichzeitig für die nahe Zukunft Besserung geloben.





Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 31.05.2006

(Jörg Tatchen)



