
Erzeugung adiabatischer Franck-Condon-Spektren unter Verwendung interner Koordinaten

Calculation of Adiabatic Franck-Condon-Spectra using Internal Coordinates

Masterarbeit

von

Tobias Böhmer

durchgeführt am

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Düsseldorf, Mai 2021

Erstgutachterin: Prof. Dr. Christel M. Marian
Zweitgutachter: Prof. Dr. Michael Schmitt

» What did physicists find to be interested in? «
The answer is, of course, that they worried about a lot of things that are nowadays
taught to and learned by beginning graduate students with such glibness that it is
hard to realize there ever was a time things were not known.

Edward Uhler Condon, 1947

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Textpassagen, die wörtlich oder dem Sinn nach auf Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Alle Abbildungen wurden eigenhändig erstellt und an den entsprechenden Stellen mit einer Referenz versehen, sofern diese maßgeblich auf einer Vorlage basieren.

Die Arbeit wurde in dieser oder vergleichbarer Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Tobias Böhmer

Ort, Datum

Danksagung

Zuallererst gilt mein Dank Frau Prof. Dr. Christel M. Marian. Sie haben mir das Vertrauen entgegen gebracht in einen so interessanten Themenbereich einzusteigen, wohl wissend, dass dieser weit außerhalb meiner Komfortzone liegt. „Man wächst an seinen Herausforderungen“ haben Sie mir gesagt, als ich meine Bedenken geäußert habe. Ich denke, ich bin ein gutes Stück gewachsen.

Bei Herrn Prof. Dr. Michael Schmitt möchte ich mich für die Übernahme der Zweitkorrektur herzlich bedanken.

Seit der ersten Version dieser Danksagung ist viel Zeit vergangen. Vielmehr werde ich mit der alten Version der Unterstützung meiner Kollegen nicht gerecht. Mein Dank gilt dir, Fabian Dinkelbach. Ohne deine Expertise in Sachen Programmierung und die Herangehensweise an ein Chaos mathematischer Gleichungen wäre es ungleich schwieriger gewesen, das Thema zu verstehen. Auch wenn deine eigenen Projekte dir viel abverlangten, hattest du zu jeder unmenschlichen Stunde noch Kapazitäten für meine Probleme. Im selben Atemzug will ich dir danken, Jeremy Kaminski, für die zahlreichen Stunden, die du aufgebracht hast, um mir zuzuhören und mich aufzumuntern, wenn es mal wieder aussichtslos erschien.

Trotz einer langen Zeit, die ich im Homeoffice verbracht habe, möchte ich mich auch beim Arbeitskreis für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Es freut mich mit Kollegen zusammen arbeiten zu dürfen, die ihren Interessen genauso leidenschaftlich nachgehen wie ich.

Insbesondere danke ich dabei Simon Metz, Hannah Jeuken sowie Dennis Dombrowski. Ihr hattet stets ein offenes Ohr für all meine Probleme. Danke Jasper Guhl! Ohne dich wäre es nicht annähernd so kurzweilig geworden.

Zuletzt möchte ich mich auch bei meiner Familie für die unermüdliche Unterstützung und Motivation bedanken. Die besten Ideen kommen einem stets bei der Gartenarbeit und beim Zupfen des Unkrauts.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurde herausgearbeitet auf welchen Prinzipien die Erzeugung von adiabatischen Anregungsspektren im kartesischen Koordinatensystem beruht und wie grundlegende Gleichungen in das interne Koordinatensystem überführt werden können. Grund dafür ist, dass für flexible Systeme, die starken geometrischen Veränderungen im Rahmen einer elektronischen Anregung unterliegen, nur exzessiv verbreiterte, strukturelose Spektren erzeugt werden können. Die präsentierte Koordinatentransformation wurde in den bestehenden Quellcode des VIBES-Programms implementiert. Die Ergebnisse wurde anhand einer Reihe verschiedener Testsysteme unterschiedlicher Komplexität überprüft. Dabei lag der Fokus auf den generierten adiabatischen Anregungsspektren, den Duschinsky-Matrizen und den dazugehörigen Verschiebungs-Vektoren.

Abstract

In this thesis it was worked out on which basic principles the calculation of adiabatic excitation spectra using cartesian coordinates is based on and how fundamental equations can be transformed into the internal coordinate system. Due to excessiv broadened spectra of flexible structures that undergo a strong distortion during an electronic excitation a transformation into the internal coordinate system has been shown to be necessary. The transformation between the coordinate systems was implemented into the existing sourcecode of the VIBES-programme and the results were verified with a number of different testmolecules of varying complexity. The focus was on the generated adiabatic absorption spectra, the Duschinsky matrices and the associated displacement vectors.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	XIV
Tabellenverzeichnis	XVI
Abkürzungsverzeichnis	XVII
1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund	3
2.1 Schwingungsspektroskopie	3
2.1.1 Franck-Condon-Prinzip	4
2.1.2 Franck-Condon Faktoren	5
2.2 Wahl des Koordinatensystems	8
2.2.1 Kartesische Koordinaten	8
2.2.2 Interne Koordinaten	9
2.2.3 Vergleich von kartesischen und internen Koordinaten	10
3 Das Programm Vibes	11
3.1 Grundlegende Funktionsweise	11
3.1.1 Eingabeparameter	13
3.1.2 Input-Schnittstellen	14
3.1.3 Eckart-Transformation	16
3.1.4 Duschinsky-Transformation	17
3.2 Programmerweiterung auf interne Koordinaten	18
3.3 Konstruktion interner Koordinaten	19
3.3.1 Identifikation redundanter interner Koordinaten	21
3.3.2 Auswahl nichtredundanter interner Koordinaten	23
3.3.3 Konstruktion der s-Vektoren	25
3.3.4 Konstruktion der Wilson B-Matrix	29
3.3.5 Konstruktion der Wilson G-Matrix	29
3.3.6 Konstruktion der B', G'- und B''-Matrix	30
3.4 Normalmoden in internen Koordinaten	33
3.5 Duschinsky-Transformation in internen Koordinaten	34
3.6 Implementierung	36
3.6.1 Die neue Subroutine	36
3.6.2 Der neue Eingabeparameter	36
3.6.3 Der neue Output	36
4 Technische Details zu den Rechnungen	37
4.1 Geometrieoptimierungen	37
4.2 DFT/MRCI	37
4.3 TheoDORE	38
4.4 VIBES	38
4.5 Sonstige verwendete Programme	38
5 Ergebnisse	39
5.1 Untersuchung von Imidazol	39
5.1.1 Der elektronische Grundzustand S_0 von Imidazol	39
5.1.2 Die elektronisch angeregten Zustände von Imidazol	39

5.1.3	Adiabatisches Anregungsspektrum von Imidazol	42
5.1.4	Duschinsky-Matrizen von Imidazol	44
5.1.5	Verschiebungs-Vektoren von Imidazol	45
5.2	Untersuchung von (1S)-Dehydro-epicamphor (EPIC)	46
5.2.1	Der elektronische Grundzustand S_0 von EPIC	46
5.2.2	Die elektronisch angeregten Zustände von EPIC	46
5.2.3	Adiabatisches Anregungsspektrum von EPIC	48
5.2.4	Duschinsky-Matrizen von EPIC	50
5.3	Untersuchung von 4-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (4,4'-CB)	51
5.3.1	Der elektronische Grundzustand S_0 von 4,4'-CB	51
5.3.2	Die elektronisch angeregten Zustände von 4,4'-CB	51
5.3.3	Adiabatisches Anregungsspektrum von 4,4'-CB	54
5.3.4	Duschinsky-Matrizen von 4,4'-CB	55
6	Zusammenfassung und Ausblick	56
	Literatur	59
7	Anhang	i
7.1	SNSD-Basissatz	i
7.2	Vollständige Liste der Eingabeparameter	ii
7.3	Matrizelemente der Wilson G-Matrix	vi
7.4	Geometrien der untersuchten Moleküle	x
7.4.1	Geometrien von Imidazol	x
7.4.2	Geometrien von EPIC	xi
7.4.3	Geometrien von 4,4'-CB	xiii
7.5	Orbitale und Differenzdichten der untersuchten Moleküle	xv
7.5.1	Orbitale und Differenzdichten von Imidazol im S_0	xv
7.5.2	Orbitale und Differenzdichten von Imidazol im S_2 SD	xvi
7.5.3	Orbitale und Differenzdichten von Imidazol im S_2 WD	xvii
7.5.4	Orbitale und Differenzdichten von EPIC im S_0	xviii
7.5.5	Orbitale und Differenzdichten von EPIC im S_1	xix
7.5.6	Orbitale und Differenzdichten von 4,4'-CB im S_0	xx
7.5.7	Orbitale und Differenzdichten von 4,4'-CB im S_1	xxi

Abbildungsverzeichnis

1	Strukturen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden	2
2	Stark vereinfachtes Schema von Übergängen in der Schwingungsspektroskopie	3
3	Wahrscheinlichster vibronischer Übergang am Beispiel anharmonischer Potenzialflächen zweier elektronischer Zustände	6
4	Prinzip der Gaußverbreiterung zur Simulation experimenteller Umgebungseffekte	7
5	Prinzip der Generierung eines Spektrums aus der Fourier-Transformation der Korrelationsfunktion	7
6	Auswahl einfacher Koordinatensysteme	8
7	Kartesische Koordinaten am Beispiel eines Wassermoleküls	9
8	Interne Koordinaten am Beispiel eines Wassermoleküls	9
9	Ablaufschema einer VIBES-Rechnung in kartesischen Koordinaten . . .	11
10	Prinzip der Eckart-Transformation	16
11	Ablaufschema einer VIBES-Rechnung in internen Koordinaten	18
12	Konstruktion von Bindungen aus zwei Atomen	21
13	Konstruktion von Bindungswinkeln aus zwei Bindungen	22
14	Konstruktion von Diederwinkeln aus zwei Bindungswinkeln	22
15	Schematische Darstellung notwendiger und redundanter interner Koordinaten am Beispiel von Imidazol	23
16	Schematische Darstellung der Singulärwertzerlegung	24
17	Konstruktion der s-Vektoren für Bindungen	25
18	Konstruktion der s-Vektoren für Bindungswinkel	25
19	Konstruktion der s-Vektoren für normale Diederwinkel	26
20	Konstruktion der s-Vektoren für unechte Diederwinkel	27
21	Konstruktion der s-Vektoren für lineare Bindungswinkel	28
22	Schema zum Ersetzen von Diederwinkeln mit linearen Bestandteilen. . .	29
23	Schematischer Aufbau der Wilson B-Matrix	29
24	Berechnung der Wilson G-Matrix	30
25	Berechnung der Wilson B'-Matrix	31
26	Berechnung der Wilson G'-Matrix	31
27	Berechnung der Wilson B''-Matrix	32
28	Normalmoden von Wasser	33
29	Optimierte Geometrie von Imidazol im elektronischen Grundzustand . .	39
30	Energetisch niedrige Singulett-Zustände für Imidazol in Wasser	41
31	Elektronisch angeregte Zustände von Imidazol mit $\pi\pi^*$ -Charakter	42
32	Adiabatische Anregungsspektren von Imidazol in kartesischen und internen Koordinaten	43
33	Duschinsky-Matrizen von Imidazol in kartesischen und internen Koordinaten	44
34	Schematische Darstellung des Verschiebungs-Vektors den elektronischen Übergang $S_0 \rightarrow S_2$ für Imidazol in kartesischen und internen Koordinaten	45
35	Optimierte Geometrie von EPIC im elektronischen Grundzustand	46
36	Energetisch niedrige Singulett-Zustände für EPIC im Vakuum	47
37	Geometrie des ersten elektronisch angeregten Zustandes von EPIC im Vakuum	48

38	Adiabatische Anregungsspektren von EPIC in kartesischen und internen Koordinaten	49
39	Duschinsky-Matrizen von EPIC in kartesischen und internen Koordinaten	50
40	Optimierte Geometrie von 4-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (4,4'-CB) im elektronischen Grundzustand	51
41	Geometrie des ersten elektronisch angeregten Singulett-Zustandes sowie die entsprechenden Differenzdichten	52
42	Übersicht über die Charaktere der ersten angeregten Singulett-Zustände von 4-Pentyl-4'-cyanobiphenyl	53
43	Geometrie des ersten elektronisch angeregten Zustandes von 4,4'-CB im Vakuum	53
44	Adiabatische Anregungsspektren von 4,4'-CB in kartesischen und internen Koordinaten	54
45	Duschinsky-Matrizen von 4,4'-CB in kartesischen und internen Koordinaten	55
46	Anschauliches Schema zur Entstehung der Blockmatrixstruktur der Wilson G-Matrix	vi
47	Nomenklatur der G-Matrixelemente	vi
48	Orbitale und Differenzdichten von Imidazol an der Grundzustandsgeometrie für die fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände und die beteiligten Orbitale.	xv
49	Orbitale und Differenzdichten von Imidazol an der S_2 -Geometrie mit einer starken Auslenkung für die fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände und die beteiligten Orbitale.	xvi
50	Orbitale und Differenzdichten von Imidazol an der S_2 -Geometrie mit einer schwachen Auslenkung für die fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände und die beteiligten Orbitale.	xvii
51	Orbitale und Differenzdichten von EPIC an der S_0 -Geometrie für die fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände und die beteiligten Orbitale.	xviii
52	Orbitale und Differenzdichten von EPIC an der S_1 -Geometrie für die fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände und die beteiligten Orbitale.	xix
53	Orbitale und Differenzdichten von 4,4'-CB an der S_0 -Geometrie für die fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände und die beteiligten Orbitale.	xx
54	Orbitale und Differenzdichten von 4,4'-CB an der S_1 -Geometrie für die fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände und die beteiligten Orbitale.	xxi

Tabellenverzeichnis

1	Zusammenfassung der Ergebnisse von der TD-DFT und DFT-MRCI Rechnung an der Grundzustandsgeometrie von Imidazol	40
2	Zusammenfassung der Ergebnisse von der TD-DFT und DFT-MRCI Rechnung an der Grundzustandsgeometrie von EPIC	47
3	Zusammenfassung der Ergebnisse von der TD-DFT und DFT-MRCI Rechnung an der Grundzustandsgeometrie von 4,4'-CB	52

Abkürzungsverzeichnis

CT	C harge T ransfer
DFT/MRCI	D ensity F unctional T heory / M ulti R eference C onfiguration I nteraction
DIC	D elocalized I nternal C oordinates
EtOH	E thanol
FCF	F ranck- C ondon F aktoren
FWHM	F ull W idth at H alf M aximum
HOMO	H ighest O ccupied M olecular O rbital
HT	H erzberg- T eller
IR	I nfrarot
LUMO	L owest U noccupied M olecular O rbital
NIR	N ahes I nfrarot
PCM	P olarizable C ontinuum M odel
PIC	P rimitive I nternal C oordinates
SD	S trong D istort
SOME	S pin O rbital M atrix E lement
SVD	S ingular V alue D ecomposition
TD-DFT	T ime D ependent D ensity F unctional T heory
UV	U ltra V iolett
WD	W eak D istort
WIC	W eighted I nternal C oordinates

1 Einleitung

Die Molekülspektroskopie ist eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung von chemischen Systemen hinsichtlich ihrer elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften. Allen molekülspektroskopischen Verfahren gemein ist dabei die Analyse der Wechselwirkungen zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung. Seit jeher beschäftigte die Analyse dieser Wechselwirkungen namenhafte Wissenschaftler wie Max Planck, Albert Einstein oder Louis de Broglie. Ihren wissenschaftlichen Theorien verdanken wir heute ein umfassendes Verständnis komplexer Prozesse in der modernen Physik und Chemie. Spätestens seit der Entdeckung der infraroten Strahlung von Sir W. Herschel im Jahre 1800 und den Arbeiten von Sir C. V. Raman und J. W. S. Rayleigh bildet die Schwingungsspektroskopie ein unverzichtbares Werkzeug zur Untersuchung von Molekülen in der experimentellen Physik. Vielmehr führen heute die Erkenntnisse aus praktischen Experimenten und quantenchemischen Berechnungen zusammen zu einer umfangreichen Charakterisierung einer Vielzahl interessanter Verbindungen.

Die meisten theoretischen Modelle zur Simulation von adiabatischen Absorptionsspektren basieren auf harmonischen Näherungen, wobei die Normalmoden der entsprechenden elektronischen Zustände in Form von kartesischen Koordinaten formuliert werden. Diese Methode ist für rigide Systeme, deren elektronische Zustände sich hinsichtlich ihrer Geometrien kaum unterscheiden, sehr gut geeignet. Für flexible Systeme, bei denen elektronische Anregungen mit starken Deformationen einhergehen, können mit diesen Näherungen nur grobe und ungenaue Ergebnisse erzielt werden.

Neben der Verwendung von Methoden mit anharmonischen Modellen basierend auf störungstheoretischen oder variationellen Ansätzen, welche aufgrund des schnell ansteigenden Rechenaufwandes für große Systeme ungeeignet sind, verspricht die Verwendung von internen Koordinaten innerhalb der harmonischen Näherungen eine einfache und effiziente Lösung des Problems.

Bereits im Vorfeld konnte Reimers [1] zeigen, dass bestehende Prozesse zur Berechnung von Spektren weitestgehend erhalten werden können und lediglich um eine entsprechende Transformation zwischen den verschiedenen Koordinatensystemen erweitert werden müssen. Die Wahl interner Koordinaten hat vor allem einen Einfluss auf die Form der zugrundeliegenden Normalmoden und die darauf basierende Duschinsky-Transformation, während der Rest des Verfahrens unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems identisch ist.

Diese Arbeit soll eine Übersicht über die bestehende Methode zur Berechnung adiabatischer Anregungsspektren unter Verwendung von kartesischen Koordinaten geben. Zudem soll geklärt werden, an welcher Stelle der Methode der Wechsel zu internen Koordinaten erforderlich ist, um auch zuverlässige Ergebnisse für flexible Systeme zu erhalten. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der Konstruktion interner Koordinaten, sowie die Beschreibung dieser Koordinaten nach Wilson, Decius und Cross. [2]

Die entsprechende Koordinatentransformation wird in der objektorientierten Programmiersprache Fortran programmiert und in den bestehenden Quellcode des VIBES-Programmes implementiert. Im Zuge dessen sollen grundlegende Prozesse des Programmes erklärt und basierend auf der Arbeit von Jörg Tatchen aus dem Jahre 2006 [3] auf

den aktuellen Stand gesetzt werden. Das umfasst sowohl die Grundlagen der Arbeiten von Mihajlo Etinski [4–6] als auch die Ergebnisse aus dieser Arbeit.

Eine Überprüfung der Implementierung soll anhand einer Reihe verschiedener Systeme durchgeführt werden. Abbildung 1 zeigt drei Strukturen verschiedener Komplexität zur Verifizierung der Koordinatentransformation. Diese Strukturen wurden bereits von Baiardi et al. [7] umfassend charakterisiert und für eine vergleichbare Untersuchung adiabatischer und vertikaler Franck-Condon-Spektren verwendet.

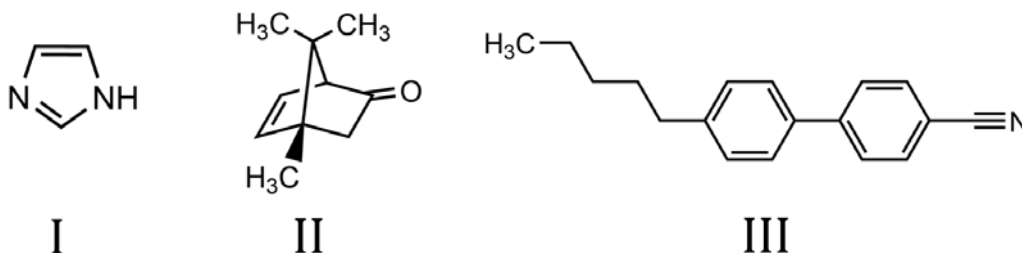


Abbildung 1: Strukturen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Imidazol (I), (1S)-Dehydro-epicamphor (II) und 4-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (III).

Ergebnisse von Geometrieoptimierungen auf Basis der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) sowie die Kombination von Dichtefunktionaltheorie und Multi-konfigurationswechselwirkungen (DFT/MRCI) an den optimierten Geometrien dienen einer detaillierten Charakterisierung der elektronischen Zustände, die zur Berechnung der adiabatischen Spektren verwendet werden.

Ein Vergleich beider Methoden soll indes anhand der Ergebnisse der Duschinsky-Transformation und den adiabatischen Anregungsspektren unter Verwendung von kartesischen und internen Koordinaten erfolgen.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie ist ein analytisches Verfahren, bei dem strukturelle Eigenschaften aus der Anregung von Schwingungsniveaus abgeleitet werden können. Dabei muss in den klassischen Übergang zwischen Schwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand und einen vibronischen Übergang unterschieden werden. Ersterer tritt auf, wenn Moleküle langwelliger elektromagnetischer Strahlung (**I**nfrarot (IR), **N**ahes **I**nfrarot (NIR)) ausgesetzt sind und ein Photon mit einer Energie entsprechend der Schwingungsenergie ($E_{ph} = h\nu$) absorbieren. Die verschiedenen Schwingungszustände eines Moleküls können über eine Vielzahl analytischer Methoden wie die IR- oder Raman-Spektroskopie untersucht werden. [8]

Ein vibronischer Übergang hingegen bezeichnet die simultane Anregung eines Moleküls in einen elektronisch angeregten Zustand und den Übergang zwischen verschiedenen Schwingungsniveaus. Die gleichzeitige Anregung eines elektronisch angeregten Zustandes und eines Schwingungszustandes erfordert mehr Energie im Vergleich zur alleinigen Anregung einer Schwingung, sodass dafür Licht im sichtbaren oder UV-Bereich (**U**ltra **V**iolett) zum Einsatz kommt.

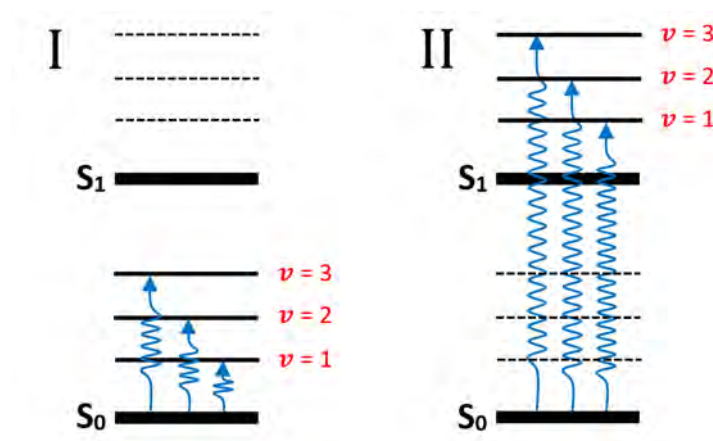


Abbildung 2: Stark vereinfachtes Schema zur Unterscheidung der verschiedenen Arten von Übergängen in der Schwingungsspektroskopie unter Annahme der harmonischen Näherung. Übergänge zwischen Schwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand (I) und vibronische Übergänge (II).

Das größte Anwendungsgebiet von schwingungsspektroskopischen Methoden ist die Strukturaufklärung. Charakteristische Banden in Schwingungsspektren lassen sich auf bestimmte Struktur motive zurückführen, sodass von der Untersuchung bekannter und gut charakterisierter Systeme ausgehend auf unbekannte Strukturen geschlossen werden kann. Dabei lassen sich diese Prinzipien neben organischen Molekülen auch auf (metallorganische) Komplexe [9] oder Sequenzen von Proteinen [10] beziehen, sodass sie in allen Bereichen der Chemie eine Anwendung finden.

In der Praxis eignen sich vibronische Spektren insbesondere zur Bestimmung von Eigenschaften angeregter Zustände von instabilen Spezies wie das Hydroxyl-Radikal ($\text{OH}\cdot$) oder das Cyano-Radikal ($\text{CN}\cdot$). [11]

Theoretische Methoden zur Simulation von vibronischen Spektren basieren maßgeblich auf dem Franck-Condon-Prinzip. Dabei handelt es sich um eine Gesetzmäßigkeit, mit der die Intensitäten verschiedener Übergänge zwischen elektronischen und Schwingungsniveaus vorhergesagt werden können.

2.1.1 Franck-Condon-Prinzip

Das Franck-Condon-Prinzip ist ein grundlegendes quantenmechanisches Prinzip, welches James Franck zusammen mit seinem Schüler Edward Uhler Condon in den 1920er Jahren etablierte. Sie bemühten sich um einen Erklärungsversuch des Dissoziationsverhaltens von Iod bei Bestrahlung mit ultravioletem Licht. [12, 13] Sie erarbeiteten gemeinsam die folgenden Zusammenhänge.

Im Zuge einer elektronischen Anregung eines Moleküls kommt es zu einer instantanen Umorientierung der Elektronen im System und einer verzögerten Geometrierelaxation des Kerngerüsts. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da elektronische Anregungen innerhalb von $1 \cdot 10^{-15}$ s stattfinden, typische Schwingungsperioden jedoch im Bereich von $1 \cdot 10^{-13}$ s liegen. [14] Dieser Unterschied in den Bewegungsgeschwindigkeiten ermöglicht es die im Folgenden gezeigten Terme, welche abhängig von den Elektronen- und Kernkoordinaten sind, getrennt voneinander zu betrachten. Für die meisten Systeme ist dieser Separationsansatz eine hinreichend gute Näherung.

Born und Oppenheimer zeigten bereits, dass diese Näherung zur Beschreibung von komplexen Mehrteilchen-Systemen gültig ist [15]. So kann die Gesamtenergie $E(e, n)$ näherungsweise als Summe des elektronischen Anteils und des Schwingungsanteils geschrieben werden:

$$E(e, n) \approx E_e + E_n \quad (1)$$

$E(e, n)$ = Gesamtenergie des Systems
 E = Energie des elektronischen Anteils (e) / Schwingungsanteils (n)

Die Wellenfunktion, die zur Beschreibung des Systems nötig ist, kann als Produkt der Form

$$\Psi_{en}(x, r) \approx \Psi_e(x) \cdot \Psi_n(r) \quad (2)$$

$\Psi_{en}(x, r)$ = Gesamtwellenfunktion
 $\Psi_e(x)$ = elektronische Wellenfunktion abhängig von den Elektronenkoordinaten
 $\Psi_n(r)$ = Kernwellenfunktion abhängig von den Kernkoordinaten

dargestellt werden.

Basierend auf der Born-Oppenheimer Näherung postulierten Franck und Condon, dass die Intensität einer elektronischen Anregung in der Quantenmechanik eindeutig über die Gesamtwellenfunktion eines Systems definiert wird und dabei die folgenden Zusammenhänge gelten. Allgemein wird die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zwischen zwei Zuständen Ψ' und Ψ mithilfe des Übergangsdipolmoment-Vektors quantifiziert. Für optisch erlaubte Übergänge kann die folgende Gleichung formuliert werden. [16]

$$P = \frac{16}{3} \frac{\pi^3}{\epsilon_0 h \lambda^3} \left| \int_0^\infty \Psi' \vec{\mu} \Psi d\tau \right|^2 \quad (3)$$

- P = Übergangswahrscheinlichkeit
- ϵ_0 = Extinktionskoeffizient
- h = Planck'sches Wirkungsquantum
- λ = Absorptions- oder Emissionswellenlänge
- $\vec{\mu}$ = Übergangsdipolmoment-Vektor

Sie beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen expliziten Schwingungsniveaus zweier elektronischer Zustände, welche abgesehen vom Vorfaktor maßgeblich von dem Betragsquadrat des letzten Terms beeinflusst wird. Im Zuge der Veranschaulichung des Separationsansatzes soll der Ausdruck auf diesen Term reduziert und der Übersichtlichkeit halber in der Dirac-Notation geschrieben werden.

$$P \equiv \left| \langle \Psi' | \vec{\mu} | \Psi \rangle \right|^2 \quad (4)$$

Dieser Ausdruck kann auf Basis der Separation von elektronischen und kernabhängigen Bestandteilen der Gesamtwellenfunktion in zwei Terme aufgespalten werden:

$$\langle \Psi' | \vec{\mu} | \Psi \rangle = \langle \Psi'_e \Psi'_n | \vec{\mu} | \Psi_e \Psi_n \rangle \quad (5)$$

$$= \langle \Psi'_e \Psi'_n | \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_n | \Psi_e \Psi_n \rangle \quad (6)$$

$$= \langle \Psi'_e \Psi'_n | \vec{\mu}_e | \Psi_e \Psi_n \rangle + \langle \Psi'_e \Psi'_n | \vec{\mu}_n | \Psi_e \Psi_n \rangle \quad (7)$$

$$= \langle \Psi'_n | \Psi_n \rangle \langle \Psi'_e | \vec{\mu}_e | \Psi_e \rangle + \langle \Psi'_e | \Psi_e \rangle \langle \Psi'_n | \vec{\mu}_n | \Psi_n \rangle \quad (8)$$

Da der zweite Summand in Gleichung 8 aufgrund der Orthogonalitätsbedingung der aufgestellten Wellenfunktionen für ein System wegfällt, bestimmt allein der erste Summand die Höhe der Übergangswahrscheinlichkeit. Der erste Term wird als Überlappungsintegral und der zweite Term als Übergangsdipolmoment bezeichnet. Das Betragsquadrat des Überlappungsintegrals, welches aus einer entsprechenden Substitution der Terme in Gleichung 3 und 4 mit Gleichung 8 resultiert, bildet die im Rahmen dieses Prinzips definierten **Franck-Condon Faktoren** (FCF).

2.1.2 Franck-Condon Faktoren

Die Bestimmung der FCF ist essentiell zur Berechnung der Intensitäten aller möglichen vibronischen Übergänge. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie die Faktoren berechnet und die Intensitäten für verschiedene Übergänge abgeschätzt werden können.

Wie bereits erwähnt, bezeichnen die FCF das Betragsquadrat des Überlappungsintegrals der Kernwellenfunktionen der am Übergang beteiligten Schwingungszustände. Es kann geschrieben werden:

$$FCF = \left| \langle \Psi'_n | \Psi_n \rangle \right|^2 \quad (9)$$

Aus Gleichung 4 und 9 kann gezeigt werden, dass die Übergangswahrscheinlichkeit P allein auf der Basis der FCF abgeschätzt werden kann. Da die Intensität I eines optisch erlaubten Übergangs mit der Übergangswahrscheinlichkeit korreliert kann folgende Proportionalitätsbedingung aufgestellt werden:

$$I \sim |\langle \Psi'_n | \Psi_n \rangle|^2 \quad (10)$$

$$I \sim FCF \quad (11)$$

I = Intensität

Wenn die Intensität mit der Größe des Überlappungsintegrals steigt, werden Übergänge zwischen Schwingungszuständen erwartet, deren Kernwellenfunktion hinsichtlich ihrer Phase und Amplitude ähnlich sind. Abbildung 3 zeigt den wahrscheinlichsten Absorptions- und Emissionsprozess für ein beispielhaftes System. Im Gegensatz zu einem simplen harmonischen Potenzial werden die Potenzialkurven als Morse-Kurven gezeigt [17]. Diese bieten eine realistischere Beschreibung des Systems, indem sie ein Dissoziationslimit andeuten und Elektronenkorrelation durch einen steileren Anstieg des Potentials in der Kernregion berücksichtigen. Die Verwendung anharmonischer Potentiale resultiert in nicht-äquidistanten Schwingungsniveaus, deren energetischer Abstand mit steigender Energie bis hin zum Kontinuum immer kleiner wird. Dazu deutet eine Verschiebung der Minima und eine unterschiedliche Breite der Potentialflächen verschiedene Geometrien der beteiligten elektronischen Zustände an.

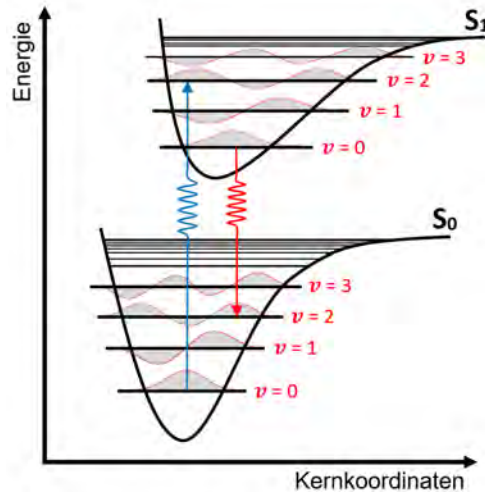


Abbildung 3: Schema zur Darstellung der wahrscheinlichsten vibronischen Übergänge zwischen zwei elektronischen Zuständen dargestellt über zweidimensionale anharmonische Potenzialflächen. Eigene Abbildung nach Referenz [16].

Der Übergang zwischen dem Schwingungsgrundzustand ($\nu = 0$) des S_0 und dem zweiten angeregten Schwingungszustand ($\nu = 2$) des S_1 ist in Blau markiert. Angesichts der angedeuteten Wellenfunktionen der beteiligten Schwingungszustände wird für diesen Zustand ein hohes Überlappungsintegral und damit eine hohe Intensität im Absorptionsspektrum erwartet. Analog wird für die Emission der Übergang zwischen dem Schwingungsgrundzustand ($\nu = 0$) des S_1 und dem zweiten angeregten Schwingungszustand ($\nu = 2$) des S_0 (in Rot markiert) am wahrscheinlichsten sein. Eine umfassende Betrachtung aller Schwingungszustände der beteiligten elektronischen Zustände erzeugt einen Datensatz an FCF.

Vibronische Spektren können aus diesen Daten als Linienspektren erstellt werden (siehe Abbildung 4 (I)). Um Effekte wie die Dopplerverschiebung und die statistische Ge-

schwindigkeitsverteilung in realen Experimenten zu berücksichtigen, werden die Linien der Übergänge mithilfe von Gaußfunktionen verbreitert (siehe Abbildung 4 (II)). Eine typische Verbreiterung liegt im Bereich von einigen wenigen 100 Wellenzahlen. Die Breite dieser Funktionen kann jedoch den im Experiment gegebenen Umgebungseffekten angepasst werden und sorgt für eine bestmögliche theoretische Simulation des Experiments.

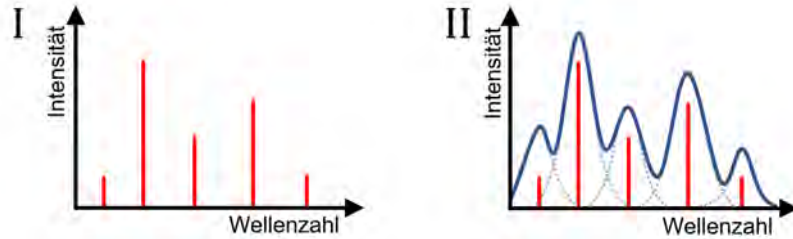


Abbildung 4: Prinzip der Gaußverbreiterung zur Simulation experimenteller Umgebungseffekte. Linienspektrum auf Basis der FCF (I) und gaußverbreitertes Spektrum zur Simulation des Experiments (II).

Alternativ kann eine zeitabhängige Korrelationsfunktion auf der Basis harmonischer Oszillator Eigenfunktionen aller beteiligten Moden und der Energiedifferenz zwischen den betrachteten Zuständen generiert werden. Diese Korrelationsfunktion in der Zeitdomäne kann mithilfe der Fourier-Transformation in ein Spektrum in der Frequenzdomäne überführt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Normalmoden in der Basis eines ausgewählten Referenzzustandes ausgedrückt werden. Details zur Generierung der Korrelationsfunktion finden sich in dieser Referenz. [6]

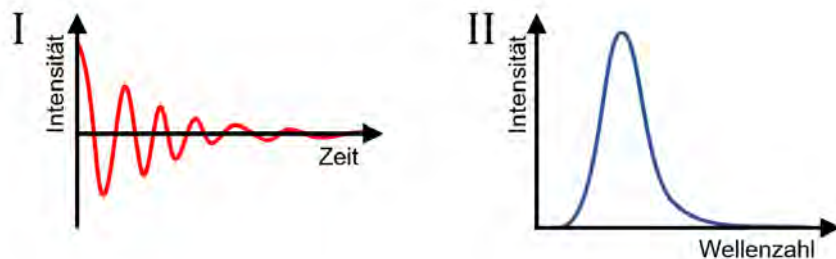


Abbildung 5: Schematische Darstellung wie aus der Korrelationsfunktion in der Zeitdomäne (I) das Spektrum in der Frequenzdomäne (II) mithilfe der Fouriertransformation erzeugt werden kann.

Maßgebliche Einflussfaktoren auf die Gestalt des Spektrums sind hier der Dämpfungsfaktor und das ausgewählte Zeitintervall der Korrelationsfunktion. Bei der Wahl der Eingabeparameter (siehe Abschnitt 3.1.1) ist daher Vorsicht geboten.

2.2 Wahl des Koordinatensystems

In vielen Bereichen der Wissenschaft ist die Wahl eines Koordinatensystems von großer Bedeutung. Koordinatensysteme stellen ein Hilfsmittel zur Angabe von Positionen verschiedener Punkte im Raum dar. In der Chemie sind Angaben von Koordinaten im Raum ein grundlegendes Werkzeug zur Beschreibung von Materie. Dabei definiert die Wahl des Koordinatensystems das Verständnis und die Sichtweise auf Strukturen und deren Aufbau.

Die nachfolgende Abbildung zeigt vier einfache Koordinatensysteme, die in der Chemie üblicherweise zur Beschreibung von Molekülen und in der theoretischen Chemie beispielsweise zur Darstellung von Orbitalen oder Elektronendichten verwendet werden.

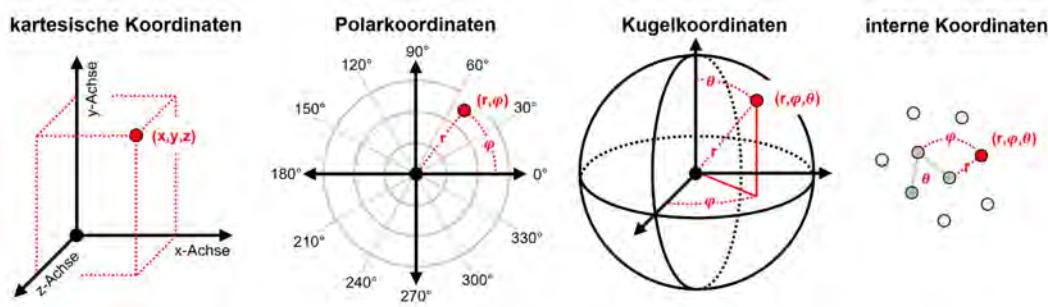


Abbildung 6: Eine Auswahl verschiedener Koordinatensysteme, die zur Beschreibung von Strukturen in der Chemie verwendet werden. Die nötigen Angaben zur eindeutigen Bestimmung eines Punktes in den jeweiligen Koordinatensystemen sind rot markiert.

In den allermeisten Fällen ist die Transformation zwischen Koordinatensystemen ohne weiteres möglich. Durch solche Koordinatentransformationen verändern sich sowohl Angaben zur Beschreibung der Position von Punkten in einem Bezugssystem, als auch mathematische Ausdrücke zur Berechnung von Abständen, Flächen oder Volumina.

Es ist zu beachten, dass die Auswahl an Koordinatensystemen weitaus größer ist und die Wahl immer sorgfältig an die gegenwärtigen Umstände und Problemstellungen angepasst werden sollten. Die zentralen Koordinatensysteme dieser Arbeit sind das kartesische Koordinatensystem, sowie das interne Koordinatensystem. Aus diesem Grund sollen sie im Folgenden kurz beschrieben und miteinander verglichen werden.

2.2.1 Kartesische Koordinaten

Das kartesische Koordinatensystem, benannt nach dem französischen Mathematiker René Descartes [18], stellt ein orthogonales Koordinatensystem dar. Es wird für die anschauliche Darstellung von Punktpositionen im Raum oder Funktionsverläufen verwendet.

Die Richtungsachsen des kartesischen Koordinatensystems stehen orthogonal aufeinander. Die entstehenden Schnittwinkel liegen im zwei- und dreidimensionalen Raum bei 90° . Für üblich werden die Koordinatenachsen mit den Indizes x , y und z versehen, während der Schnittpunkt aller Achsen als Ursprung bezeichnet wird. Jeder Punkt im kartesischen Koordinatensystem kann folglich durch drei Variablen eindeutig zugeordnet werden.

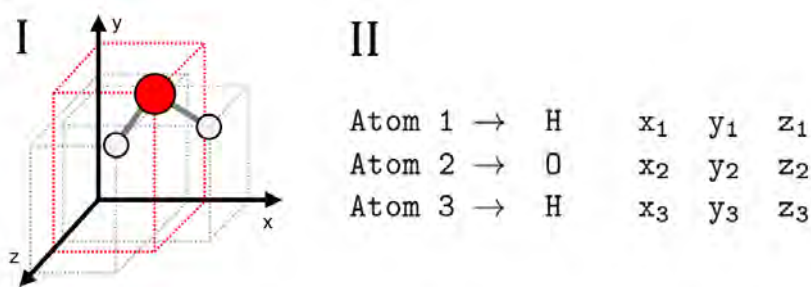


Abbildung 7: Konstruktion von kartesischen Koordinaten am Beispiel eines Wassermoleküls(I) und die nötigen Angaben zur eindeutigen Positionierung der Atome (II).

Abbildung 7 zeigt ein im kartesischen Koordinatensystem dargestelltes Wassermolekül. Zur vollständigen Beschreibung der Geometrie werden neun Werte benötigt. Sie entsprechen den x -, y - und z -Werten für jedes Atom. Allgemein kann gezeigt werden, dass die eindeutige Darstellung jeder Struktur genau $3N$ Werte voraussetzt, wobei N die Anzahl der Atome darstellt.

2.2.2 Interne Koordinaten

Zur Beschreibung von Punkten und deren Beziehung im Raum zueinander werden in einem internen Koordinatensystem ausschließlich relative Kennzahlen benötigt. Darunter fallen die Abstände von Punkten, sowie Winkel und Diederwinkel zwischen ihnen.

In der Chemie finden sich diese Kennzahlen in Bindungslängen, Bindungswinkeln oder Diederwinkeln. Jede dieser Moleküleigenschaften kann formuliert werden, ohne die exakte Position des Moleküls im Raum zu kennen. Zudem werden sie durch die Rotation oder Translation nicht beeinflusst.

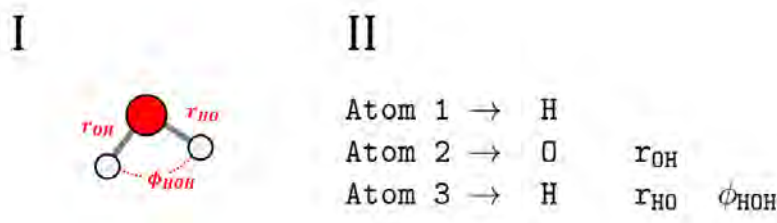


Abbildung 8: Konstruktion von internen Koordinaten am Beispiel eines Wassermoleküls (I) und die nötigen Angaben zur eindeutigen Positionierung der Atome (II).

Abbildung 8 soll verdeutlichen, dass zur Beschreibung eines Wassermoleküls in einem internen Koordinatensystem lediglich drei Werte benötigt werden. Da ausschließlich relative Angaben von Punkten im Raum zueinander quantifiziert werden, ist die Definition einer internen Koordinate für das erste Atom weder möglich noch nötig. Für die beiden anderen Atome reicht es einen Abstand beziehungsweise zusätzlich einen Winkel zu definieren. Auch in diesem Fall kann allgemein gezeigt werden, dass für die eindeutige Beschreibung einer Struktur genau $3N - 6$ interne Koordinaten benötigt werden. Damit entspricht die Anzahl der internen Koordinaten der Anzahl der Freiheitsgrade eines Moleküls. Da die Konstruktion interner Koordinaten ein zentrales Thema dieser Arbeit ist, soll hinsichtlich der Details, wie interne Koordinaten effizient ermittelt werden, auf den Abschnitt 3.3 verwiesen werden.

2.2.3 Vergleich von kartesischen und internen Koordinaten

Interne Koordinaten haben gegenüber kartesischen Koordinaten den Vorteil, dass sie dem allgemeinen chemischen Verständnis bei der Beschreibung von Strukturen entsprechen. ChemikerInnen neigen dazu, Strukturen basierend auf Bindungslängen und -winkeln zu charakterisieren. [19] Auch geometrische Veränderungen und Deformationen bei Schwingungen oder elektronischen Anregungen sind anschaulicher, wenn sie auf der Basis interner Koordinaten beschrieben werden. (siehe auch Abschnitt 3.4)

Für kleine Moleküle sind interne Koordinaten außerdem leicht zugänglich und einfach zu konstruieren. Symmetrieeigenschaften können durch wenige geometrische Parameter auferlegt werden. Eine Beschreibung mit internen Koordinaten sorgt zudem für die Eliminierung von sechs Freiheitsgraden, die allgemein der Translation und der Rotation zugeordnet werden können. [19] Das verschafft dem internen Koordinatensystem besonders für kleine Moleküle gegenüber den kartesischen Koordinaten einen Vorteil hinsichtlich der Anzahl durchzuführender mathematischer Operationen.

Gradientenbasierte Geometrieoptimierungs-Algorithmen verwenden die Matrix der zweiten Ableitung der potentiellen Energie (Hesse-Matrix) oder zumindest eine gute Näherung. Die initiale Hesse-Matrix kann mithilfe von internen Koordinaten einfacher und besser genähert werden, sodass die Anzahl an Iterationen innerhalb einer Geometrieoptimierung verringert werden kann. [19,20] Gleichzeitig gehen mit einer Geometrieoptimierung neben der Bestimmung der potentiellen auch die Berechnung der kinetischen Energie einher. Letztere kann in einem internen Koordinatensystem nur über komplexe Ausdrücke beschrieben werden. [2] Nicht zuletzt aus diesem Grund ist die Wahl des Koordinatensystems stark an die Problemstellung gekoppelt und eine effiziente Transformation zwischen den Systemen unerlässlich.

Ein maßgeblicher Nachteil interner Koordinaten ist ihre komplexe Konstruktion für größer werdende Systeme. Es muss unter anderem ein großer Aufwand betrieben werden, alle möglichen internen Koordinaten zu definieren und dann die Gesamtheit auf ein nichtredundantes Set zu reduzieren. [19,20] Kartesische Koordinaten sind in dieser Hinsicht im Vorteil.

Eine Möglichkeit diese Reduktion durchzuführen, ist die Verwendung des sogenannten Z-Matrix-Formalismus (siehe Abschnitt 3.3.1), der zu einem späteren Zeitpunkt in dieser Arbeit noch erläutert werden soll. Diese scheinbar einfache Definition nichtredundanter interner Koordinaten birgt immer die Gefahr linear abhängige Variablen und damit weniger Freiheitsgrade zu definieren, als zur eindeutigen Beschreibung der Struktur nötig sind. Zudem kann die Wahl der internen Koordinaten einen großen Einfluss auf die Konvergenz von beispielsweise Optimierungen haben. Dieses Problem tritt vorwiegend bei zyklischen oder gar polyzyklischen Systemen auf, bei denen viele interne Koordinaten eine lineare Abhängigkeit zeigen. [19]

Ein nicht zu vergessendes Argument ist, dass noch im Jahr 1990 Strukturen aus großen Datenbanken nicht in Form von internen Koordinaten zugänglich waren, wodurch die Verwendung dieser Strukturen eine zusätzliche Hürde darstellte. [19] Die umfassende Verwendung interner Koordinaten war zu der Zeit für große Systeme nicht vorteilhaft und die Implementierung kartesischer Koordinaten ist bis heute Konvention.

3 Das Programm Vibes

Das Programm VIBES [5, 6] wird im Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie der HHU zur Berechnung von adiabatischen Anregungsspektren und Ratenkonstanten wichtiger photophysikalischer Prozesse zwischen elektronischen Zuständen verwendet. Maßgebliche Basis dieses Programms sind die Arbeiten von Tatchen et al. [3] und Etinski et al. [4–6].

3.1 Grundlegende Funktionsweise

Zum umfassenden Verständnis des Ablaufes einer VIBES-Rechnung soll das folgende Schema die wichtigsten Prozesse im Programm erklären. Dazu gehören sowohl essentielle vorangestellte Rechnungen und deren Ergebnisse, die für eine VIBES-Rechnung benötigt werden, als auch Rechnungen, die auf der Basis des erzeugten Outputs im Anschluss durchgeführt werden können. Abbildung 9 basiert auf der originalen Abbildung von Jörg Tatchen aus dem Jahre 2006 [3].

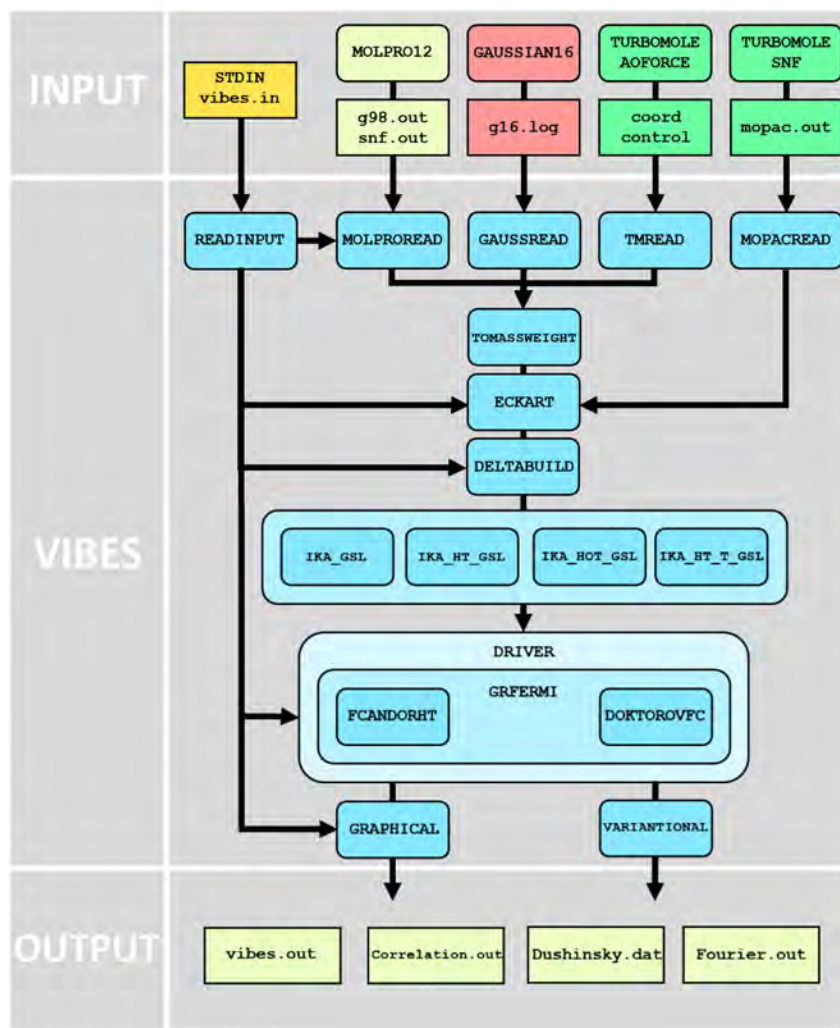


Abbildung 9: Ablaufschema einer VIBES-Rechnung in kartesischen Koordinaten. Erweiterung der originalen Grafik von Jörg Tatchen aus dem Jahre 2006 [3]. Die Abbildung wurde in eingehende (Input) sowie ausgehende (Output) Datenströme und den Subroutinen des VIBES-Programmes unterteilt. Für ausführliche Erklärungen einzelner Subroutinen wird auf die Abschnitte 3.1.1 bis 3.1.4 verwiesen.

Seit Tatchen im Jahre 2006 den Grundstein für ein eigenes Programm zur Berechnung von adiabatischen Anregungsspektren unter Zuhilfenahme der rekursiven Doktorov-Funktion zur Berechnung von Franck-Condon Integralen legte, wurden einige Erweiterungen in das Programm VIBES implementiert.

Zuerst sollte in diesem Fall eine neue Input-Schnittstelle für die Ergebnisse aus Rechnungen mit dem Molpro12-Programm erwähnt werden. Die Subroutine `MOLPROREAD` ermöglicht die Verwendung entsprechender Output-Dateien aus den Geometrieoptimierungen und Frequenzanalysen (siehe Abschnitt 3.1.2).

Zu den Erweiterungen zählt die Berücksichtigung der sogenannten **Herzberg-Teller** (HT)-Kopplungen, die zur Beschreibung von vibronischen Übergängen benötigt werden, die im Experiment eine Intensität zeigen, obwohl sie prinzipiell aus Symmetrieüberlegungen verboten sind und dementsprechend in theoretischen Spektren nicht auftauchen. Allein das Franck-Condon-Prinzip reicht zur Berechnung dieser Übergänge nicht aus.

Darüber hinaus wurden entsprechende Subroutinen zur Berechnung von Ratenkonstanten für die Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen von Mihajlo Etinski eingeführt [4, 6]. Etinski implementierte eine Reihe von Subroutinen, die verschiedene Eventualitäten abdecken sollten. Für die Berechnung von Ratenkonstanten unter Berücksichtigung der Temperatureffekte und HT-Effekte kann die Routine `IKA_HT_T_GSL` verwendet werden. Ratenkonstanten können jedoch auch wahlweise unter Vernachlässigung von Temperatureffekten (`IKA_HT_GSL`) oder HT-Effekten (`IKA_HOT_GSL`) oder gar beiden Effekten (`IKA_GSL`) berechnet werden.

Zudem wurden kleinere Anpassungen an den ausgehenden Dateiformaten durchgeführt. Einige wichtige Subroutinen und eingehende Datenströme sollen im Folgenden erklärt werden. Für die umfassenden Behandlungen der Berechnung von Franck-Condon Integralen und den Ratenkonstanten sind jedoch die Arbeiten von Tatchen [3] und Etinski [4, 6] unerlässlich.

3.1.1 Eingabeparameter (STDIN)

Der Nutzer hat die Möglichkeit, eine VIBES-Rechnung über Eingabeparameter, sogenannte KEYWORDS, zu steuern. Sie werden durch ein vorangestelltes Dollar-Zeichen gekennzeichnet und spezifizieren, welche Input-Dateien benötigt und welche Subroutinen angesteuert werden. Deren Sammlung in einer eigenen `vibes.in`-Datei ermöglicht den standardisierten Input für die READINPUT-Routine. Im Folgenden sollen die wichtigsten Parameter erklärt werden. Eine vollständige Übersicht ist im Anhang zu finden (siehe Abschnitt 7.2).

- **\$method = <string>** Dieses Kennwort legt die Wahl der Methode fest. Für eine zeitunabhängige Version in der Frequenzdomäne kann als String `static` eingefügt werden. Diese Version wird als Standardversion ausgewählt, wenn der entsprechende Eingabeparameter fehlerhaft oder nicht vorhanden ist. Alternativ kann die zeitabhängige Version mit `dynamic` ausgewählt werden.

Die dynamische Version erfordert ein Reihe zusätzlicher Eingabeparameter.

- **\$damping = <real>** Gibt die Breite der Dämpfungsfunktion in Wellenzahlen (cm^{-1}) an. Je größer der angegebene Wert, desto stärker wird die Korrelationsfunktion gedämpft und desto kleiner kann das Zeitintervall der Integration gewählt werden. Berechnete Ratenkonstanten sind leicht abhängig von der Wahl des Dämpfungsparameters, daher wird empfohlen die Ratenkonstanten für verschiedene Parameter zu berechnen und zu evaluieren.
- **\$interval = <real>** Mit diesem Kennwort wird das Zeitintervall für die Integration festgelegt. Die Angabe wird in Femtosekunden (fs) gemacht. Es ist darauf zu achten, dass das Zeitintervall ausreichend groß gewählt wird, sodass die Korrelationsfunktion vollständig gedämpft ist.
- **\$npoints = <integer>** Die optimale Wahl der Anzahl der Integrationspunkte kann auf Basis der gewählten Dämpfungsfunktion und des spezifizierten Zeitintervalls getroffen werden. Für große Dämpfungsparameter von $\eta = 10,0\text{-}2,0 \text{ cm}^{-1}$ sollten 1500 Punkte pro Picosekunde verwendet werden. Für kleinere Dämpfungsparameter sollte die Anzahl entsprechend erhöht werden.
- **\$temperature = <real>** Dieses Kennwort legt die Temperatur fest, für die die Ratenkonstante oder das Spektrum basierend auf der entsprechenden Boltzmann-Verteilung berechnet werden kann. Die Temperatur wird in Kelvin (K) angegeben.

Für die statische Version können ebenfalls ergänzende Angaben getroffen werden. Da der Fokus dieser Arbeit jedoch auf der Berechnung adiabatischer Franck-Condon Spektren unter Verwendung der dynamischen Methode liegen, sollen diese Eingabeparameter ausschließlich im Anhang thematisiert werden.

Die letzten Angaben des standardisierten Inputs entscheiden, ob mit der Rechnung eine Ratenkonstante oder ein Spektrum berechnet wird. Zudem sollen die obligatorischen Eingabeparameter für die Spezifizierung der Input-Dateien erklärt werden.

- **\$spectrum** Berechnet ein Spektrum anstelle einer Ratenkonstante. Für die dynamische Methode wird die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion in die Datei `fourier.out` geschrieben. Für die statische Methode werden die aufsummierten Kopplungsstärken gegen die Energie aufgetragen und in der Datei `coupling.plot` gespeichert.

- **\$vibs <string>** Abhängig von der Wahl des Strings wird die entsprechende Input-Schnittstelle zum Einlesen der Normalmoden und den entsprechenden Frequenzen ausgewählt. Es besteht die Möglichkeit, **control** für Input-Dateien im Turbomole-Format auszuwählen. Ebenfalls möglich sind **gaufreq** für Gaussian-, **mopac** für Turbomole/SNF- und **molpro** für Molpro-Dateien.
- **\$scoord** Spezifiziert die verwendeten Geometrien für den initialen und finalen Zustand. Die Reihenfolge der Dateien legt fest, ob die Ratenkonstante oder das Spektrum für einen Absorptions- oder Emissionsprozess berechnet wird.
- **\$end** Beendet die Eingabe von Parametern und signalisiert der Subroutine **READINPUT**, dass keine weiteren Parameter zu erwarten sind und mit dem Einlesen der Input-Dateien begonnen werden kann. Alle Angaben, die danach getroffen werden, werden ignoriert.

Zur Berücksichtigung der neuen Methode soll ein weiterer Eingabeparameter hinzugefügt werden. Dieser soll die Möglichkeit geben, zwischen einer VIBES-Rechnung im kartesischen oder internen Koordinatensystem zu wählen (siehe 3.6.2).

3.1.2 Input-Schnittstellen (READINPUT

)

Um eine möglichst große Flexibilität zu garantieren, müssen eine Vielzahl verschiedener Routinen implementiert werden, die unterschiedliche Dateiformate einlesen können. Diese Routinen werden als Input-Schnittstellen bezeichnet. Zu diesem Zeitpunkt verfügt das VIBES-Programm über vier Schnittstellen. Allen gemeinsam ist ihre Aufgabe, kartesische Koordinaten, die Schwingungsfrequenzen und die entsprechenden Normalmoden einlesen zu können. Dabei werden diese Routinen stets für einen Satz von zwei Dateien benötigt, die die Daten des Ausgangs- bzw. Endzustandes enthalten.

TMREAD Die erste Schnittstelle ermöglicht es, die kartesischen Koordinaten und Normalmoden sowie deren Frequenzen aus den **coord**- und **control**-Dateien einer Turbomole-Rechnung einzulesen. In diesem Fall muss die Analyse der Schwingungsfrequenzen über die Programme **AOFORCE** oder **NUMFORCE** erfolgt sein.

MOPACREAD Erfolgt die Frequenzanalyse alternativ über das numerische Verfahren SNF, so können die entsprechenden Daten aus den **mopac.out**-Dateien gelesen werden.

GAUSSREAD Liegen dem VIBES-Programm eine mit dem Gaussian Programm durchgeführte Geometrieoptimierung und Frequenzanalyse vor, so kann diese Routine verwendet werden. Dabei ist die Angabe des Befehls «**FREQ=HPMODES**» in der Kommandozeile der entsprechenden Gaussian-Rechnung notwendig. Nur so werden die Normalmoden mit einer ausreichenden Genauigkeit für eine weitere Verwendung und im richtigen Format ausgegeben. Ohne diesen Eingabeparameter sind die Angaben mit nur zwei Nachkommastellen zu ungenau. Die Subroutine arbeitet mit **g16.log**-Dateien des Gaussian-16 Programmpakets.

MOLPROREAD Mithilfe dieser Input-Schnittstelle können Ergebnisse einer Molpro12-Rechnung ausgewertet werden. Im Rahmen dieser Rechnung werden Output-Dateien in Form von **g98.out**- und **snf.out**-Dateien erstellt, sodass strukturelle Ähnlichkeiten

zu den zuvor genannten Einlese-Routinen entstehen.

3.1.3 Eckart-Transformation (ECKART)

Üblicherweise werden die Geometrien etwaiger elektronischer Zustände eines Moleküls stets getrennt voneinander optimiert. Das bedeutet, dass sie an unterschiedlichen Stellen im Raum lokalisiert und unter Umständen weit voneinander entfernt sind. Der Massenschwerpunkt dieser optimierten Geometrien stimmt demnach nicht überein. Eine Berechnung eines adiabatischen Anregungsspektrums ist in diesem Fall nicht möglich.

Es wird eine Routine benötigt, die entsprechende Geometrien vergleicht, anhand ihres Massenschwerpunktes in den Ursprung verschiebt und so im Raum rotiert, dass die allgemeine Abweichung aller Atomkoordinaten zwischen den Geometrien minimal wird. Eine optimale Kombination von Rotation und Translation zweier dreidimensionaler Datensets kann mittels Eckart-Transformation gefunden werden. Abbildung 10 zeigt das grundlegende Prinzip.

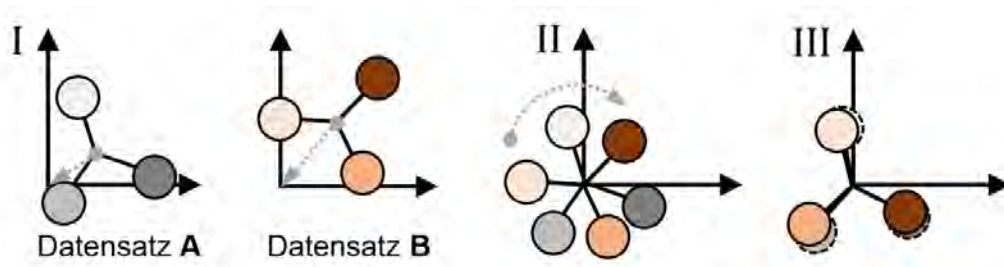


Abbildung 10: Prinzip der Eckart-Transformation. Zwei verschiedene Datensätze mit unterschiedlichen Platzierungen im Raum und die Verschiebung der Massenschwerpunkte beider Strukturen in den Ursprung (I). Rotation eines Datensatzes bis die Abweichung ein Minimum erreicht (II). Datensätze so verschoben und rotiert, dass die Abweichung minimal ist (III).

In der Subroutine ECKART kann die Translation der Datensets durch eine Bestimmung des Massenschwerpunktes als Vektor und der simplen Subtraktion dieses Vektors von den ursprünglichen Koordinaten für jedes Atom erzielt werden. Komplizierter ist es, eine orthogonale Transformationsmatrix \mathbf{T}^T zu finden, sodass die Eckart-Bedingungen nach folgendem Zusammenhang erfüllt sind:

$$\mathbf{R}_\alpha^I = \mathbf{T}^T \mathbf{R}_\alpha^{II} \quad (12)$$

\mathbf{T} = Transformationsmatrix

\mathbf{R}_α = Kernkoordinaten eines Atoms α für verschiedene Zustände I und II

Diese Transformationsmatrix enthält die Angaben, wie die Kernkoordinaten einer Geometrie auf die Positionen der Atome der zweiten Geometrie überführt werden können. Sie stellt eine Alternative zur Bestimmung der Rotation über die Euler'schen Winkel dar. Zuerst wird zu diesem Zweck intermediär die Matrix $\tilde{\mathbf{A}}$ erzeugt.

$$\tilde{\mathbf{A}} = \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha \mathbf{R}_\alpha^I \mathbf{R}_\alpha^{II T} \quad (13)$$

M_α = Masse des Atoms α

Analog dazu kann mit den Transformatierten der Gleichung 12 anstelle der Vektoren \mathbf{R}_α die Matrix \mathbf{A} erzeugt werden.

$$\mathbf{A} = \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha}^I \mathbf{R}_{\alpha}^{I T} \quad (14)$$

$$= \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha}^I \mathbf{R}_{\alpha}^{II T} \mathbf{T} \quad (15)$$

$$= \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{T} \quad (16)$$

Die Eckart-Bedingungen gelten dann, wenn $\mathbf{A} = \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{T}$ symmetrisch ist. Praktisch ist, dass es sich bei den Matrizen \mathbf{A} und $\tilde{\mathbf{A}}$ um quadratische Matrizen handelt. Daher kann unter Zuhilfenahme der sogenannten Singulärwertzerlegung (**S**ingular **V**alue **D**ecomposition (SVD)) ein einfacher Ausdruck für die Transformationsmatrix gefunden werden:

$$\mathbf{T} = \mathbf{V} \mathbf{U}^T \quad (17)$$

Dabei sind sowohl die Matrix \mathbf{V} als auch \mathbf{U} orthogonale 3×3 Matrizen, die sich aus der SVD ergeben. Das macht die Berechnung der Rotationsmatrix im Programm einfach und effizient. Zudem sind heute zahlreiche externe SVD-Routinen bekannt, sodass kein eigener Code dafür geschrieben werden muss.

Wie in Abschnitt 3.3 ersichtlich wird, ist diese Subroutine unter Verwendung von internen Koordinaten irrelevant. Die Verwendung eines internen Koordinatensystems impliziert die Unabhängigkeit von einem Koordinatenursprung und einer Achsenorientierung, wie es für zwei unterschiedlich im Raum platzierte Geometrien im kartesischen Koordinatensystem der Fall ist.

Ist die Berechnung eines Spektrums unter Verwendung kartesischer Koordinaten gewünscht, so ist die ECKART-Routine unerlässlich. Für eine entsprechende Berechnung in internen Koordinaten kann sie übersprungen werden.

3.1.4 Duschinsky-Transformation (DELTABUILD)

Die Subroutine DELTABUILD ist zur Berechnung der Duschinsky-Matrix und des Verschiebungsvektors, den Kerngrößen der Duschinsky-Transformation, zuständig und stellt darüber hinaus wichtige Größen zur Berechnung der Franck-Condon-Integrale zur Verfügung. Das Prinzip der Duschinsky-Transformation nach F. Duschinsky [21] soll in einem Zug mit den Anpassungen an ein internes Koordinatensystem maßgeblich auf Basis der Arbeit von Reimers [1] in Abschnitt 3.5 erklärt werden.

3.2 Programmiererweiterung auf interne Koordinaten

Der Ablauf einer VIBES-Rechnung soll essentiell gleich bleiben, da die mathematischen Operationen zur Erstellung der Spektren und Berechnung der Ratenkonstanten identisch sind. Die nachfolgende Abbildung zeigt, dass die Umrechnung der kartesischen Koordinaten in interne Koordinaten und eine entsprechende Anpassung der Normalmoden direkt nach dem Einlesen der Input-Dateien durchgeführt wird. Wie zuvor erläutert wird dabei die Eckart-Transformation umgangen. Die internen Normalmoden können dann an die DELTABUILD-Routine übergeben werden.

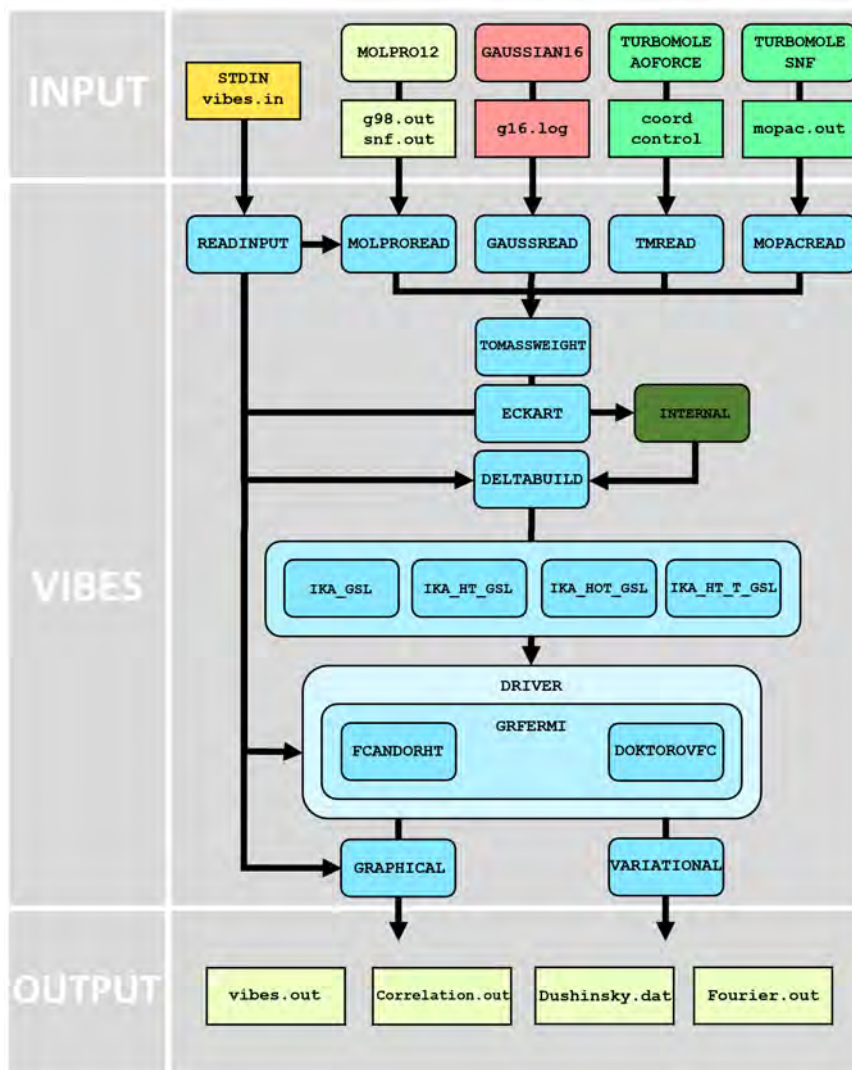


Abbildung 11: Ablaufschema einer VIBES-Rechnung in internen Koordinaten. Erweiterung der aktualisierten Grafik aus Abschnitt 9. Direkt nach dem Einlesen werden kartesische Koordinaten und Normalmoden umgerechnet.

Auch wenn die Berechnung der Duschinsky-Matrix unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems ist, variiert die Berechnung des Verschiebungsvektors. Aus diesem Grund werden beide in der neuen Subroutine berechnet und die entsprechenden Schleifen in der DELTABUILD-Routine unter Angabe des neuen Eingabeparameters übersprungen. Die detaillierte Umsetzung der Koordinatentransformation soll im Folgenden erklärt werden.

3.3 Konstruktion interner Koordinaten

Ausgehend von kartesischen Koordinaten gibt es eine Reihe verschiedener Möglichkeiten, interne Koordinaten zu generieren. Im Folgenden soll die Konstruktion von internen Koordinaten nach der Methode von Wilson, Decius und Cross [2], welche Grundlage für diese Arbeit ist, näher erläutert werden. Ergänzungen dazu finden sich in den Arbeiten von Pulay und Baker [20, 22], sowie McIntosh [23].

Interne Koordinaten S sind allgemein nichtlineare Funktionen von kartesischen Koordinaten, wobei das nichtlineare System mithilfe einer Taylorreihenentwicklung gemäß der folgenden Gleichung linearisiert werden kann.

$$S_t = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\delta S_t}{\delta x_i} \right)_{eq} (x_i - x_{i,eq}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\delta^2 S_t}{\delta x_i \delta x_j} \right)_{eq} (x_i - x_{i,eq}) (x_j - x_{j,eq}) + \dots \quad (18)$$

$$\begin{aligned} S_t &= \text{interne Koordinate mit } t = 1, 2, \dots, 3N - 6 \\ x_{i,j} &= \text{kartesische Koordinate mit } i, j = 1, 2, \dots, 3N \\ N &= \text{Anzahl der Atome} \end{aligned}$$

Die oben stehende Taylorreihenentwicklung zeigt, dass interne Koordinaten mit linearen Termen und Termen höherer Ordnung beschrieben werden können. Unter der Annahme, dass sich die betrachteten Geometrien im Gleichgewichtszustand befinden und im Rahmen einer Schwingung nur einer kleinen Auslenkung unterliegen, werden die Terme höherer Ordnung so klein, dass sie vernachlässigt werden können. Zusätzlich lassen sich die ersten Ableitungen in einer Jacobi-Matrix, der sogenannten Wilson B-Matrix, zusammenfassen. Wenn auch die Differenz der kartesischen Koordinaten $x_i - x_{i,eq}$ als sogenannte kartesische Verschiebungs-Koordinaten ξ_i geschrieben wird, kann Gleichung 18 auf den folgenden Ausdruck gekürzt gekürzt werden.

$$S_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} \xi_i \quad (19)$$

$$\begin{aligned} B_{ti} &= \text{Koeffizienten der Wilson B-Matrix} \\ \xi_i &= \text{kartesische Verschiebungs-Koordinaten} \end{aligned}$$

Gleichung 19 besagt, dass eine interne Koordinate S_t als aufsummierte Produkte von den Koeffizienten der Wilson B-Matrix und den entsprechenden kartesischen Verschiebungs-Koordinaten geschrieben werden kann und zeigt, dass die B-Matrix die Transformationsmatrix zwischen den Koordinatensystemen darstellt. Dabei sind B_{ti} strukturabhängige Konstanten, sodass sich ein direkter Einfluss auf die Konstruktion der internen Koordinaten durch die Topologie des Moleküls ergibt.

Zur Vereinfachung dieses Ausdrucks und um die Abhängigkeit der Summanden von den drei Koordinatenachsen zusammenzufassen, lässt sich dieser Ausdruck auch mithilfe von Vektoren schreiben. Dabei werden jeweils drei Komponenten der kartesischen Verschiebungs-Koordinaten $\xi_i, \xi_{i'}, \xi_{i''}$ zum Vektor $\vec{\rho}_\alpha$ und drei Komponenten der B-Matrix $B_{ti}, B_{ti'}, B_{ti''}$ zum Vektor $\vec{s}_{t\alpha}$ zusammengefasst.

$$S_t = \sum_{\alpha=1}^N \vec{s}_{t\alpha} \vec{\rho}_\alpha \quad (20)$$

$\vec{s}_{t\alpha}$ = s-Vektor mit drei Komponenten der B-Matrix
 $\vec{\rho}_\alpha$ = Vektor mit drei Komponenten der kartesischen
 Verschiebungs-Koordinaten

Diese Schreibweise ermöglicht die anschauliche Konstruktion der Wilson B-Matrix auf der Basis von s-Vektoren. Die den s-Vektoren zugrunde liegenden Gleichungen werden zudem zeigen, dass die Spezifizierung von Koordinatenachsen überflüssig wird.

Ausgehend von Gleichung 20 gilt es drei Fragen zu klären:

- Da die Bestimmung der strukturabhängigen Konstanten B_{ti} und damit der Aufbau einer molekülspezifischen Wilson B-Matrix essentiell für die Bestimmung aller notwendigen Größen zur Berechnung eines adiabatischen Franck-Condon-Spektrums im internen Koordinatensystem ist, stellt sich die Frage, welche Arten von internen Koordinaten es gibt und wie sie im Zuge der Programmerweiterung für das Programm VIBES effektiv bestimmt werden können. Dabei soll auf topologische Besonderheiten und daraus resultierende Komplikationen eingegangen werden.
- Außerdem werden meist weitaus mehr interne Koordinaten bestimmt, was bedeutet, dass eine entsprechende Geometrie durch mehr interne Koordinaten beschrieben wird als notwendig sind. Im Zuge dessen soll die Frage geklärt werden, wie interne Koordinaten so selektiert werden, dass Redundanzen entfernt werden und sie einen nichtredundanten Satz an Koordinaten bilden.
- Nachdem alle notwendigen internen Koordinaten bestimmt wurden, ergibt sich die Frage, wie die strukturabhängigen Konstanten B_{ti} in Form von s-Vektoren berechnet werden können. Eine detaillierte Beschreibung der notwendigen Gleichungen zur Konstruktion der in Gleichung 20 gezeigten s-Vektoren für die verschiedenen Arten interner Koordinaten soll diese Frage klären.

3.3.1 Identifikation redundanter interner Koordinaten

Bei den berücksichtigten internen Koordinaten kann in vier Arten unterschieden werden. Zur Beschreibung von Molekülen werden Bindungslängen, Bindungswinkel sowie Diederwinkel verwendet. Letztere werden allgemein abhängig von der Anordnung der Atome in echte und sogenannte „unechte“ Diederwinkel unterschieden. Da es sich sowohl bei den s-Vektoren als auch bei den darin enthaltenen Elementen für die B-Matrix um strukturabhängige Konstanten handelt, muss vorher für jede Geometrie selektiert werden, für welche Bindungen, Winkel und Diederwinkel im Molekül im nächsten Schritt s-Vektoren berechnet werden.

Bindungen. Um alle möglichen kovalenten Bindungen im Molekül zu erfassen, wird üblicherweise eine der folgenden Möglichkeiten angewendet. In beiden Methoden werden die Abstände jeder Teilchenkombination bestimmt. Eine Bindung existiert jedoch nur dann, wenn der Abstand unter einem festgelegten Wert liegt. Die Definition von Winkeln und Diederwinkeln folgt unabhängig von der Wahl der Methode und basiert lediglich auf den zuvor ausgewählten Bindungen. [7]

Methode 1 betrachtet einen interatomaren Abstand als kovalente Bindung, sofern die Distanz unter einem Schwellwert von 130 % der üblichen Bindungslänge dieser Atomtypenkombination liegt. [7] Jedoch zeigt bereits die Bestimmung eines durchschnittlichen Abstandes zweier Kohlenstoffatome die Grenzen dieser Methode auf. Zum einen variiert die Bindungsordnung von Kohlenstoffbindungen zwischen langen Einfachbindungen und sehr kurzen Dreifachbindungen. Zum anderen gibt es für die Mehrzahl von Atomtypenkombinationen keine belastbaren experimentellen Bindungslängen, sodass zusätzlich zu einer Matrix mit den durchschnittlichen Bindungslängen spezifischer Kombinationen als Matrixelemente [24, 25] ein Standardwert implementiert werden muss. Er gilt für den Fall, dass das Molekül eine untypische Kombination von Atomen enthält.

Bei Methode 2 hingegen liegt der Schwellwert, unter dem die Distanz zweier Atome liegen muss, bei 130 % der Summe der kovalenten Radien der beteiligten Atomtypen (siehe Abbildung 12). [26] Der Vorteil dieser Variante ist, dass die kovalenten Radien bei unterschiedlichen Bestimmungsmethoden weniger stark variieren und für jedes Element ein kovalenter Atomradius definiert werden kann, sodass für jede mögliche Kombination von Atomtypen ein zuverlässiger Schwellwert formuliert werden kann.

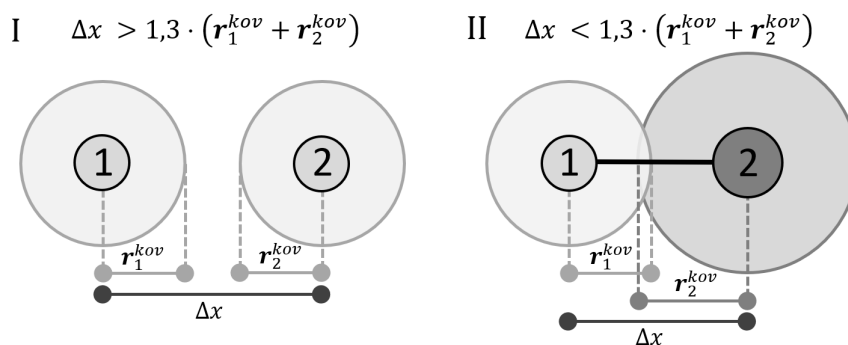


Abbildung 12: Konstruktion von Bindungen aus zwei Atomen. Atome deren Abstand größer ist als 130 % der Summe der kovalenten Radien bilden keine Bindung (I). Liegt der Abstand unter diesem Schwellwert, bilden beide Atome eine Bindung (II).

Der Faktor von 1,3 ist vor allem wegen der Betrachtung von Schwingungen und Geometrien im angeregten elektronischen Zustand von Bedeutung. In diesen Fällen kann die Bindungslänge bisweilen stark von üblichen durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Werten abweichen. Dieses zusätzliche Toleranzintervall soll die zuverlässige Bestimmung aller Bindungen in einem Molekül ermöglichen.

Bindungswinkel. Die vorhandenen Bindungswinkel im Molekül können allein auf der Basis der zuvor bestimmten Bindungen ermittelt werden. Ein Bindungswinkel kann einer Kombination von zwei Atomen zugeordnet werden, die beide mit demselben dritten Atom verbunden sind. In der Praxis werden die Indizes von Atomen in einer Bindung verglichen und, sobald zwei Bindungen in einem der Indizes übereinstimmen, bilden sie einen Winkel.

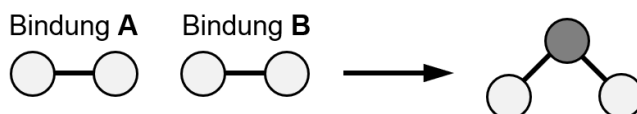


Abbildung 13: Konstruktion von Bindungswinkeln aus zwei verschiedenen Atompaaren, bei denen jeweils ein Atom identisch ist (dunkelgraue Markierung).

Diederwinkel. Auf vergleichbare Weise können nun die Diederwinkel definiert werden. Die Atome zweier Winkel bilden einen Diederwinkel, sofern jeweils zwei der Atomindizes übereinstimmen. Dabei können die übrigen Atome an dasselbe Atom oder an verschiedene Atome gebunden sein. Dies ermöglicht die Unterscheidung in die zwei Arten von Diederwinkeln, echte und unechte Diederwinkel.

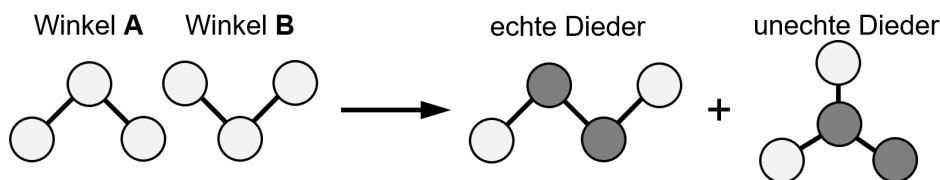


Abbildung 14: Konstruktion von Diederwinkeln aus zwei verschiedenen Winkeln, bei denen jeweils zwei Atome identisch sind (dunkelgraue Markierung). Verschiedene Anordnungen der Ausgangswinkel resultieren in echten Diederwinkeln und unechten Diederwinkeln.

Der Wert des Winkels wird über die intermediäre Konstruktion der Normalvektoren der Ebenen, die den Winkel aufspannen, berechnet. Der Winkel zwischen diesen Normalvektoren liegt zwischen 0° und 360° . Jedoch können stets jeweils zwei Winkel zwischen den Ebenen aufgespannt werden. Der Wert der Diederwinkel wird definitionsgemäß auf den betragslich kleineren der beiden Winkel festgelegt und wird damit auf einen Bereich von 180° bzw. -180° limitiert. Aufgrund dieser Anpassung ist beim Vergleich der Diederwinkel Vorsicht geboten.

3.3.2 Auswahl nichtredundanter interner Koordinaten

Die Bestimmung von Bindungen, Winkeln und Diederwinkeln nach den zuvor erwähnten Methoden führt schnell zu einer sehr großen Anzahl an zu berücksichtigenden internen Koordinaten. Gleichzeitig ist es offensichtlich, dass die Berücksichtigung aller Bindungen, Winkel und Diederwinkel zu Redundanzen führt. Das bedeutet, die Struktur wird durch mehr interne Koordinaten beschrieben als notwendig und mehrere interne Koordinaten zeigen eine lineare Abhängigkeit voneinander. Dieser Effekt wird besonders offensichtlich bei zyklischen Verbindungen. Anbei ist die Konstruktion aller möglichen internen Koordinaten am Beispiel von Imidazol gezeigt, wobei die notwendigen in Grün und die überflüssigen internen Koordinaten in Rot gekennzeichnet sind. Der Übersichtlichkeit halber wurde die Darstellung auf eines der Atome beschränkt.

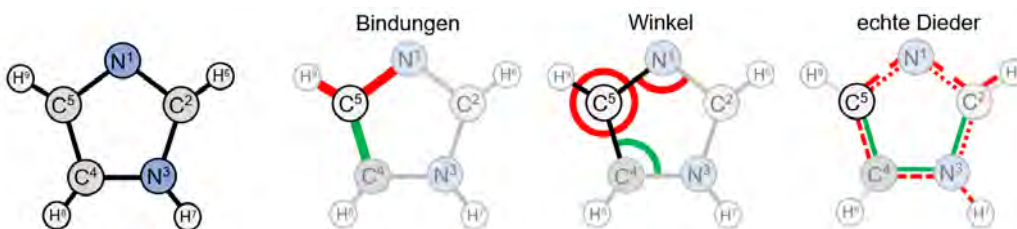


Abbildung 15: Schematische Darstellung notwendiger (grün) und überflüssiger (rot) interner Koordinaten am Beispiel von Imidazol. Der Übersichtlichkeit halber wurde die Darstellung auf ein Kohlenstoffatom (C^5) begrenzt und unechte Diederwinkel vernachlässigt.

Abbildung 15 verdeutlicht, dass weitaus mehr interne Koordinaten zur Beschreibung der Position eines bestimmten Atoms definiert werden können als notwendig. Es gibt zwei verschiedene Ansätze diese redundanten internen Koordinaten auf einen Satz nichtredundanter interner Koordinaten zu reduzieren.

Z-Matrix Formalismus. Eine Variante ist die Verwendung des sogenannten Z-Matrix Formalismus. Interne Koordinaten können üblicherweise in einer sogenannten Z-Matrix zusammengefasst werden. Sie enthält alle notwendigen internen Koordinaten, die zur vollständigen Beschreibung eines Moleküls nötig sind. Jede Zeile einer Z-Matrix enthält die Bezeichnung des Atoms selbst, sowie eine dazugehörige Bindungslänge, einen Bindungswinkel und einen Diederwinkel in Bezug auf Atome, die bereits definiert wurden. Lediglich die ersten drei Zeilen weichen von dieser Form ab. Für das erste Atom beispielsweise ist es weder nötig, noch möglich eine Bindungslänge oder einen Winkel zu anderen Atomen zu definieren. Für die Atome Nummer zwei und drei reicht die Angabe einer Bindungslänge beziehungsweise einer Bindungslänge und eines Winkels aus.

Aus diesem Formalismus ergibt sich beispielsweise für das oben gezeigte Imidazol die folgende Z-Matrix:

N						
C	1	r_{N1C2}				
N	2	r_{C2N3}	1	ϕ_{N1C2N3}		
C	3	r_{N3C4}	2	ϕ_{C2N3C4}	3	$\theta_{N1C2N3C4}$
C	4	r_{C4C5}	3	ϕ_{N3C4C5}	2	$\theta_{C2N3C4C5}$
H	2	r_{C2H6}	1	ϕ_{N1C2H6}	3	$\theta_{N1C2N3H6}$
H	3	r_{N3H7}	2	ϕ_{C2N3H7}	1	$\theta_{N1C2N3H7}$
H	4	r_{C4H8}	3	ϕ_{N3C4H8}	2	$\theta_{C2N3C4H8}$
H	5	r_{C5H9}	1	ϕ_{N1C5H9}	3	$\theta_{C2N1C5H9}$

Das in Abbildung 15 im Fokus liegende Atom (C^5) wurde hier ebenfalls gekennzeichnet. Die grün markierten internen Koordinaten entsprechen denen in der Z-Matrix. Die absoluten Werte für die Bindungen und Winkel sind abhängig vom betrachteten elektronischen Zustand des Imidazols, sodass es bei den Variablen in der Z-Matrix belassen wird.

Es ist zu beachten, dass die Wahl der Nummern und die Reihenfolge der Atomnummern einen Einfluss auf die Gestalt der Z-Matrix hat. Die konkrete Reihenfolge der internen Koordinaten kann sich daher unterscheiden, nicht aber die absolute Anzahl an internen Koordinaten zur vollständigen Beschreibung. Sie entspricht unter Verwendung des Z-Matrix Formalismus immer genau $3N - 6$, wobei darauf hingewiesen werden sollte, dass es insbesondere bei zyklischen Systemen dazu kommen kann, dass lineare Abhängigkeiten zwischen den in der Z-Matrix angegebenen internen Koordinaten auftreten können.

Diagonalisierung und Singulärwertzerlegung. Eine deutlich weniger fehleranfällige Methode stellt die Diagonalisierung dar. Anders als bei der Selektion der nicht-redundanten internen Koordinaten vor jeder mathematischen Operation der Koordinatentransformation, kann die Reduktion auf ein nichtredundantes Set auch begleitend durchgeführt werden. Prinzipiell beruht diese Methode darauf, dass lineare Abhängigkeiten zwischen den Zeilen oder Spalten einer $m \times m$ -dimensionalen Matrix im Falle einer Diagonalisierung in Eigenvektoren resultieren, deren Eigenwerte gleich Null sind.

Alternativ kann für eine $m \times n$ -dimensionale Matrix eine Singulärwertzerlegung (SVD) durchgeführt werden. Nach der Zerlegung finden sich in der Matrix \mathbf{U} die Eigenvektoren sowie die dazugehörigen Singulärwerte bzw. Eigenwerte in der Matrix Σ .

$$\begin{matrix} n \\ \boxed{\mathbf{M}} \\ m \end{matrix} = \begin{matrix} m \\ \boxed{\mathbf{U}} \\ m \end{matrix} * \begin{matrix} n \\ \boxed{\Sigma} \\ 0 \\ n \end{matrix} * \begin{matrix} n \\ \boxed{\mathbf{V}^T} \\ n \end{matrix}$$

Abbildung 16: Schematische Darstellung der Singulärwertzerlegung einer $m \times n$ -dimensionalen Matrix.

Für Imidazol können beispielsweise insgesamt 42 interne Koordinaten (9 Bindungen, 13 Winkel und 20 Diederwinkel) definiert werden. Ein nichtredundanter Satz besteht jedoch lediglich aus 21 ($3N - 6$) internen Koordinaten. Prinzipiell kann sowohl mit der Diagonalisierung als auch mit der Singulärwertzerlegung einer Matrix, die die Angaben aller 42 internen Koordinaten enthält, genau 21 Eigenvektoren bestimmt werden, deren Eigenwerte gleich Null sind und somit entfernt werden können.

Da sich unter den untersuchten Testmolekülen ein bizyklisches System befindet, wird diese Methoden zur Reduktion der internen Koordinaten auf einen nichtredundanten Satz verwendet, um den in Abschnitt 2.2.3 angesprochenen Komplikationen vorzubeugen. Nichtsdestotrotz sollen die mathematischen Operationen auch mit Blick auf die Besonderheiten bei der Verwendung des Z-Matrix-Formalismus erklärt werden. An den entsprechenden Stellen der Koordinatentransformation soll im Folgenden darauf hingewiesen werden.

3.3.3 Konstruktion der s-Vektoren

Wie bereits dargestellt, enthält ein s-Vektor ($\vec{s}_{t\alpha}$) für ein bestimmtes Atom (α) und eine bestimmte interne Koordinate (t) jeweils drei Komponenten der Wilson B-Matrix. Dabei können für jede zuvor definierte interne Koordinate prinzipiell genau N s-Vektoren formuliert werden. Davon weisen jedoch nur die an der internen Koordinate beteiligten Atome einen s-Vektor auf, dessen Elemente ungleich Null sind. Der jeweilige Vektor zeigt in die Richtung, die in eine größtmögliche Änderung der internen Koordinate resultiert. Dazu entspricht die Länge dieser Vektoren dem Anstieg der internen Koordinate bei einer Verschiebung des Atoms, α , in diese Richtung um einen Einheitsvektor. Abhängig von der Art der internen Koordinate werden spezifische Gleichungen verwendet, um die entsprechenden s-Vektoren zu konstruieren. Im Folgenden sollen die verschiedenen Fälle erläutert und die dazugehörigen Gleichungen definiert werden.

Bindungen. Für den Fall, dass S_t eine Streckung der Bindung zwischen zwei Atomen darstellen soll, kann für die gebundenen Atome jeweils ein s-Vektor bestimmt werden. Die größte Aufweitung einer Bindung resultiert aus einer Verschiebung der Atome entlang der Bindungsachse in entgegengesetzte Richtung. Abbildung 17 zeigt, wie die s-Vektoren dieser beschriebenen Bewegung der Atome konstruiert werden.

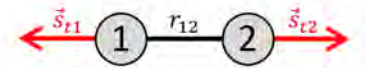


Abbildung 17: Konstruktion der s-Vektoren, sowie benötigte Kennzahlen, beispielhaft für eine Bindung zwischen den Atomen 1 und 2.

Die Darstellung erfolgt üblicherweise mithilfe von Einheitsvektoren (\mathbf{e}), sodass die s-Vektoren zur Beschreibung einer Bindung wie folgt geschrieben werden können:

$$\vec{s}_{t1} = \mathbf{e}_{21} \quad (21)$$

$$\vec{s}_{t2} = \mathbf{e}_{12} \quad (22)$$

Bindungswinkel. Für die Aufweitung von Bindungswinkeln als interne Koordinate (S_t) ist zwischen den Endatomen und dem sogenannten Scheitelatom zu unterscheiden. Für erstere verlaufen die s-Vektoren senkrecht zu den Bindungen und nach außen gerichtet, denn eine Bewegung der Endatome in diese Richtung resultiert in der größten Änderung der internen Koordinate. Die größte Winkelaufweitung für das Atom im Scheitel des Winkels erfolgt bei Bewegung in entgegengesetzte Richtung. Abbildung 18 zeigt beispielhaft einen Bindungswinkel einer Anordnung von drei Atomen und die dazugehörigen s-Vektoren zur Beschreibung der internen Koordinate.

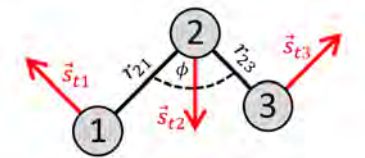


Abbildung 18: Konstruktion der s-Vektoren, sowie benötigte Kennzahlen, beispielhaft für einen Winkel zwischen den Atomen 1, 2 und 3. Die Atome 1 und 3 sind Endatome, während das Atom 2 als Scheitelatom bezeichnet wird.

Die Unterscheidung in endständige Atome und Scheitelatom erfordert unterschiedliche Gleichungen zur Konstruktion der s-Vektoren:

$$\vec{s}_{t1} = \frac{\cos \phi \mathbf{e}_{21} - \mathbf{e}_{23}}{r_{21} \sin \phi} \quad (23)$$

$$\vec{s}_{t2} = \frac{[(r_{21} - r_{23} \cos \phi) \mathbf{e}_{21} + (r_{23} - r_{21} \cos \phi) \mathbf{e}_{23}]}{r_{21} r_{23} \sin \phi} \quad (24)$$

$$\vec{s}_{t3} = \frac{\cos \phi \mathbf{e}_{23} - \mathbf{e}_{21}}{r_{23} \sin \phi} \quad (25)$$

Alternativ ergibt sich der Ausdruck für das Scheitelatom auch als negative Linearkombination der s-Vektoren der Endatome: $\vec{s}_{t3} = -\vec{s}_{t1} - \vec{s}_{t2}$

Diederwinkel. Bei Diederwinkeln muss zunächst in die zwei verschiedenen Arten unterschieden werden. Als Diederwinkel wird allgemein nur der Torsionswinkel zwischen zwei durch Atome aufgespannte Ebenen bezeichnet. Jedoch kann die Anordnung der Atome beim Aufspannen der Ebenen verschieden sein. In Abbildung 19 und 20 sind beispielhaft die unterschiedlichen Möglichkeiten der Anordnung der Atome zur Bildung eines Diederwinkels gezeigt.

Bei der Vektorkonstruktion echter Diederwinkel muss zwischen Endatomen und Brückendatomen unterschieden werden. Die s-Vektoren der Endatome ergeben sich aus dem Kreuzprodukt zweier Einheitsvektoren. Demnach ist klar, dass sie senkrecht zu den Ebenen, die den betrachteten Diederwinkel aufspannen, verlaufen. Die s-Vektoren der Brückendatome werden als Linearkombination aus diesen Vektoren geschrieben und verlaufen in entgegengesetzte Richtung.

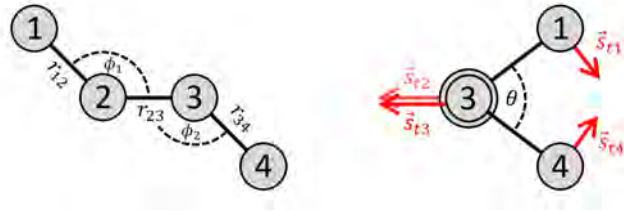


Abbildung 19: Konstruktion der s-Vektoren, sowie die benötigte Kennzahlen, für einen echten Diederwinkel. Die Atome 1 und 4 werden als Endatome bezeichnet. Die Atome 2 und 3 werden als Brückendatome bezeichnet. Der Winkel θ zeigt den entsprechenden Diederwinkel.

Für Diederwinkel dieser Form gilt:

$$\vec{s}_{t1} = -\frac{\mathbf{e}_{12} \times \mathbf{e}_{23}}{r_{12} \sin^2 \phi_2} \quad (26)$$

$$\vec{s}_{t2} = \frac{r_{23} - r_{12} \cos \phi_1}{r_{23} r_{12} \sin \phi_1} \frac{\mathbf{e}_{12} \times \mathbf{e}_{23}}{\sin \phi_1} + \frac{\cos \phi_2}{r_{23} \sin \phi_2} \frac{\mathbf{e}_{43} \times \mathbf{e}_{32}}{\sin \phi_2} \quad (27)$$

$$\vec{s}_{t3} = \frac{r_{32} - r_{43} \cos \phi_1}{r_{32} r_{43} \sin \phi_1} \frac{\mathbf{e}_{43} \times \mathbf{e}_{32}}{\sin \phi_1} + \frac{\cos \phi_2}{r_{32} \sin \phi_2} \frac{\mathbf{e}_{12} \times \mathbf{e}_{23}}{\sin \phi_2} \quad (28)$$

$$\vec{s}_{t4} = -\frac{\mathbf{e}_{43} \times \mathbf{e}_{32}}{r_{43} \sin^2 \phi_2} \quad (29)$$

Zu beachten ist der Unterschied im Vorzeichen (Differenz anstelle einer Summe) zwischen den $(\mathbf{e}_{12} \times \mathbf{e}_{23})$ und den $(\mathbf{e}_{43} \times \mathbf{e}_{32})$ Termen in Gleichung 27 und 28 im Vergleich

zur originalen Veröffentlichung von Wilson, Decius und Cross. Miyazawa und Fukushima [27] bemerkten diesen Fehler und wiesen darauf hin, dass die dadurch erzeugten internen Koordinaten nach der Transformation die Eckart-Bedingungen nicht mehr erfüllen. Umfassende Herleitungen dieser Gleichungen unter Berücksichtigung der Korrektur wurden auch von Williams [28] zusammengefasst.

Für die s-Vektoren der unechten Diederwinkel unterscheidet sich die Konstruktion der s-Vektoren leicht. Für den Fall, dass alle Atome in einer Ebene liegen, ergeben sich alle Vektoren aus einem einzigen Kreuzprodukt, sodass leicht zu erkennen ist, dass die Vektoren der Endatome und der sogenannten Ankeratome (siehe Abbildung 20) senkrecht auf der Molekülebene stehen und in dieselbe Richtung verlaufen. Der s-Vektor des Scheitelatoms ergibt sich als negative Linearkombination dieser Vektoren und verläuft somit in entgegengesetzte Richtung. Liegen die Atome nicht mehr in einer Ebene, so muss der Winkel θ bei der Konstruktion der Vektoren berücksichtigt werden.

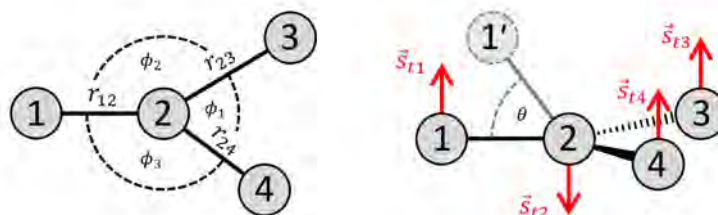


Abbildung 20: Konstruktion der s-Vektoren, sowie benötigte Kennzahlen, für einen unechten Diederwinkel. Das Atom 1 wird als Endatom bezeichnet. Die Atome 3 und 4 werden als Ankeratome bezeichnet. Das Atom 2 wird als Scheitelatom bezeichnet.

Die s-Vektoren der unechten Diederwinkel können mit folgenden Gleichungen konstruiert werden:

$$\vec{s}_{t1} = \frac{1}{r_{21}} \left(\frac{\mathbf{e}_{23} \times \mathbf{e}_{24}}{\cos \theta \sin \phi_1} - \tan \theta \mathbf{e}_{21} \right) \quad (30)$$

$$\vec{s}_{t3} = \frac{1}{r_{23}} \left[\frac{\mathbf{e}_{24} \times \mathbf{e}_{21}}{\cos \theta \sin \phi_1} - \frac{\tan \theta}{\sin^2 \phi_1} (\mathbf{e}_{23} - \cos \phi_1 \mathbf{e}_{24}) \right] \quad (31)$$

$$\vec{s}_{t4} = \frac{1}{r_{24}} \left[\frac{\mathbf{e}_{21} \times \mathbf{e}_{23}}{\cos \theta \sin \phi_1} - \frac{\tan \theta}{\sin^2 \phi_1} (\mathbf{e}_{24} - \cos \phi_1 \mathbf{e}_{23}) \right] \quad (32)$$

$$\vec{s}_{t2} = -\vec{s}_{t1} - \vec{s}_{t3} - \vec{s}_{t4} \quad (33)$$

Nachdem die s-Vektoren der entsprechenden internen Koordinaten eines Moleküls definiert wurden, kann daraus die spezifische Wilson B-Matrix erstellt werden.

Es ist zu erwähnen, dass McIntosh et al. auf Basis der Arbeit von Wilson, Decius und Cross eine gute Zusammenstellung aller zur Konstruktion von s-Vektoren nötigen Gleichungen sowie deren Herleitungen zur Verfügung gestellt haben. [23] Leichte Anpassungen der Gleichungssysteme für die unechten Diederwinkel versprechen darüber hinaus eine Reduktion des Rechenaufwandes. Dazu ergänzen sie das Set der vier in diesem Abschnitt thematisierten internen Koordinaten um eine Koordinate, die auch die Berücksichtigung linearer Bindungswinkel zulässt. Da lineare Winkel bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen und vielen interessanten metallorganischen Komplexen

auftreten, ist eine entsprechende mathematische Beschreibung im implementierten Code unerlässlich.

Allgemein ist die gesonderte Behandlung linearer Winkel notwendig, da die Elemente der s-Vektoren für Winkel mit einem Wert von ungefähr 180° unter Verwendung der Gleichungen 23, 24 und 25 unrealistisch hohe Werte annehmen. Dieses Problem tritt auch auf, wenn Diederwinkel eine Kombination von drei Atomen enthalten, die einen linearen Winkel bilden.

Für eine korrekte Beschreibung linearer Winkel muss das Schema in Abbildung 18 an diesen Spezialfall angepasst werden (siehe Abbildung 21). Ein zusätzlicher Punkt A wird so definiert, dass die Winkel ϕ_{12A} und ϕ_{A23} rechte Winkel sind. Eine Verbindung zwischen dem Atom 2 und dem neuen Punkt A erzeugt den Vektor \vec{U} , welcher zur Beschreibung der neuen s-Vektoren von linearen Winkeln benötigt wird.

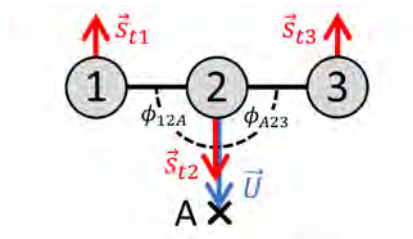


Abbildung 21: Konstruktion der s-Vektoren, sowie benötigte Kennzahlen, beispielhaft für einen linearen Winkel zwischen den Atomen 1, 2 und 3. Die Atome 1 und 3 sind Endatome, während das Atom 2 als Scheitelatom bezeichnet wird. Im Vergleich zu nicht-linearen Winkeln werden hier der Punkt A und der Vektor \vec{U} erzeugt.

Die s-Vektoren können dann wie folgt geschrieben werden:

$$\vec{s}_{t1} = -\frac{\vec{U}}{r_{21}} \quad (34)$$

$$\vec{s}_{t2} = -\vec{s}_{t1} - \vec{s}_{t3} \quad (35)$$

$$\vec{s}_{t3} = -\frac{\vec{U}}{r_{23}} \quad (36)$$

Um etwaigen Ungenauigkeiten vorzubeugen wird dieser Satz an Gleichungen nur verwendet, wenn der definierte Winkel über 175° liegt.

Für Diederwinkel werden in der Literatur für diesen speziellen Fall keine Gleichungen genannt. Stattdessen werden die betroffenen Diederwinkel durch eine Reihe anderer genauso gut geeigneter Diederwinkel ohne lineare Bestandteile ersetzt. Anschließend können die zuvor präsentierten Gleichungen für normale Diederwinkel zur Berechnung der s-Vektoren verwendet werden.

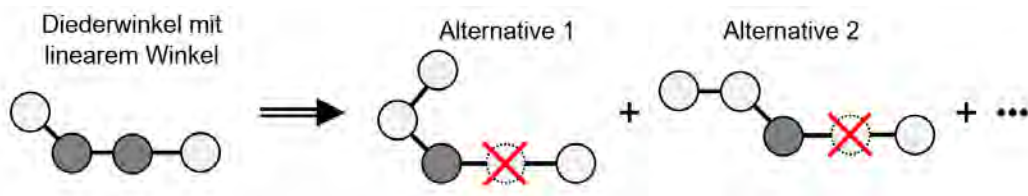


Abbildung 22: Visualisierung, wie Diederwinkel mit linearen Bestandteilen durch eine Reihe verschiedener gleichwertiger Diederwinkel ersetzt werden. Das Atome, in dem beide Winkel zur Bildung eines Diederwinkels übereinstimmen ist mit einem dunklen Grau markiert.

3.3.4 Konstruktion der Wilson B-Matrix

Wie die Gleichungen 19 und 20 in Abschnitt 3.3 zeigen, enthält die Wilson B-Matrix alle Angaben der internen Koordinaten und kann sukzessive aus den s-Vektoren der zuvor definierten internen Koordinaten aufgebaut werden.

Dabei ist die Reihenfolge, wie die Elemente der s-Vektoren in der Wilson B-Matrix gespeichert werden, wichtig, denn sie ermöglicht es, die nachfolgende Berechnung einiger Matrixelemente nachzuvollziehen. Dazu enthalten die ersten Zeilen die Angaben zu den s-Vektoren von Bindungen, gefolgt von den s-Vektoren der Bindungswinkel. In den letzten Zeilen werden die s-Vektoren der Diederwinkel gespeichert. Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau der Wilson B-Matrix für ein kleines Molekül.

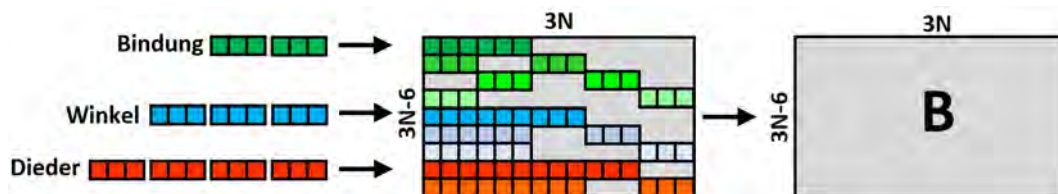


Abbildung 23: Schematischer Aufbau der Wilson B-Matrix aus den s-Vektoren der internen Koordinaten. Bindungen (grün), Winkel (blau) und Dieder (rot) werden sukzessive und in dieser Reihenfolge in der B-Matrix gespeichert. Die Dimensionen gelten unter Verwendung des Z-Matrix Formalismus.

Die Gestalt der B-Matrix ist abhängig von der Topologie der Moleküle. Abhängig davon welche Methode verwendet wird, um einen nichtredundanten Satz interner Koordinaten zu erzeugen, unterscheidet sich die Dimension der B-Matrix. Unter Verwendung des Z-Matrix-Formalismus beträgt die Dimension immer $(3N - 6) \times (3N)$. Wird zur Konstruktion der B-Matrix ein redundanter Satz an internen Koordinaten verwendet und erst später mittels Diagonalisierung reduziert, wird die B-Matrix entsprechend größer. Dieser Satz interner Koordinaten wird von Baiardi et al. [7] als primitive interne Koordinaten (**P**imitive **I**nternal **C**oordinates (**PIC**)) bezeichnet. Die Dimension entspräche dann $n_r \times 3N$, wobei n_r die Anzahl redundanter interner Koordinaten ist.

3.3.5 Konstruktion der Wilson G-Matrix

Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 erwähnt, wird die potentielle Energie üblicherweise über Terme ausgedrückt, die den internen Koordinaten ähnlich sind. Als ein Beispiel soll das Hooke'sche Gesetz [29] genannt werden, welches im Prinzip eine definierte Kraftkonstante mit einer Veränderung atomarer Abstände zur Berechnung der potentiellen Energie verwendet. Die kinetische Energie kann im Gegenzug dazu besser in Form von kartesischen Koordinaten wiedergegeben werden. Die sogenannte Wilson G-Matrix je-

doch stellt einen Satz von Matrixelementen bereit, mit dem auch die kinetische Energie in einem internen Koordinatensystem dargestellt werden kann. [2, 30]

Darüber hinaus ist die Wilson G-Matrix notwendig, um in einem folgenden Schritt auf der Basis der definierten internen Koordinaten die kartesischen Normalmoden in das interne Koordinatensystem zu überführen. Nach Wilson et al. können die Matrixelemente der G-Matrix wie folgt berechnet werden:

$$G_{tt'} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{m_i} B_{ti} B_{t'i} \quad (37)$$

Für eine entsprechende Implementierung im Programm eignet sich die Schreibweise in Form von Matrizen. Die Massenmatrix \mathbf{M} enthält die Massen der Atome auf der Diagonalen. Die Summe in Gleichung 37 beinhaltet alle Raumrichtungen jedes Atoms ($3N$), sodass auch die Massenmatrix die Masse jedes Atoms drei Mal enthalten muss. Daraus folgt die Gleichung der folgenden Form:

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^T \quad (38)$$

Aus Gleichung 38 resultiert die $(3N - 6) \times (3N - 6)$ -dimensionale G-Matrix (oder $n_r \times n_r$, sofern PIC verwendet werden). Abbildung 24 zeigt ein anschauliches Schema dieser Berechnung.

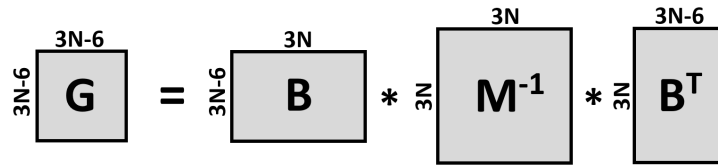


Abbildung 24: Schematische Berechnung der Wilson G-Matrix mit den dazugehörigen Dimensionen der benötigten Matrizen.

Es ist zu erwähnen, dass analog zu den formulierten Gleichungen der s-Vektoren auch nur eine begrenzte Anzahl möglicher Gleichungen zur Berechnung der G-Matrix Elemente resultieren. Zum Beispiel kann das Matrixelement G_{11} , wenn S_1 eine Bindung beschreibt, als Summe der reziproken Massen der beteiligten Atome geschrieben werden. Diese vereinfachten Ausdrücke eignen sich besonders zur Überprüfung des implementierten Codes und werden daher im Anhang aufgelistet (siehe Abschnitt 7.3).

3.3.6 Konstruktion der \mathbf{B}' -, \mathbf{G}' - und \mathbf{B}'' -Matrix

Folgende Zusammenhänge werden benötigt, um eventuell vorhandene Redundanzen im verwendeten Satz interner Koordinaten zu entfernen und ein Set nichtredundanter orthogonaler Koordinaten zu erzeugen, sofern dies nicht bereits durch die Verwendung des Z-Matrix-Formalismus geschehen ist. Sie sollen im Folgenden als \mathbf{S}' und \mathbf{S}'' bezeichnet werden.

$$S'_t = \sum_{i=1}^{3N} B'_{ti} \xi_i \quad (39)$$

$$S''_t = \sum_{i=1}^{3N} B''_{ti} \xi_i \quad (40)$$

Zu erkennen ist, dass die Berechnung der B-Matrizen unabhängig von dem verwendeten Satz interner Koordinaten ähnlich ist. Dazu ist die Dimension unter Verwendung des Z-Matrix Formalismus stets identisch. Werden eingangs redundante interne Koordinaten verwendet, nimmt die Dimension der entsprechenden B-Matrix sukzessive ab. Die zur Berechnung nichtredundanter interner Koordinaten nötige B' -Matrix kann wie folgt erhalten werden:

$$\mathbf{B}' = \mathbf{a}^T \mathbf{B} \quad (41)$$

Dabei enthält die Matrix \mathbf{a} alle Eigenvektoren der Wilson G-Matrix, deren Eigenwerte ungleich Null sind. Diese Selektion an dieser Stelle, welche durch eine Diagonalisierung oder Singulärwertzerlegung der G-Matrix erfolgt, identifiziert die nichtredundanten Koordinaten, welche in der B' -Matrix zusammengefasst werden. Entsprechende Substitutionen in Gleichung 42 mit Gleichung 41 zeigt erneut, dass die Matrix \mathbf{a} die Wilson G-Matrix diagonalisiert und die G' -Matrix dementsprechend die Eigenwerte der G-Matrix auf der Diagonalen je nach Wahl der Zerlegungsmethode in auf- oder absteigender Reihenfolge enthält.

$$\mathbf{G}' = \mathbf{B}' \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}'^T \quad (42)$$

$$\mathbf{G}' = \mathbf{a}^T \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^T \mathbf{a} \quad (43)$$

$$\mathbf{G}' = \mathbf{a}^T \mathbf{G} \mathbf{a} \quad (44)$$

Im Folgenden sind auch für diese Operationen die schematischen Matrixmultiplikationen in Abbildung 25 und 26 gezeigt.

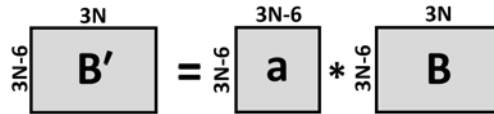


Abbildung 25: Schematische Berechnung der B' -Matrix mit den dazugehörigen Dimensionen der benötigten Matrizen. Die Matrix \mathbf{a} enthält die Eigenvektoren der Wilson G-Matrix.

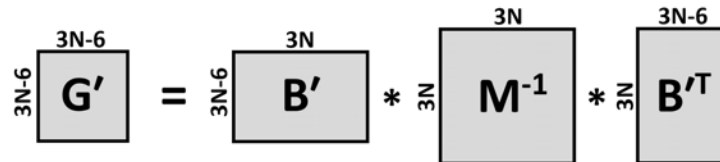


Abbildung 26: Schematische Berechnung der G' -Matrix mit den dazugehörigen Dimensionen der benötigten Matrizen. Die G' -Matrix enthält die Eigenwerte der Wilson G-Matrix auf der Diagonalen.

Um die Orthogonalität der erzeugten internen Koordinaten zu garantieren wird im Folgenden die B'' -Matrix erzeugt. Sie dient neben der Berechnung eines nichtredundanten orthogonalen Sets interner Koordinaten auch zur Transformation der kartesischen Normalmoden. (siehe Abschnitt 3.4). Zur Berechnung der B'' -Matrix wird folgender Zusammenhang benutzt:

$$\mathbf{B}'' = \mathbf{G}'^{-\frac{1}{2}} \mathbf{B}' \quad (45)$$

Abbildung 27 zeigt auch für diese Gleichung ein Schema der Matrixmultiplikation mit den entsprechenden Dimensionen.

$$\begin{array}{ccc}
 & 3N & \\
 3N-6 & \boxed{\mathbf{B}''} & \\
 & \parallel & \\
 & 3N-6 & \boxed{\mathbf{G}'^{-\frac{1}{2}}} & * & 3N-6 & \boxed{\mathbf{B}'} & 3N \\
 & & & & & &
 \end{array}$$

Abbildung 27: Schematische Berechnung der \mathbf{B}'' -Matrix mit den dazugehörigen Dimensionen der benötigten Matrizen. Die \mathbf{B}'' -Matrix wird zur Berechnung nichtredundanter orthogonaler Koordinaten benötigt.

Nachdem alle notwendigen Matrizen zur Koordinatentransformation zwischen kartesischen und internen Koordinaten ausführlich erklärt wurden, ergeben sich hinsichtlich der Erzeugung adiabatischer Franck-Condon Spektren zwei weitere Fragen.

- Zur Berechnung der FCF werden die Normalmoden in der entsprechenden Basis benötigt. Daher stellt sich die Frage, wie kartesische Normalmoden in das interne Koordinatensystem überführt werden können.
- Die Relation zweier Geometrien zueinander kann durch die lineare Duschinsky-Transformation quantifiziert werden. Basis dieser Transformation sind die Duschinsky-Matrix und ein Verschiebungs-Vektor in der entsprechenden Basis, was zu der Frage führt, inwiefern die Ausdrücke der Duschinsky-Transformation angepasst werden müssen, damit sie auch im internen Koordinatensystem gelten.

Die folgenden Abschnitte sollen diese Fragen abschließend klären.

3.4 Normalmoden in internen Koordinaten

Als Schwingung eines Moleküls wird die periodische und simultane Bewegung aller Atome im System um ihre Gleichgewichtslage bezeichnet. Für den Fall, dass alle Atome ihre maximale Auslenkung und ihre Gleichgewichtslage zur selben Zeit passieren, kann diese Schwingung als Normalschwingung oder Normalmode bezeichnet werden. Die hinreichende Bedingung für eine Normalmode ist demnach, dass sich alle Atome mit der selben Frequenz und gleicher Phase bewegen. In massengewichteten Koordinatensystemen sind die maximalen Auslenkungen der Atome jedoch stets verschieden und von der Masse des betrachteten Atoms abhängig. [8]

Es wird in verschiedene Schwingungsformen unterschieden. Die verschiedenen Arten von Schwingungen sind in der nachfolgenden Abbildung 28 zu erkennen. Bei der sogenannten Valenzschwingung ändern sich lediglich Bindungslängen. Abhängig davon, ob eine gleichzeitige Bindungsdehnung bzw. Bindungsdehnungen und -stauchungen erfolgen, kann dazu in symmetrische und asymmetrische Valenzschwingungen unterschieden werden. Bei Deformationsschwingungen hingegen bleiben die Bindungslängen identisch und nur die Bindungswinkel verändern sich. Torsionsschwingungen beschreiben die Veränderung von Winkeln zwischen zwei Ebenen.



Abbildung 28: Schematische Darstellung der drei Normalmoden eines Wassermoleküls. Unterscheidung in Valenz- und Deformationsschwingungen.

Für komplexere Systeme werden ebenfalls Torsionsschwingungen beobachtet, welche eine Veränderung der Diederwinkel unter Erhalt der Bindungslängen darstellen. Dass Normalmoden intuitiv durch Kennzahlen, die internen Koordinaten entsprechen, beschrieben werden, bestätigt die deutlich höhere Anschaulichkeit. Da jedoch auch die Schwingungen der optimierten Strukturen in kartesischen Koordinaten dargestellt werden, ist eine analoge Transformation der Normalmoden in das interne Koordinatensystem erforderlich. Die zuvor erläuterten Zusammenhänge können in diesem Fall angewendet werden. Mithilfe der zuvor bestimmten \mathbf{B}'' -Matrix und der Massenmatrix können entsprechende Moden über folgende Gleichung berechnet und in die orthogonale nichtredundante interne Basis überführt werden.

$$\mathbf{L}^I = \mathbf{B}'' \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{L}^C \quad (46)$$

Diese Umrechnung hat zur Folge, dass die Dimension der Normalmoden von $(3N) \times (3N - 6)$ auf $(3N - 6) \times (3N - 6)$ reduziert wird. Jede Normalmode wird nun nicht mehr in dreidimensionalen Kernbewegungen ausgedrückt, sondern über die entsprechenden Veränderungen der Bindungslängen, -winkel und Diederwinkel.

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass dieser neue Satz an internen Normalmoden ausreicht um die Duschinsky-Matrix berechnen zu können. Etwaige Anpassungen für den Verschiebungs-Vektor sollen vorgestellt werden.

3.5 Duschinsky-Transformation in internen Koordinaten

Duschinsky formulierte die Beziehung zweier unterschiedlicher Geometrien mithilfe einer linearen Transformation, der Duschinsky-Transformation [21]. Sie überführt die Normalmoden einer Ausgangsgeometrie mittels linearer Transformation in die Basis der Endgeometrie oder umgekehrt unter Verwendung einer Rotationsmatrix (Duschinsky-Matrix) und einem sogenannten Verschiebungs-Vektor.

$$\mathbf{L}' = \mathbf{J} \mathbf{L} + \vec{K} \quad (47)$$

\mathbf{L}', \mathbf{L} = Normalkoordinaten in der entsprechenden Basis
 \mathbf{J} = Duschinsky-Matrix
 \vec{K} = Verschiebungs-Vektor

Die Duschinsky-Matrix ist idealerweise unimodular, doch der Vergleich zweier Strukturen in unterschiedlichen Basen stellt eine Näherung dar, welche ihre Gültigkeit behält, wenn sich die Strukturen nur infinitesimal voneinander unterscheiden. Unter Verwendung des kartesischen Koordinatensystems kann die Determinante der Duschinsky-Matrix dazu dienen, die Güte dieser Näherung zu beurteilen. Signifikante Abweichungen von der Unimodularität sollten Anlass sein, das interne Koordinatensystem zu verwenden.

Die Beschreibung der Geometrien mit internen Koordinaten und deren Beziehung mit einer eigenen Duschinsky-Matrix verspricht eine bessere Darstellung starker Auslenkungen. Allgemein gilt jedoch, dass die Duschinsky-Matrix in der Basis der kartesischen Koordinaten (J_X) und der internen Koordinaten (J_I) identisch ist, wenn das folgende Produkt der Wilson B-Matrizen in den entsprechenden Basen der Einheitsmatrix entspricht.

$$\mathbf{J}^C = \mathbf{J}^I \quad \text{nur, wenn} \quad \mathbf{B}_1^{-1} \mathbf{B}_2 = \mathbf{I} \quad (48)$$

$\mathbf{J}^C, \mathbf{J}^I$ = Duschinsky-Matrix in der entsprechenden Basis
 $\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2$ = Wilson B-Matrix der entsprechenden Geometrie
 \mathbf{I} = Einheitsmatrix

Gemäß der allgemeinen Gleichung 47 kann gezeigt werden, dass eine Reihe von Normalkoordinaten über folgende Relation ineinander überführt werden können:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L}_1^T \mathbf{L}_2 \quad (49)$$

$\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2$ = Normalmoden der entsprechenden Geometrie

Die Normalmoden entsprechen jeweils den massengewichteten Eigenvektoren der Hesse-Matrix. In dieser Schreibweise werden die Normalmoden der zweiten Geometrie (\mathbf{L}_2) in Bezug auf die Normalmoden der ersten Geometrie (\mathbf{L}_1) dargestellt. Diese Beziehung kann unter Verwendung kartesischer Koordinaten ohne weiteres verwendet werden. Bei internen Koordinaten (\mathbf{L}^I) können die bereits bekannten Beziehungen genutzt werden.

$$\mathbf{J}^I = \mathbf{L}_1^{I T} \mathbf{L}_2^I \quad (50)$$

$$= \mathbf{L}_1^C T \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{B}_1'' \mathbf{B}_2'' \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{L}_2^C \quad (51)$$

$$= \mathbf{L}_1^C T \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{B}_1^T \mathbf{a}_1 \mathbf{G}_1'^{-\frac{1}{2}} \mathbf{G}_2'^{-\frac{1}{2}} \mathbf{a}_2^T \mathbf{B}_2 \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{L}_2^C \quad (52)$$

Mit Gleichung 52 wird die Unimodularität der Duschinsky-Matrix garantiert. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass die eingangs erzeugten orthogonalen nichtredundanten Sätze an internen Koordinaten für beide Geometrien hinreichend identisch sind. Für kleine Moleküle ist das der Fall. Für größere Strukturen hingegen ist es vorteilhaft die Normalmoden der zweiten Struktur in der Basis der ersten Geometrie darzustellen. Das impliziert die folgende Substitution in Gleichung 52:

$$\mathbf{G}_2'^{-\frac{1}{2}} \mathbf{a}_2^T \rightarrow \mathbf{G}_1'^{-\frac{1}{2}} \mathbf{a}_1^T \quad (53)$$

Durch diese Substitution geht die Orthogonalität verloren. Folglich ist die Determinante der erzeugten Duschinsky-Matrix nicht mehr Eins und eine vergleichbare Transformation der Normalmoden der ersten Struktur in die Basis der zweiten Geometrie ist nicht durch die Transponierte der Duschinsky-Matrix gegeben.

Neben der Duschinsky-Rotation hat auch die Differenz der Geometrien, welche gemäß Gleichung 47 durch den Verschiebungs-Vektor quantifiziert wird, einen Einfluss auf die Auflösung von adiabatischen Anregungsspektren. Nach Reimers [1] hat die Verschiebung sogar den größeren Einfluss auf das Spektrum als die Rotation. In kartesischen Koordinaten kann der Vektor wie folgt berechnet werden:

$$\vec{K}^C = \mathbf{L}_1^C T \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \Delta \xi \quad (54)$$

Um diesen Ausdruck in das interne Koordinatensystem überführen zu können, werden die Überlegungen aus Gleichung 40 und 46 verwendet. So können sowohl die kartesischen Verschiebungs-Koordinaten (ξ) als auch die kartesischen Normalmoden (\mathbf{L}^C) transformiert werden. Beide werden gleichermaßen durch die in Abschnitt 3.3.6 definierten Matrizen in die orthogonale nichtredundante Basis überführt. Dadurch kann der folgende Zusammenhang definiert werden.

$$\vec{K}^I = \mathbf{L}_1^I T \mathbf{B}_1'' \Delta \xi \quad (55)$$

$$= \mathbf{L}_1^I T \mathbf{G}_1'^{-\frac{1}{2}} \mathbf{a}_1^T \Delta \xi \quad (56)$$

Die Normalmoden und der Verschiebungs-Vektor in internen Koordinaten stellen zusammen mit den Schwingungsfrequenzen alle notwendigen Angaben dar, die in das interne Koordinatensystem überführt werden müssen, um die Berechnung eines adiabatischen Anregungsspektrums im internen Koordinatensystem durchzuführen. Es ist zu erwähnen, dass die Routinen zur Berechnung der Franck-Condon Integrale und Ratenkonstanten den Verschiebungs-Vektor mit einheitenlosen Elementen erwarten. Dazu werden die Elemente mit einem Konversionsfaktor und der Wurzel der entsprechenden Frequenz multipliziert.

3.6 Implementierung

3.6.1 Die neue Subroutine

Die Koordinatentransformation kann mithilfe der neu implementierten Subroutine namens `makeInternalCoords` durchgeführt werden. Sie benötigt die folgenden Angaben, die im VIBES-Programm eingangs definiert und deklariert wurden:

- **maxatoms, matom** Parameter, die die maximale bzw. tatsächliche Anzahl von Atomen enthält und hauptsächlich zur Deklaration der Matrizen und als Laufparameter verwendet wird.
- **coord** Tensor, der die kartesischen Koordinaten beider Strukturen enthält.
- **atomass** Vektor mit den Massen der Atome. Er wird benötigt, um die Massmatrix aufzubauen. Die Vektorelemente beider Zustände sind stets identisch.
- **normalmod** Tensor, der die Normalmoden beider Strukturen enthält.
- **freqin_vec** Vektor, der die Frequenzen des finalen Zustandes enthält.
- **internalModesFileX** Matrix, in der die Normalmoden in internen Koordinaten ausgegeben werden. Es werden jeweils eine Matrix für den Ausgangszustand ($X=1$) und den Endzustand ($X=2$) geschrieben.
- **jInt, deltaInt** Diese Variablen enthalten die Duschinsky-Matrix und den Verschiebungs-Vektor in internen Koordinaten.

Nachdem die internen Normalmoden an die `DELTABUILD`-Routine übergeben wurden, ist der Rest der Methode identisch.

3.6.2 Der neue Eingabeparameter

Die Benutzung des VIBES-Programmes soll für den Nutzer prinzipiell identisch bleiben. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Eingabeparameter implementiert, mit dem von einer Berechnung eines Spektrums in kartesischen Koordinaten auf die Berechnung in internen Koordinaten gewechselt werden kann.

- **\$intern** Mit diesem Kennwort kann die entsprechende Koordinatentransformation forciert werden.

Der Eingabeparameter kann an einer beliebigen Stelle im standardisierten Input stehen, solange er vor dem Parameter `$end` steht, welcher die Eingabe beendet.

3.6.3 Der neue Output

Sofern der entsprechende Eingabeparameter enthalten ist, finden sich in der `vibes.out`-Datei Angaben zur Topologie des Moleküls. Es werden alle vorhandenen Bindungen unter Angabe der Atomnummern, Atomtypen und Bindungslängen angegeben. Vergleichbare Angaben werden für die möglichen Bindungswinkel und Diederwinkel aufgelistet. Darauf folgt eine Auflistung der größten geometrischen Veränderungen aufgeteilt auf die verschiedenen internen Koordinaten. Angaben zu den Eigenwerten der nicht-redundanten Koordinaten und die Determinanten der Duschinsky-Matrizen dienen zur Evaluation der Ergebnisse. Abgesehen von der `vibes.out`-Datei werden weitere Dateien erzeugt, die die generierten Matrizen enthält. Sie dienen zur Visualisierung der Ergebnisse.

4 Technische Details zu den Rechnungen

Im Folgenden finden sich die grundlegenden Angaben zu den durchgeführten Rechnungen. Etwaige Abweichungen oder Spezifizierungen der Eingabeparameter insbesondere für die VIBES-Rechnungen werden mit der Vorstellung der Ergebnisse hervorgehoben.

4.1 Geometrieoptimierungen

Die Startgeometrien aller untersuchten Strukturen wurden mit dem Programm Avogadro [31] erstellt. Die Geometrieoptimierungen für den elektronischen Grundzustand und etwaige elektronisch angeregte Zustände wurden mit Gaussian 16 [32] durchgeführt. Dabei wurde das B3-LYP-Funktional [33] und der SNSD-Basissatz [34] verwendet. Der SNSD-Basissatz kann erhalten werden, indem zusätzlich zur 6-31G(d,p)-Basis eine s-Funktion (für alle Atome außer Wasserstoff) und eine diffuse Funktion (p-Funktion für Wasserstoff und s-,p-,d-Funktionen für alle anderen Atome) ergänzt werden. Die Koeffizienten der entsprechenden Funktion sind in der angegebenen Referenz oder im Anhang zu finden (siehe 7.1). Die angeregten Singulett-Zustände wurden mit der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) optimiert. Zur Überprüfung, dass es sich bei den optimierten Geometrien um Minima auf der Potenzialfläche handelt, wurden Frequenzanalysen mit Gaussian 16 durchgeführt. Für den Fall, dass keine imaginäre Schwingungsfrequenz gefunden wurde, wurde die Struktur für die Charakterisierung mittels DFT/MRCI-Methode und die Berechnung der Spektren verwendet.

Lösemittleffekte wurden in allen Fällen mittels des polarisierbaren Kontinuummodells (**P**olarizable **C**ontinuum **M**odel (PCM)) berücksichtigt. Dabei wurden zur Konstruktion der Lösemittelkavität die folgenden Radien verwendet: 1,443 Å für Wasserstoff, 1,926 Å für Kohlenstoff, 1,750 Å für Sauerstoff und 1,830 Å für Stickstoff. Der Skalierungsfaktor beträgt 1,1. Die elektrischen Feldkonstanten für die verwendeten Lösemittel sind: $\epsilon = 78,36$ und $\epsilon_\infty = 1,78$ für Wasser sowie $\epsilon = 24,85$ und $\epsilon_\infty = 1,852$ für Ethanol. Diese Angaben entsprechen den Standard-Werten für die PCM-Modelle in Gaussian.

4.2 DFT/MRCI

Zur ausführlichen Charakterisierung der elektronischen Zustände wurden an den optimierten Geometrien DFT/MRCI-Rechnungen [35, 36] mit R2016-Hamiltonoperator [37], BH-LYP-Funktional [38] und def2-TZVPPD Basissatz [39, 40] für den Grundzustand sowie den ersten 20 angeregten Singulett- und 20 angeregten Triplett-Zuständen durchgeführt. Dabei wurde immer ein erster Durchlauf mit dem Energieselektions-schwellwert von $0,8 E_h$ und ein zweiter Durchlauf mit $1,0 E_h$ berechnet. Kernnahe Orbitale mit einer Energie kleiner als $-3 E_h$ und Valenzorbitale mit einer Energie größer als $2 E_h$ wurden eingefroren. Es wurden maximal Doppelanregungen mit 10 Elektronen in 10 Orbitalen berücksichtigt.

Da für Imidazol eine Reihe verschiedener Rydbergzustände erwartet werden, ist die Verwendung des diffusen Basissatzes zur korrekten Beschreibung der elektronisch angeregten Zustände notwendig. Serrano-Andrés et al. [39, 40] zeigten bereits, dass die verwendeten Rydberg-Funktionen vernachlässigbare Effekte auf die energetische Lage der Valenzzustände haben, sodass falsche Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können. Aus diesem Grund wurde diese Basis konsistent für alle Moleküle verwendet.

Um die Ergebnisse besser mit der Referenz vergleichen zu können, wurden die elektronisch angeregten Zustände an den optimierten Geometrien auch mithilfe von TD-DFT berechnet. Entsprechende Einzelpunktrechnungen wurden mit Gaussian durchgeführt.

4.3 TheoDORE

Das Programmpaket TheoDORE [41] wurde verwendet, um Rechnungen für elektronisch angeregte Zustände effizient und anschaulich auswerten zu können. Für Moleküle, die sich fragmentieren ließen, wurde eine Fragment-basierte Analyse durchgeführt, die einen Rückschluss auf den Anregungscharakter zulässt.

4.4 VIBES

Temperaturabhängige adiabatische Franck-Condon-Spektren für die Absorption der untersuchten Moleküle wurden mit dem Programm VIBES [5, 6] berechnet. Für die Berechnung eines Spektrums sind folgende Eingabeparameter nötig: Anzahl der Integrationspunkte, Intervall [fs], Dämpfung [cm^{-1}] und Temperatur [K]. Konkrete Angaben über die Wahl der Parameter variieren und werden in den speziellen Fällen bei Bedarf erwähnt.

4.5 Sonstige verwendete Programme

Die Abbildungen der optimierten Geometrien sowie die Orbitalbilder und Differenzdichten wurden mit jmol [42] angefertigt. Eine effiziente Visualisierung der geometrischen Unterschiede zwischen den Strukturen erfolgte mit dem Programm VMD [43].

5 Ergebnisse

5.1 Untersuchung von Imidazol

Das kleinste der untersuchten Moleküle ist das Imidazol. Imidazol-Derivate, wie beispielsweise die Aminosäure Histidin, welches Imidazol in der Seitenkette trägt, oder Adenin, eine der Nukleinbasen in der DNA, sind weit verbreitet in komplexen biologischen Systemen. Letztere war bereits oft Gegenstand ausführlicher Studien und wurde hinsichtlich der photophysikalischen Eigenschaften intensiv untersucht. Eine Vielzahl experimenteller und theoretischer Studien zeigen die Relevanz des fünfgliedrigen heterozyklischen Fragments dieser Aminosäuren sowohl für Absorptionsprozesse im UV-Bereich, als auch strahlungslose Desaktivierungspfade. [44–48] Eine Untersuchung von Imidazol eignet sich daher sehr gut als Modellsystem für komplexere Moleküle.

5.1.1 Der elektronische Grundzustand S_0 von Imidazol

Die nachfolgende Abbildung zeigt die optimierte Geometrie des Imidazols im elektronischen Grundzustand. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen von Baiardi et al. [7] und den Absorptionsspektren in wässriger Lösung, wurde diese Optimierung ebenfalls in Wasser, simuliert durch das entsprechende PCM, durchgeführt.

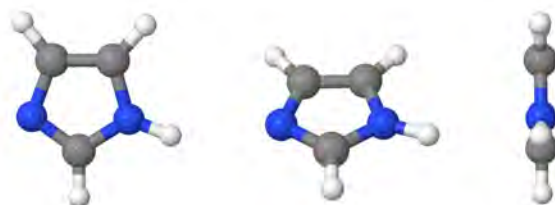


Abbildung 29: Optimierte Geometrie des elektronischen Grundzustandes von Imidazol in Wasser. Frontalansicht (links), Schrägansicht (mittig) und Seitenansicht (rechts).

Im Einklang mit den zuvor genannten Quellen ist die optimierte Geometrie des Imidazols im Grundzustand planar. Etwaige geometrische Veränderungen lassen sich durch verschiedene Ansichten besser visualisieren, daher wurden neben der Frontansicht auch eine schräge Ansicht und eine Seitenansicht des Moleküls gezeigt. Nicht zuletzt, weil eine starke Deformation im Rahmen einer elektronischen Anregung stattfindet, wurde diese Art der Darstellung und dieses Molekül als Testsystem ausgewählt.

5.1.2 Die elektronisch angeregten Zustände von Imidazol

Experimentelle Absorptionsspektren von Imidazol in der kondensierten Phase [44,45,47] und der Gasphase [44,46,48] zeigen eine Reihe verschiedener Anregungen, welche insbesondere durch quantenchemische *ab initio* Berechnungen hinreichend interpretiert werden konnten.

Imidazol zeigt in wässriger Lösung keine Absorption jenseits von 250 nm. Die elektronisch angeregten Zustände liegen energetisch daher 5 eV oder mehr über dem Grundzustand S_0 . Das Absorptionsmaximum liegt bei 207 nm (5,99 eV) und resultiert aus einer $^1\pi\pi^*$ -Anregung. Ein zweiter Übergang zeigt sich bei 190 nm (6,53 eV) und ist ebenfalls einem $^1\pi\pi^*$ -Übergang zuzuordnen. Diese Zustände sorgen für das breite, strukturlose Absorptionsspektrum in Lösung.

Das Gasphasenspektrum weist zusätzlich dazu zwei scharfe Banden bei 198 nm (6,26 eV) und 194 nm (6,40 eV) auf, welche basierend auf theoretischen Berechnungen den ${}^1\pi\sigma_{CH}^*$ und ${}^1n\pi_{NH}^*$ Zuständen zugeordnet werden können. Ausgehend von der Grundzustandsgeometrie des Imidazols zeigen diese Anregungen jedoch aufgrund der quasi- C_{2v} Symmetrie (C_2 -Achse durch die NH-Bindung) nur geringe Intensitäten.

Zur Bestätigung der in der Literatur gezeigten Übergänge wurde an der optimierten Geometrie des elektronischen Grundzustandes eine Einzelpunktrechnung mit TD-DFT unter Verwendung des zur Optimierung verwendeten B3-LYP-Funktional und SNSD-Basissatzes durchgeführt. Einen entsprechenden Vergleich liefert eine DFT/MRCI Rechnung. Für eine hinreichend gute Beschreibung der Rydbergzustände wurde auf den def2-TZVPPD Basissatz zurückgegriffen. Er wurde bereits von Serrano-Andrés et al. [39] zur Beschreibung ähnlicher Zustände verwendet. Die nachfolgende Tabelle enthält die wichtigsten Ergebnisse dieser Berechnungen für die fünf niedrigsten angeregten Zustände.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Einzelpunktrechnung mit TD-DFT und die DFT-MRCI-Rechnung an der optimierten Grundzustandsgeometrie von Imidazol. Angaben zu den energetisch niedrigsten fünf angeregten Singulett-Zuständen. H \equiv HOMO, L \equiv LUMO.

Zustand	TD-DFT					DFT/MRCI				
	Orbitale	Anteil	Art	f	E[eV]	Orbitale	Anteil	Art	f	E[eV]
S ₁	H \rightarrow L	0,99	$\pi\sigma_{NH}^*$	0,003	5,63	H \rightarrow L	0,95	$\pi\sigma_{NH}^*$	0,006	6,08
S ₂	H \rightarrow L+1	0,89	$\pi\pi^*$	0,189	6,25	H \rightarrow L+1	0,67	$\pi\pi^*$	0,174	6,27
	H \rightarrow L+4	0,05	$\pi\pi^*$			H \rightarrow L+5	0,15	$\pi\pi^*$		
S ₃	H \rightarrow L+2	0,99	$\pi\sigma_{CH}^*$	0,028	6,27	H \rightarrow L+5	0,42	$\pi\pi^*$	0,075	6,74
						H-1 \rightarrow L+1	0,27	$\pi\pi^*$		
S ₄	H \rightarrow L+3	0,99	$\pi\sigma_{CH}^*$	0,011	6,41	H-2 \rightarrow L+1	0,78	$n\pi_{NH}^*$	0,007	6,76
						H-2 \rightarrow L+5	0,11	$n\pi_{NH}^*$		
S ₅	H-1 \rightarrow L+1	0,97	$n\pi_{NH}^*$	0,004	6,73	H \rightarrow L+2	0,92	$\pi\sigma_{CH}^*$	0,035	6,89

Die Anregung aus dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) bildet dabei unabhängig von der Wahl der Methode den energetisch niedrigsten angeregten Singulettzustand, welcher maßgeblich durch eine Anregung aus einem π -Orbital in das σ_{NH}^* -Orbital charakterisiert wird. Den mit Abstand hellsten Zustand in Anbetracht der Oszillatorstärken der aufgelisteten Zustände bildet der S₂ charakterisiert durch eine ${}^1\pi\pi^*$ -Anregung.

Diese Ergebnisse können auch mithilfe von sogenannten Differenzdichten visualisiert werden. Für die Differenzdichten werden die Molekülorbitalkoeffizienten aller am elektronischen Übergang beteiligten Orbitale (gewichtet nach ihrem Anteil an der Anregung) subtrahiert. Dabei werden die Ab- und Zunahme von Elektronendichte im Rahmen der elektronischen Anregung durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet. Die nachfolgende Abbildung 30 zeigt die Differenzdichten zu den in Tabelle 1 aufgelisteten Singulett-Zuständen. Eine Abnahme der Elektronendichte wird in Violett und eine Zunahme der Elektronendichte in Gelb gekennzeichnet.

Deutlich zu erkennen sind die Rydberg-Zustände für den S₁ und S₅, bei denen im Vergleich zum Grundzustand eine erhöhte Elektronendichte in einer großen Entfernung vom Zentrum des Moleküls zu finden ist. Die Differenzdichte des S₂ zeigt eine Umverteilung der Elektronendichte von dem Abschnitt des Imidazols mit der Kohlenstoff-Doppelbindung auf die Heteroatome und die C-H-Bindung dazwischen.

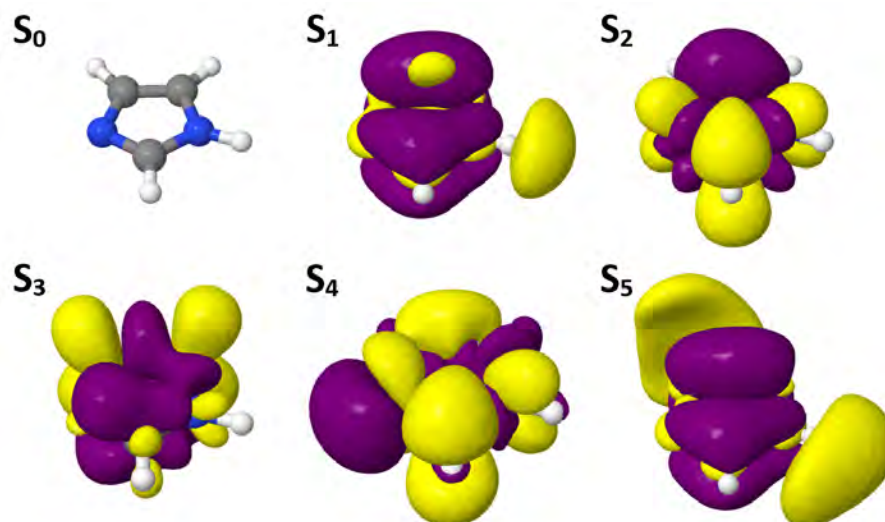


Abbildung 30: Die Grundzustandsgeometrie (S_0) und Differenzdichten der fünf energetisch niedrigsten elektronisch angeregten Singulett-Zustände (S_1 - S_5) von Imidazol in Wasser. Eine Abnahme der Elektronendichte wird in Violett und eine Zunahme der Elektronendichte wird in Gelb gekennzeichnet.

Sowohl die vorangestellten Berechnungen als auch die präsentierten Ergebnisse aus der Literatur zeigen, dass der ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand den intensivsten Übergang darstellt. Aus diesem Grund soll dieser elektronisch angeregte Zustand im Folgenden optimiert und für die Berechnung des adiabatischen Absorptionsspektrums verwendet werden.

Da Baiardi et al. [7] keine Angaben zur Geometrie des untersuchten angeregten Zustandes von Imidazol gemacht haben und das berechnete Spektrum der ersten optimierten Struktur des S_2 stark von den Ergebnissen abweicht, wird davon ausgegangen, dass es mehrere Minima auf der Potentialfläche dieses Zustandes geben muss. Indes weist die Potentialhyperfläche des S_2 an der Geometrie des elektronischen Grundzustandes zwei Normalmoden mit imaginären Frequenzen auf. Bei der Suche nach Geometrien des Zustandes wurde die planare Geometrie jeweils entlang dieser Normalmoden ausgelenkt und zwei Minima mit $\pi\pi^*$ -Charakter gefunden.

Die nachfolgende Abbildung 31 zeigt die Geometrien der zwei optimierten elektronisch angeregten Singulett-Zustände mit $\pi\pi^*$ -Charakter. Sie unterscheiden sich maßgeblich durch ihre Verzerrung im Vergleich zum planaren Grundzustand. In Anlehnung an das Maß an Verzerrung der Geometrien sollen die Zustände entsprechend mit den Namen **Weak Distort (WD)** und **Strong Distort (SD)** unterschieden werden. Eine schematische Abbildung, in der die Geometrien des elektronischen Grundzustandes und des angeregten Zustandes übereinander gelegt wurden, zeigt die strukturellen Unterschiede.

WD Der Zustand mit der schwächeren Auslenkung im Vergleich zur planaren Struktur ist in Abbildung 31 (I) zu sehen. Die Wasserstoffatome der N-H-Bindung und der C-H-Bindung treten in entgegengesetzten Richtungen aus der Molekülebene heraus. Die Differenzdichte zeigt die Umverteilung der Elektronendichte zwischen π -Orbitalen, wobei die Orbitale entsprechend der kleinen Geometrieänderung eine leicht unterschiedliche Gestalt aufweisen. Dieser Unterschied äußert sich ebenfalls in der leicht verschiedenen Gestalt der Differenzdichte.

SD Eine deutlich stärkere Geometrieänderung ist bei diesem Zustand zu beobachten (siehe Abbildung 31 (II)). Die Auslenkung entlang einer Normalmode, die einer Deformationsschwingung der C-H Bindung zwischen den Heteroatomen aus der Ebene entspricht, konnte eine Struktur gefunden werden, bei der die Wasserstoffatome der N-H-Bindung und der C-H-Bindung in der selben Richtung aus der Ebene treten. Die größere Verzerrung äußert sich ebenfalls in einer stark unterschiedlichen Gestalt der Differenzdichte im Vergleich zum elektronischen Grundzustand. Nichtsdestotrotz bleibt der $\pi\pi^*$ -Charakter dieses Zustandes erhalten.

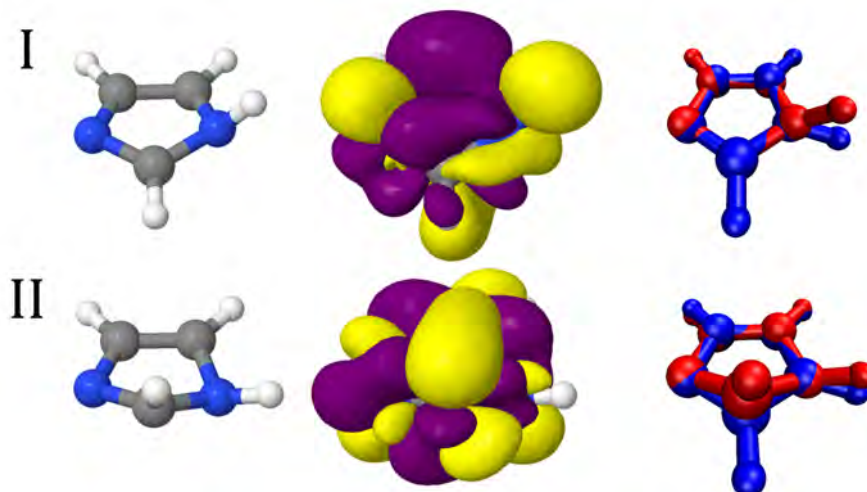


Abbildung 31: Elektronisch angeregte Zustände von Imidazol mit $\pi\pi^*$ -Charakter sowie deren Unterscheidung anhand der Auslenkung im Vergleich zum Grundzustand. Schwache Verzerrung (WD, I) und starke Verzerrung (SD, II) ($S_0 \equiv$ blau, $S_1 \equiv$ rot).

Wie erwartet zeigen die Geometrien der angeregten ${}^1\pi\pi^*$ -Zustände von Imidazol starke Unterschiede im Vergleich zum planaren Grundzustand. Für beide Strukturen werden breite Anregungsspektren für die Berechnung mit kartesischen Koordinaten erwartet. Eine gute Übereinstimmung mit den adiabatischen Anregungsspektren von Baiardi et al. [7] wird für die Geometrie mit der schwächeren Auslenkung gefunden, sodass diese für den Vergleich der Methoden verwendet wird. (Abbildung 31 (I)).

5.1.3 Adiabatisches Anregungsspektrum von Imidazol

Die folgende Abbildung zeigt eine Reihe verschiedener adiabatischer Anregungsspektren für den Übergang $S_2 \leftarrow S_0$ von Imidazol in Wasser. Die Lösemittelleffekte wurden hier mittels PCM simuliert. Die Spektren in kartesischen Koordinaten werden rot und Spektren in internen Koordinaten blau eingefärbt. Referenzspektren, welche aus der Arbeit von Baiardi et al. [7] zum Vergleich entnommen worden sind, wurden in blassen Farbtönen dargestellt und zusätzlich mit „REF“ in der Legende markiert.

Zu erwähnen ist, dass Baiardi et al. neben den kartesischen Koordinaten zwei verschiedene Arten interner Koordinaten verwenden. Sie unterscheiden zwischen sogenannten delokalisierten internen Koordinaten (**D**elocalized **I**nternal **C**oordinates (DIC)) und gewichteten internen Koordinaten (**W**eighted **I**nternal **C**oordinates (WIC)). Grund für die Unterscheidung sind leicht verschiedene Verfahrensweisen, wie die primitiven internen Koordinaten (PIC) auf einen nichtredundanten Satz reduziert werden können. Da

die Ergebnisse beider Arten nur marginale Unterschiede hinsichtlich der berechneten Spektren aufweisen, sollen nachfolgend ausschließlich die DIC als Referenz verwendet werden, da sie weit verbreitet zur Geometrieoptimierung genutzt werden. [20,22] Für eine detaillierte Bewertung der Unterschiede soll auf die genannten Referenzen verwiesen werden.

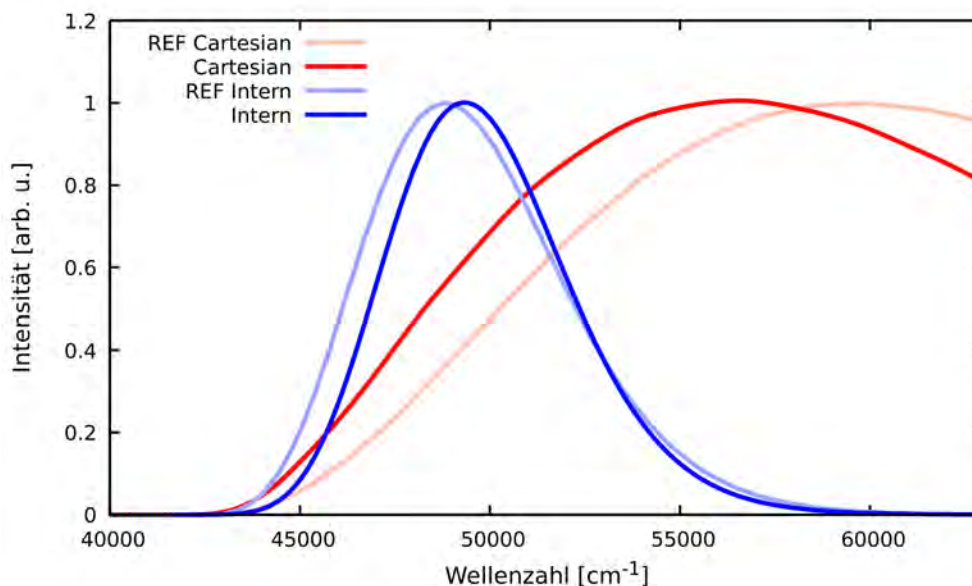


Abbildung 32: Adiabatische Anregungsspektren von Imidazol. Die Spektren in kartesischen Koordinaten werden in Rot und die Spektren in internen Koordinaten in Blau dargestellt. Die Spektren der Referenz [7] werden in blassen Farben gezeigt und zusätzlich mit „REF“ in der Legende markiert.

Zu erkennen ist, dass die Spektren unabhängig von der Wahl der Methode aus einer strukturlosen breiten Bande bestehen. Die kartesischen Spektren sind mit einer Halbwertsbreite von $\text{FWHM} \approx 20000 \text{ cm}^{-1}$ zu breit sind, um qualitative sinnvolle Aussagen über die Absorption im Rahmen dieser Anregung treffen zu können. Auffällig ist, dass beide Spektren eine vergleichbare Bandenstruktur aufweisen, aber das Absorptionsmaximum im Vergleich zur Referenz zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Diese Verschiebung ist das Resultat aus leicht unterschiedlichen Methoden zur Erzeugung adiabatischer Anregungsspektren (siehe Abschnitt 2.1.2). Die Spektren in internen Koordinaten sind deutlich schmaler und weisen eine Halbwertsbreite von nur $\text{FWHM} \approx 5000 \text{ cm}^{-1}$ auf, wobei das Spektrum der Referenz etwa 500 Wellenzahlen breiter ist. Die Bandenstruktur beider Spektren in internen Koordinaten ist identisch und wird durch einen steilen Anstieg ab 44000 cm^{-1} , das Absorptionsmaximum bei 49000 cm^{-1} und einem langsamen Abfall bis 60000 cm^{-1} charakterisiert.

Eine genauere Betrachtung der Duschinsky-Matrix sowie dem Verschiebungs-Vektor für die elektronische Anregung zwischen den betrachteten Zuständen soll bei der Erörterung den deutlich unterschiedlichen Formen der Spektren unter Verwendung der verschiedenen Koordinatensysteme helfen.

5.1.4 Duschinsky-Matrizen von Imidazol

Wie in Abschnitt 3.5 bereits erklärt wurde, wird für die Duschinsky-Matrix in kartesischen Koordinaten eine ungenaue Beschreibung von Normalmoden mit großen Amplituden erwartet. Diese Moden zeigen deutlich mehr und stärkere Kopplungen zu anderen Moden, was sich in signifikanten Außerdiagonalelementen äußert, die im Rahmen der Beschreibung in internen Koordinaten nicht vorhanden sind.

Baiardi et al. [7] zeigten zudem, dass die in internen Koordinaten stärker ausgeprägte Blockdiagonalform der Matrix es zulässt, Moden zu gruppieren und mit unterschiedlichen theoretischen Methoden zu beschreiben. So könnten einzelne Moden mit zeit- und kostenintensiveren anharmonischen Modellen simuliert werden. Einen entsprechenden Beweis für diese Annahme geben Baiardi et al. in der oben angegebenen Referenz.

Die nachfolgende Abbildung 33 zeigt eine anschauliche Darstellung der Duschinsky-Matrix \mathbf{J} in kartesischen und internen Koordinaten für die Duschinsky-Rotation vom elektronischen Grundzustand S_0 in den S_1 . Dabei werden die Matrixelemente zu Darstellungszwecken quadriert und entsprechend ihres Wertes, der zwischen Null und Eins liegt, in Graustufen eingefärbt. Eine dunklere Färbung indiziert dabei eine größere Kopplung zwischen den Moden.

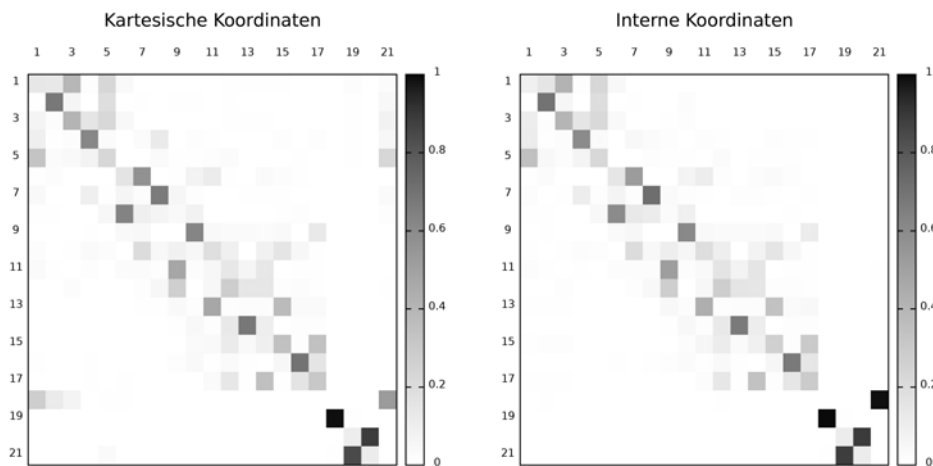


Abbildung 33: Duschinsky-Matrizen von Imidazol in kartesischen Koordinaten (links) und internen Koordinaten (rechts). Abgebildet sind die quadrierten Matrixelemente \mathbf{J}^2 und entsprechend ihrer Werte in Graustufen eingefärbt (0 = weiß, 1 = schwarz).

Zu erkennen ist, dass die niederfrequenten Moden in beiden Modellen stark gemischt sind. Jedoch weisen diese Moden im kartesischen Modell Kopplungselemente zu hochfrequenten Moden auf, die in internen Koordinaten nicht vorhanden sind. So entsteht in internen Koordinaten für die fünf energetisch niedrigsten Moden eine Blockstruktur.

Einen deutlich geringeren Einfluss hat die Wahl des Koordinatensystems auf die Moden 6-17. Ein Vergleich der Matrixelemente zeigt keine sichtbaren Unterschiede. Diese Moden sind stärker untereinander gemischt, zeigen aber kaum Kopplungselemente zu den ersten sechs oder zu den letzten vier Moden, sodass sie als zweiter eigenständiger Block behandelt werden könnten. Die Moden 18-21 zeigen erneut weniger Mischungen und Matrixelemente mit Werten nahe Eins.

Nichtsdestotrotz zeigt die generelle Ähnlichkeit der Duschinsky-Matrizen, dass neben der Rotation auch die Verschiebung der Moden einen signifikanten Einfluss auf den verbreiternden Effekt des Spektrums haben muss.

5.1.5 Verschiebungs-Vektoren von Imidazol

Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch die Elemente des Verschiebungs-Vektors in kartesischen und in internen Koordinaten. Die Art des Koordinatensystems wurde dabei farblich gekennzeichnet und positive Verschiebungen in farblich durchgehenden und negative Verschiebungen in schraffierten Balken dargestellt.

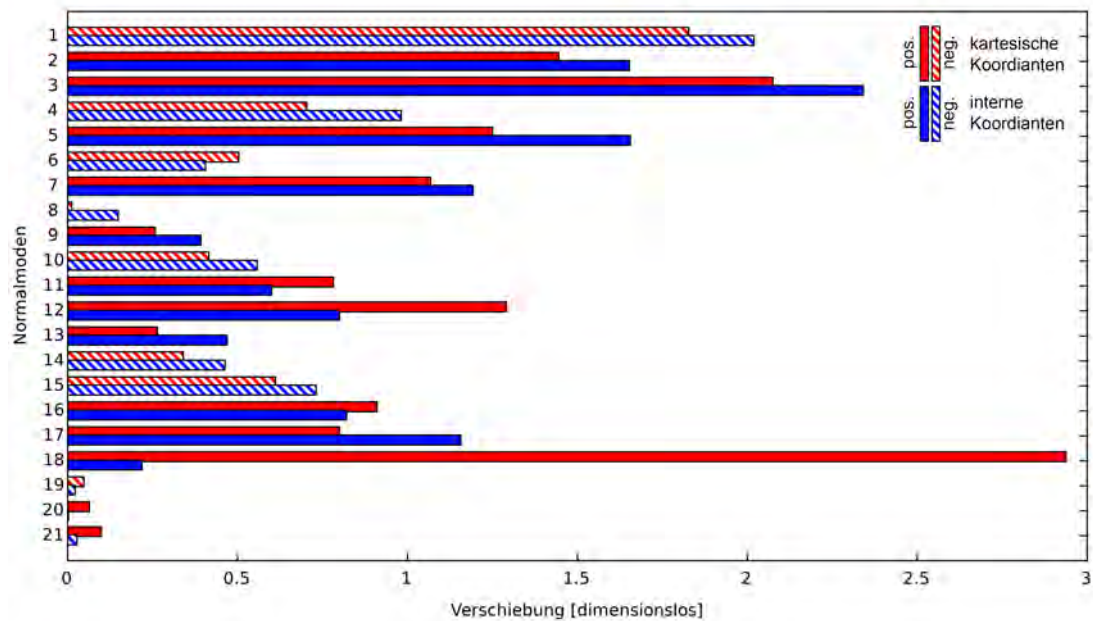


Abbildung 34: Schematische Darstellung des Verschiebungs-Vektors für den elektronischen Übergang $S_0 \rightarrow S_2$ für Imidazol in kartesischen (rot) und internen (blau) Koordinaten. Negative Verschiebungen wurden durch schraffierte Balken gekennzeichnet.

Erkennbar ist, dass sich die Verschiebungen der niederfrequenten Moden zwischen den verwendeten Koordinatensystemen kaum unterscheiden. Die Verschiebungen im internen Koordinatensystem sind vom Betrag her vergleichsweise etwas höher, aber besitzen dasselbe Vorzeichen. Den größten Unterschied zeigt die Verschiebung der Mode Nummer 18 ($2,94 \rightarrow 0,17$), welche hauptsächlich durch die N-H-Streckschwingung charakterisiert wird. Starke geometrische Veränderungen an dieser Stelle resultieren in einer groben Darstellung der Verschiebung in kartesischen Koordinaten. Vor allem die Differenz dieser Verschiebung ist verantwortlich für die engere Bandenstruktur und die damit einhergehende Rotverschiebung des Absorptionsmaximums.

Es sei erwähnt, dass sich die Verschiebungen der drei Moden mit der höchsten Frequenz im Vorzeichen unterscheiden. Betraglich zeigen sie nur einen kleinen Unterschied, und sind im Vergleich zu Moden niedrigerer Frequenzen nur klein.

5.2 Untersuchung von (1S)-Dehydro-epicamphor (EPIC)

Als Vertreter aufwändiger zyklischer Systeme wurde das sogenannte bizyklische (1S)-Dehydro-epicamphor (im Folgenden EPIC) ausgewählt. Nach IUPAC Nomenklatur ist dieses Molekül auch unter dem Namen (1S,4R)-4,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on bekannt, wobei das Grundgerüst dem Norbornen ähnlich ist. Experimentelle Studien an EPIC und einigen weiteren Derivaten von Campher wurden bereits von Longhi et al. durchgeführt. [49]

Nach allen Erkenntnissen ist die Definition nichtredundanter interner Koordinaten für ein System aus zwei miteinander verbundenen Ringen mithilfe des Z-Matrix Formalismus zwar ohne weiteres möglich, jedoch ungenau. Nicht zuletzt deswegen ist die Verwendung eines redundanten Satzes primitiver interner Koordinaten und die anschließende Reduktion auf ein nichtredundantes Set nach Baiardi et al. [7] unerlässlich. Die folgenden Ergebnisse werden zeigen, ob die eigens implementierte Methode unter Verwendung des Z-Matrix Formalismus zu ähnlich ungenauen Ergebnissen wie die Berechnung mit kartesischen Koordinaten führt oder die erwarteten Komplikationen ausbleiben.

5.2.1 Der elektronische Grundzustand S_0 von EPIC

In der nachfolgenden Abbildung ist die optimierte Geometrie des elektronischen Grundzustandes von EPIC zu erkennen. Ein charakteristisches Merkmal zur Beschreibung dieser Geometrie und den geometrischen Veränderungen im Rahmen elektronischer Anregungen stellt der orange markierte Diederwinkel dar. Er beträgt im Grundzustand je nach $179,9^\circ$, sodass das Sauerstoffatom in einer Ebene mit den drei in Abbildung 35 definierten Kohlenstoffatomen liegt. Diese geometrische Anordnung ist vergleichbar mit den Positionen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome auf der gegenüberliegenden Seite der Struktur.

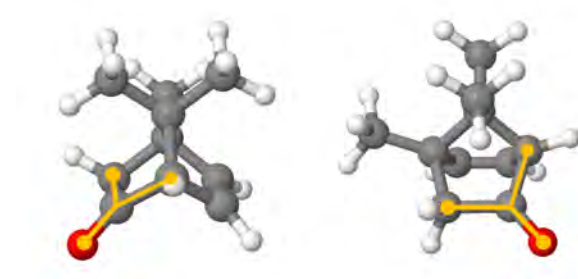


Abbildung 35: Optimierte Geometrie des elektronischen Grundzustandes von EPIC im Vakuum. Frontalansicht (links) und Seitenansicht (rechts).

Mehr geometrische Parameter werden für eine anschauliche Beschreibung der geometrischen Veränderungen nicht benötigt. Detaillierte Angaben zur Geometrie werden an diese Arbeit angehängt (siehe Abschnitt 7.4.2).

5.2.2 Die elektronisch angeregten Zustände von EPIC

Zur Charakterisierung der elektronisch angeregten Zustände wurden TD-DFT- und DFT/MRCI-Rechnungen analog zum Imidazol durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Zu erkennen ist, dass der erste angeregte Singulett-Zustand mit einer Energie von 3,90 eV (TD-DFT) bzw. 3,94 eV (DFT/MRCI) weit unter den Zuständen S_2 bis S_5 liegt. Dieser Zustand wird unabhängig von der Wahl der Methode durch eine Anregung vom HOMO ins LUMO charakterisiert. Baiardi et al. [7] bezeichnen beide Orbitale als π -Orbitale. Die Differenzdichte in Abbildung 36 zeigt jedoch eine starke Beteiligung des nichtbindenden Orbitals, welches am Sauerstoff lokalisiert ist. Dieser Anteil an der Anregung erklärt zudem die niedrige Oszillatorstärke. Nichtsdestotrotz indiziert die energetische Lage von etwa 4 eV (32000 cm^{-1}), dass es sich bei diesem Zustand um denselben Singulett-Zustand handelt wie in der Referenz.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Einzelpunktrechnung mit TD-DFT und die DFT-MRCI-Rechnung an der optimierten Grundzustandsgeometrie von EPIC. Angaben zu den energetisch niedrigsten fünf angeregten Singulett-Zuständen.

Zustand	TD-DFT					DFT/MRCI				
	Orbitale	Anteil	Art	f	E[eV]	Orbitale	Anteil	Art	f	E[eV]
S_1	H \rightarrow L	0,79	$\pi\pi^*/n\pi^*$	0,006	3,90	H \rightarrow L	0,39	$\pi\pi^*/n\pi^*$	0,0043	3,94
	H-1 \rightarrow L					H-1 \rightarrow L	0,15	$\pi\pi^*/n\pi^*$		
S_2	H \rightarrow L+1	0,62	$\pi\pi^*/n\pi^*$	0,011	5,02	H \rightarrow L+1	0,29	$\pi\pi^*/n\pi^*$	0,0513	5,82
	H \rightarrow L+2	0,23	$\pi\pi^*/n\pi^*$			H \rightarrow L+5	0,21	$\pi\sigma_{CH}^*/n\sigma_{CH}^*$		
S_3	H-1 \rightarrow L	0,37	$\pi\pi^*/n\pi^*$	0,033	5,29	H-1 \rightarrow L	0,45	$\pi\pi^*/n\pi^*$	0,0645	5,98
	H \rightarrow L+2	0,22	$\pi\pi^*/n\pi^*$			H \rightarrow L	0,18	$\pi\pi^*/n\pi^*$		
S_4	H-1 \rightarrow L	0,40	$\pi\pi^*/n\pi^*$	0,002	5,33	H \rightarrow L+1	0,44	$\pi\pi^*/n\pi^*$	0,0354	6,24
	H \rightarrow L+2	0,36	$\pi\pi^*/n\pi^*$			H \rightarrow L	0,20	$\pi\pi^*/n\pi^*$		
S_5	H \rightarrow L+3	0,90	$\pi\sigma_{CH}^*/n\sigma_{CH}^*$	0,006	5,68	H \rightarrow L+3	0,62	$\pi\sigma_{CH}^*/n\sigma_{CH}^*$	0,0363	6,67

Wie bereits erwähnt zeigt Abbildung 36 die Differenzdichten der angeregten Zustände an der Grundzustandsgeometrie.

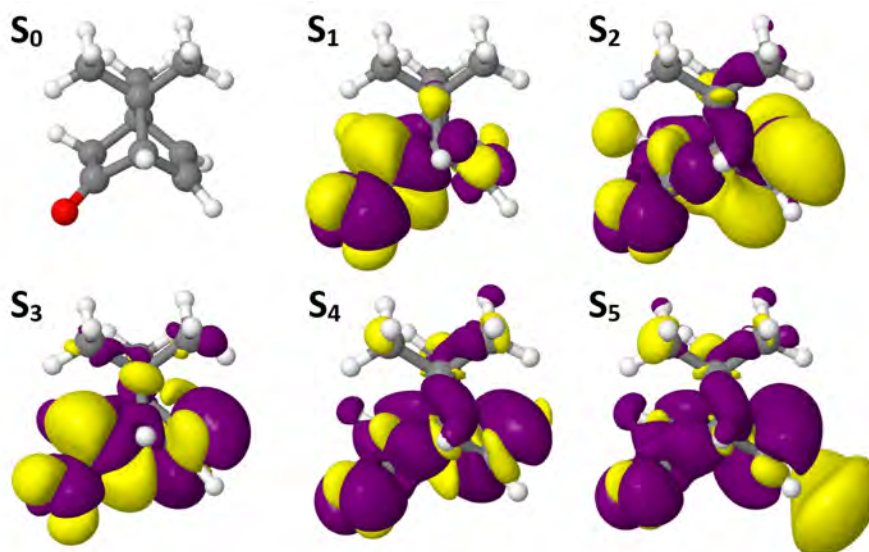


Abbildung 36: Die Grundzustandsgeometrie (S_0) und Differenzdichten der fünf energetisch niedrigsten elektronisch angeregten Singulett-Zustände (S_1 - S_5) von EPIC im Vakuum. Eine Abnahme der Elektronendichte wird in Violett und eine Zunahme der Elektronendichte wird in Gelb gekennzeichnet.

Abbildung 36 zeigt zudem für den S_5 einen Rydbergzustand, bei dem maßgeblich Elektronendichte in das σ_{CH}^* -Orbital verschoben wird. Es ist davon auszugehen, dass dieser Zustand nur aufgrund des verwendeten diffusen Basissatzes energetisch so niedrig liegt. Eine Vergleichsrechnung ohne die entsprechenden Rydberg-Funktionen zeigt je-

doch einen vernachlässigbaren Effekt auf die Charaktere und energetische Lage der anderen energetisch niedrigeren Zustände.

Damit die Ergebnisse später mit der Referenz verglichen werden können, wird für das adiabatische Anregungsspektrum der erste angeregte Singulettzustand verwendet werden. Ähnlich wie beim kleinsten untersuchten System, dem Imidazol, werden für EPIC im Rahmen einer elektronischen Anregung kleine geometrische Veränderungen erwartet, sodass mit der Berechnung im kartesischen Koordinatensystem nur ungenaue Ergebnisse erzielt werden können.

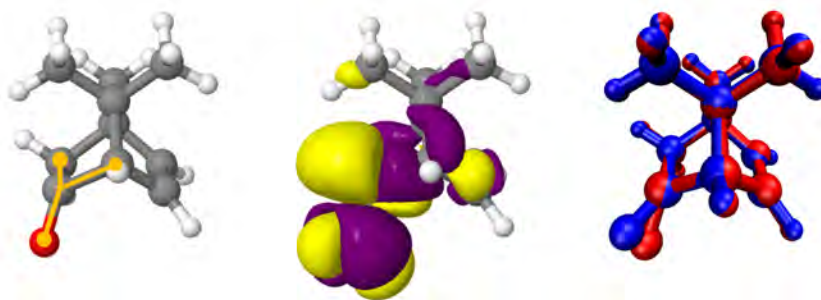


Abbildung 37: Geometrie des ersten elektronisch angeregten Zustandes von EPIC im Vakuum (links), Differenzdichte des S_1 an dieser Geometrie (mittig) und ein Schema zur Visualisierung der geometrischen Veränderung im Vergleich zum elektronischen Grundzustand (rechts, $S_0 \equiv$ blau, $S_1 \equiv$ rot).

Die optimierte Geometrie des S_1 ist in Abbildung 37 zu erkennen. Der Betrag des charakteristischen Diederwinkels sinkt auf $139,5^\circ$, sodass das EPIC im Bereich des Sauerstoffatoms eine starke Änderung der Geometrie erfährt. Dass der Rest der Struktur im Rahmen der Anregung unverändert bleibt, ist zu erkennen, wenn die Geometrien übereinander gelegt werden.

5.2.3 Adiabatisches Anregungsspektrum von EPIC

Wie bereits eingangs erwähnt wurde EPIC, sowie einige andere Campher-Derivate von Longhi et al. [49] umfassend spektroskopisch untersucht. Sie erarbeiteten einige allgemein gültigen Eigenschaften der Spektren dieser Campher-Derivate. Zum einen sind die experimentellen Spektren weitestgehend strukturlos. Intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen der Keton-Gruppe und dem Lösemittel verhindern, dass typische Schwingungsprogressionen zu erkennen sind. Niedrige Intensitäten bei Absorptions- und Emissionsspektren lassen sich eindeutig durch den dominanten $n \rightarrow \pi^*$ -Charaktere der Übergänge erklären. Und zuletzt bilden Campher-Derivate im angeregten Zustand stets ein Doppelminimum auf der Potentialhyperfläche. Diese unterschieden sich hinsichtlich der Stellung der Carbonylgruppe in Bezug auf die zuvor charakteristisch aufgespannte Ebene. Strukturen, bei denen die Carbonyl-Gruppe zur Brücke mit den geminalen Methylgruppen zeigt, sind energetisch leicht instabiler ($\Delta E \approx 2$ kcal/mol) als der in dieser Arbeit gefundene Zustand, sodass bisweilen kleine Verschiebungen zwischen den Spektren zu beobachten sind.

Im Folgenden sind die von Baiardi et al. [7] berechneten Spektren in kartesischen und internen Koordinaten, das experimentelle Spektrum von Longhi et al. [49] und die eigens berechneten Spektren abgebildet.

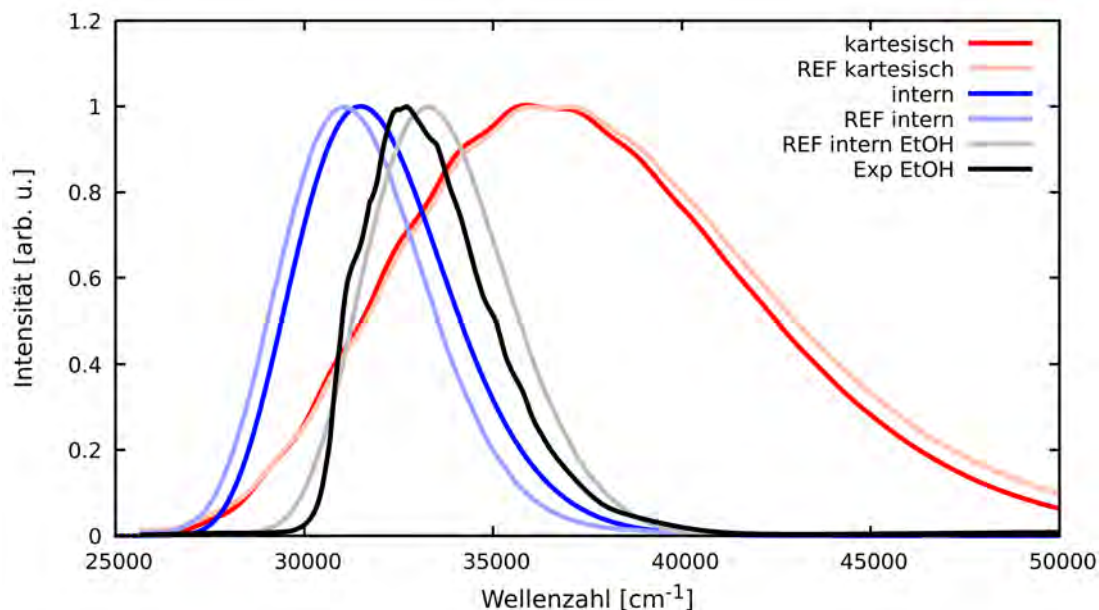


Abbildung 38: Adiabatische Anregungsspektren von EPIC. Die Spektren in kartesischen Koordinaten werden in Rot und die Spektren in internen Koordinaten in Blau dargestellt. Die Spektren der Referenz [7] werden in blassen Farben gezeigt und zusätzlich mit „REF“ in der Legende markiert. Ein experimentelles Spektrum, welches in Ethanol aufgenommen wurde, wird in Schwarz, die dazugehörige Referenz in Grau gekennzeichnet.

Das berechnete adiabatische Anregungsspektrum sowie die dazugehörige Referenz sind nahezu identisch. Sie werden durch einen langsamen Anstieg ab 26000 cm^{-1} und das Absorptionsmaximum bei 35500 cm^{-1} charakterisiert. Beide Spektren flachen langsam bis zu einem Wert von 55000 Wellenzahlen ab und weisen damit eine hohe Halbwertsbreite von $\text{FWHM} \approx 11000\text{ cm}^{-1}$ auf. Ansatzweise lässt sich eine Schwingungsprogression erkennen.

Die Referenz und das Spektrum im internen Koordinatensystem sind deutlich schmaler. Das Absorptionsmaximum wird zu kleineren Wellenzahlen verschoben und die Halbwertsbreite sinkt auf ungefähr die Hälfte. Die Bande ist in beiden Fällen strukturlos, zeigen im Vergleich zu den Spektren in kartesischen Koordinaten einen steileren Anstieg und eine stärkere Abflachung.

Abschließend sind in Abbildung 38 das experimentelle adiabatische Absorptionsspektrum aus der Arbeit von Longhi et al. [49], sowie das dazugehörige berechnete Spektrum von Baiardi et al. von EPIC in Ethanol zu sehen. Die Gestalt der Spektren entspricht denen im Vakuum, während das Maximum zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Diese Blauverschiebung ist eindeutig auf den Lösemittelleffekt des polaren Solvens zurückzuführen, während das Ethanol in der Umgebung nur einen marginalen Einfluss auf die Normalmoden und die dazugehörigen Frequenzen hat. Das erklärt die vergleichbare Struktur unabhängig von der Wahl der Umgebung. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die Verwendung des internen Koordinatensystem sehr gut eignet, um die experimentellen Spektren zu bestätigen.

5.2.4 Duschinsky-Matrizen von EPIC

Nachfolgend sind die Duschinsky-Matrizen in kartesischen und internen Koordinaten für den Vergleich der Normalmoden der beteiligten elektronischen Zustände von EPIC abgebildet. Zu Visualisierungszwecken wurden die Matrixelemente quadriert.

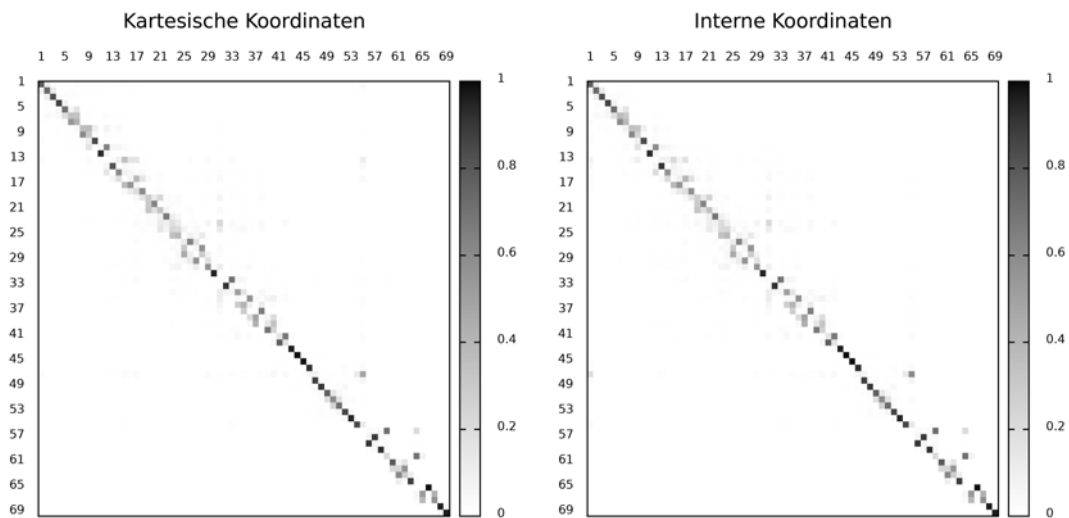


Abbildung 39: Duschinsky-Matrizen von EPIC in kartesischen Koordinaten (links) und internen Koordinaten (rechts). Abgebildet sind die quadrierten Matrixelemente \mathbf{J}^2 und entsprechend ihrer Werte in Graustufen eingefärbt (0 = weiß, 1 = schwarz).

Augenscheinlich ist die Differenz der erzeugten Matrizen sehr gering. Unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems zeigen die Matrizen eine starke Diagonalmatrix-Struktur mit wenigen Außerdiagonalelementen. Zu erkennen ist, dass in internen Koordinaten das Matrixelement zwischen der Mode 55 und 13 verschwindet und ein Außerdiagonalelement zwischen der ersten Mode und Mode 47 auftaucht. Alle anderen Veränderungen liegen im Bereich von 10^{-3} . Zu erwarten ist jedoch, dass die Duschinsky-Matrix einen vernachlässigbaren Effekt auf das adiabatische Spektrum hat.

5.3 Untersuchung von 4-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (4,4'-CB)

Das größte der untersuchten Systeme ist das 4-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (4,4'-CB). Markante Eigenschaften dieses Systems sind die beiden verbrückten Phenylringe und die lineare endständige Cyanogruppe an einem der Phenylringe. Die Potenzialfläche entlang des Diederwinkels ist üblicherweise flach, sodass bei einer elektronischen Anregung eine starke geometrische Veränderung anhand dieser internen Koordinate erwartet wird. [7] Dazu eignet sich die Cyanogruppe des Moleküls zur Überprüfung verlässlicher Ergebnisse für lineare Strukturen.

5.3.1 Der elektronische Grundzustand S_0 von 4,4'-CB

Abbildung 40 zeigt den optimierten elektronischen Grundzustand von 4,4'-CB im Vakuum. Zu erkennen ist, dass die Phenylringe gegeneinander verkippt sind. Der Winkel zwischen den Ebenen, die die Phenylringe aufspannen liegt bei 37,4 Grad (orangefarbene Markierung). Der Pentyl-Rest steht mit 89,0 Grad (hellblaue Markierung) nahezu senkrecht zum Phenylring, an den er gebunden ist.

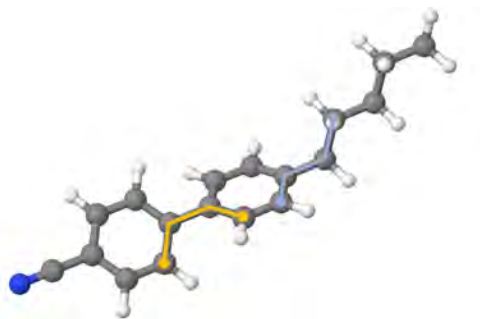


Abbildung 40: Optimierte Geometrie von 4-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (4,4'-CB) im elektronischen Grundzustand.

5.3.2 Die elektronisch angeregten Zustände von 4,4'-CB

Für einen groben Überblick über die Reihenfolge der elektronisch angeregten Zustände wurde an dieser Geometrie eine TD-DFT Einzelpunktrechnung durchgeführt. Der Singulett-Zustand mit der höchsten Oszillatorstärke ist in dieser Rechnung der erste angeregte Zustand. Charakterisiert wird dieser nahezu ausschließlich durch eine HOMO-LUMO-Anregung zwischen π -Orbitalen, welche auf den Phenylringen lokalisiert sind. Ein entsprechendes Pendant findet sich bei der DFT/MRCI-Rechnung als zweiter angeregter Singulett-Zustand, wobei die Energiedifferenz zwischen S_1 und S_2 nur 0,01 eV beträgt. Zur Bestimmung der adiabatischen Anregungsenergie, sowie der Erzeugung des entsprechenden Franck-Condon Spektrums wird dieser Zustand optimiert.

DFT/MRCI Rechnungen an der Geometrie des elektronischen Grundzustandes und des ersten angeregten Singulett-Zustandes geben Aufschluss über die Charaktere der angeregten Zustände. Abbildung 41 zeigt neben der optimierten Geometrie des S_0 zur Orientierung auch die Differenzdichten der ersten fünf angeregten Singulett-Zustände. Zu erkennen ist, dass die elektronische Anregung dominant auf dem π -System stattfindet. Die Cyanogruppe hat nur einen kleinen Einfluss auf die energetisch niedrig liegenden Singulett-Zustände. Keinen Effekt hat dagegen der aliphatische Pentyl-Rest.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Einzelpunktrechnung mit TD-DFT und die DFT-MRCI-Rechnung an der optimierten Grundzustandsgeometrie von EPIC. Angaben zu den energetisch niedrigsten fünf angeregten Singulett-Zuständen.

Zustand	TD-DFT					DFT/MRCI				
	Orbitale	Anteil	Art	f	E[eV]	Orbitale	Anteil	Art	f	E[eV]
S ₁	H → L	0,97	$\pi_{12}\pi_{12}^*$	0,737	4,27	H → L+1	0,34	$\pi_{12}\pi_{12}^*$	0,003	4,45
						H-2 → L	0,28	$\pi_{12}\pi_{12}^*$		
S ₂	H-1 → L	0,43	$\pi_{12}\pi_{12}^*$	0,001	4,63	H → L	0,89	$\pi_{12}\pi_{12}^*$	0,959	4,46
	H → L+1	0,35	$\pi_{12}\pi_{12}^*$							
S ₃	H-1 → L	0,32	$\pi_{12}\pi_{12}^*$	0,002	4,69	H-1 → L	0,25	$\pi_{12}\pi_{12}^*$	0,002	4,52
	H → L+1	0,29	$\pi_{12}\pi_{12}^*$			H → L+2	0,23	$\pi_{12}\pi_{12}^*$		
S ₄	H → L+2	0,36	$\pi_{12}\pi_{12}^*$	0,009	5,24	H-3 → L	0,70	$\pi_{12}\pi_{12}^*$	0,053	5,45
S ₅	H-3 → L	0,72	$\pi_{12}\pi_{12}^*$	0,117	5,35	H-1 → L	0,36	$\pi_{12}\pi_{12}^*$	0,035	5,55
	H → L+3	0,21	$\pi_{12}\pi_{12}^*$			H → L+3	0,11	$\pi_{12}\pi_{12}^*$		

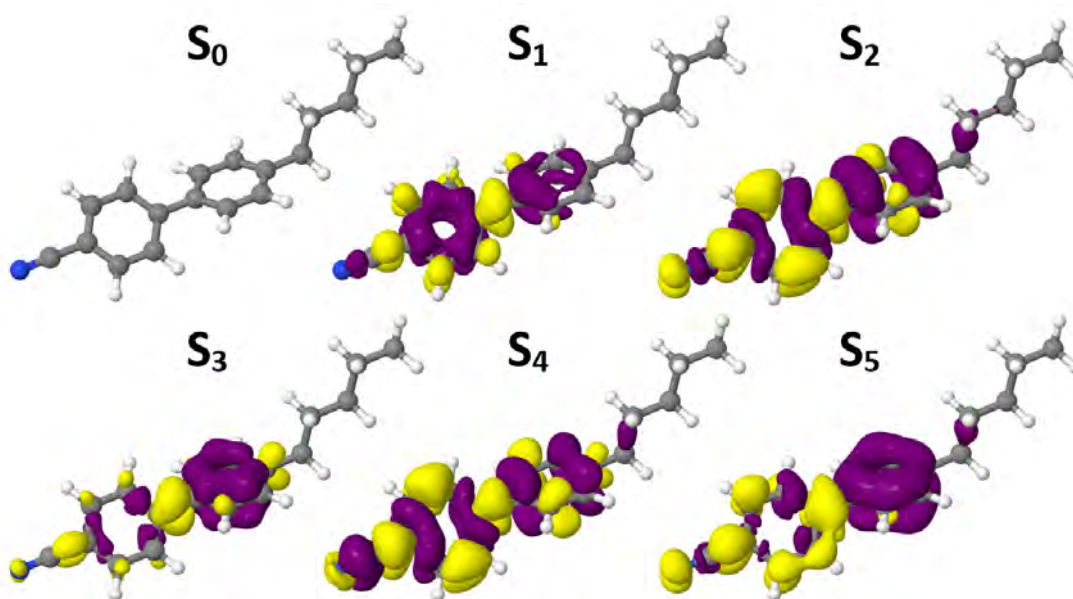


Abbildung 41: Geometrie des ersten elektronisch angeregten Singulett-Zustandes, sowie die Differenzdichten der fünf energetisch niedrigsten elektronisch angeregten Singulett-Zustände. Violett \equiv Abnahme der Elektronendichte. Gelb \equiv Zunahme der Elektronendichte.

Der interessante Zustand S₁ (TD-DFT) bzw. S₂ (DFT/MRCI) wird optimiert (siehe Abbildung 43). Wie erwartet zeichnet sich die Veränderung der Struktur hauptsächlich durch eine Veränderung des Diederwinkels zwischen den Phenylringen aus. Der Diederwinkel zwischen den Phenylringen beträgt 179,9 bzw. 0,1 Grad (orangefarbene Markierung), sodass beide Ringe im elektronisch angeregten Zustand in einer Ebene liegen. Der Pentyl-Rest steht mit 89,3 Grad nahezu unverändert orthogonal auf der gemeinsamen Ebene der Phenylringe (hellblaue Markierung).

Eine bessere Übersicht über die Charaktere der Zustände sowie die Beteiligung verschiedener Fragmente des 4,4'-CB bietet eine Analyse der Veränderung der Elektronendichten mithilfe des Programmpakets TheoDORE. Sie bietet ebenfalls die Möglichkeit zu überprüfen, ob der optimierte Zustand den gewünschten Charakter besitzt. Abbildung 42 zeigt eine Übersicht über die Charaktere der fünf energetisch niedrigsten angeregten Singulett-Zustände. Zu erkennen ist, dass die ersten drei Zustände hauptsächlich durch

eine $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregung charakterisiert werden. Sie lassen sich erst unterscheiden, wenn zwischen lokalen Anregungen auf einen der beiden Phenylringe oder einer Anregung auf dem gesamten delokalisierten π -System unterschieden wird. Die Charge Transfer (CT) Anteile an den Anregungen sind mit 15 % und weniger nur gering. Zudem ist der Einfluss des Pentyl-Rests auf die elektronische Anregung zu vernachlässigen, da weder Anregungen vom π -System auf den aliphatischen Rest noch umgekehrt mit einem nennenswerten Anteil zum Charakter der betrachteten Zustände beitragen.

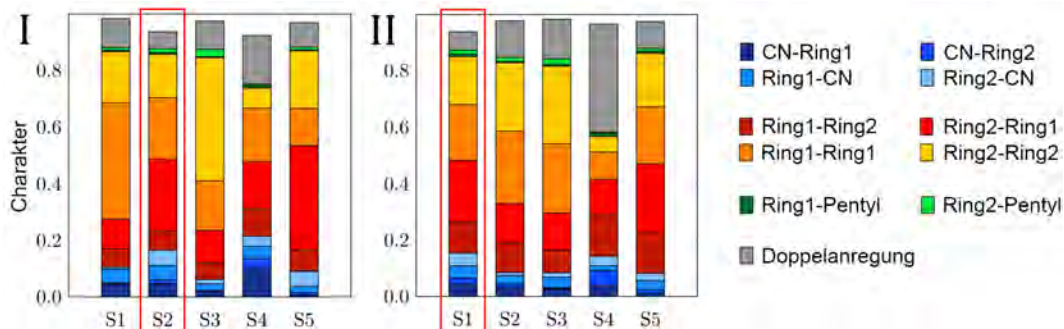


Abbildung 42: Übersicht über die Charaktere der ersten angeregten Singulett-Zustände von 4-Pentyl-4'-cyanobiphenyl. Analyse der Elektronendichten der Übergänge an der Grundzustandsgeometrie (I) und der Geometrie des S_1 (II). Der Anteil der Doppelanregungen wurde farblich grau gekennzeichnet und nicht weiter spezifiziert.

Abbildung 42 zeigt eine gute Übereinstimmung der Charaktere der rot markierten Zustände. Die optimierte Geometrie dieses Zustandes ist im Folgenden gezeigt. Der direkte Vergleich beider Strukturen zeigt, dass die Rotation der Phenylringe zueinander der einzige geometrische Unterschied im Rahmen der elektronischen Anregung bleibt.

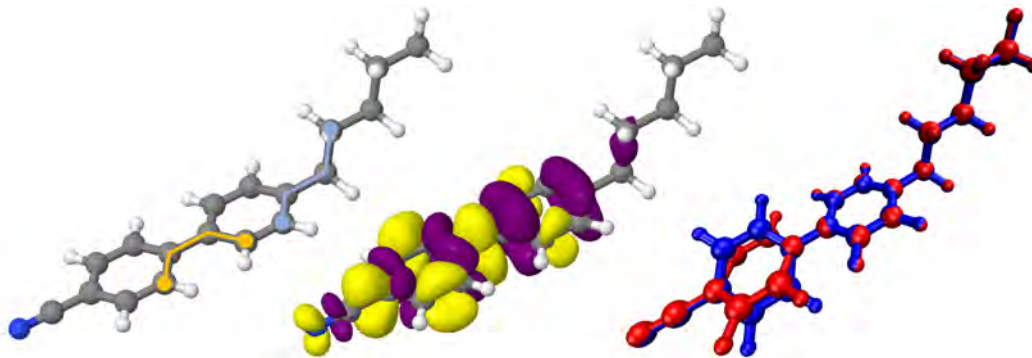


Abbildung 43: Geometrie des ersten elektronisch angeregten Zustandes von 4,4'-CB im Vakuum (links), Differenzdichte des S_1 an dieser Geometrie (mittig) und ein Schema zur Visualisierung der geometrischen Veränderung im Vergleich zum elektronischen Grundzustand (rechts, $S_0 \equiv$ blau, $S_1 \equiv$ rot).

5.3.3 Adiabatisches Anregungsspektrum von 4,4'-CB

Experimentell wurde 4,4'-CB und zwei weitere Derivate von Kukielski [50] untersucht. Sie konnten beweisen, dass es sich bei Biphenylen generell um flexible Systeme handelt, die im Rahmen einer elektronischen Anregung starke geometrische Veränderung gemessen am Diederwinkel zwischen den Untereinheiten, den Phenylringen, erfahren. Die Variation der Lösemittel (n-Heptan, Diethylether, Acetonitril) zeigte einen starken Einfluss auf die entstehende Diederwinkeldifferenz.

Während die berechneten Spektren in internen Koordinaten von Baiardi et al. [7] eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren zeigen, ist das Spektrum in kartesischen Koordinaten breit und strukturlos. Es erstreckt sich über einen Bereich von etwa 80000 Wellenzahlen und lässt damit keine zuverlässige Aussage über die photophysikalischen Eigenschaften zu. Baiardi et al. zeigten darüber hinaus, dass das berechnete Spektrum in kartesischen Koordinaten unter Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen Moden ähnlich ungenaue Ergebnisse liefert. Folglich muss der Verschiebungs-Vektor einen signifikanten Einfluss auf die Form, Lage und Intensität des Spektrums haben.

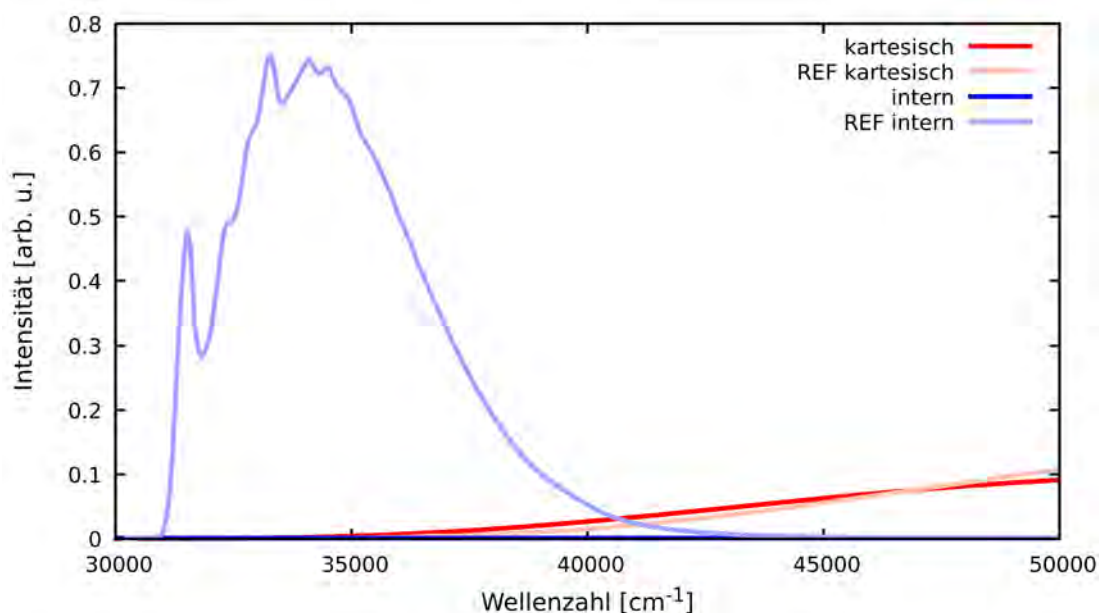


Abbildung 44: Adiabatische Anregungsspektren von 4,4'-CB. Die Spektren der Referenz [7] werden in Blau gezeigt und zusätzlich mit „REF“ in der Legende markiert. Die eigenen Spektren sind grün eingefärbt.

Das adiabatische Anregungsspektrum in kartesischen Koordinaten lässt sich mit der Referenz gut zur Deckung bringen. Zu erkennen ist auch, dass das eigens berechnete Spektrum in internen Koordinaten der Nulllinie (bis auf numerische Genauigkeit) entspricht. Damit ist dieses Spektrum unbrauchbar. Im Folgenden soll erörtert werden, was der Grund für diese schlechte Beschreibung sein kann.

5.3.4 Duschinsky-Matrizen von 4,4'-CB

Nachfolgend sind der Vollständigkeit halber die Duschinsky-Matrizen in der entsprechenden Basis abgebildet. In kartesischen Koordinaten ist die starke Diagonalmatrix-Struktur zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung sind zudem jedoch nicht zu vernachlässigende Außerdiagonalelemente für eine Vielzahl von Moden zu erkennen.

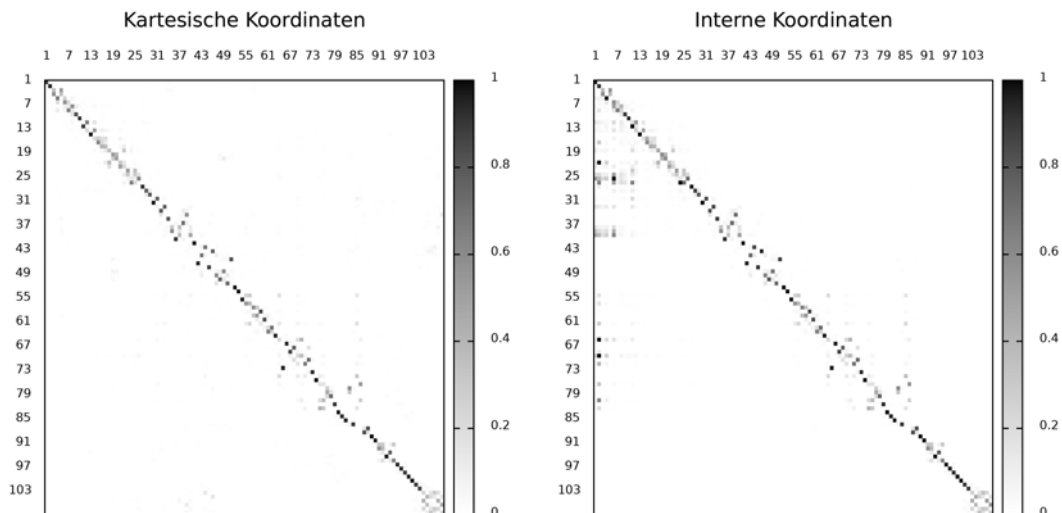


Abbildung 45: Duschinsky-Matrizen von 4,4'-CB in kartesischen Koordinaten (links) und internen Koordinaten (rechts). Abgebildet sind die quadrierten Matrixelemente J^2 und entsprechend ihrer Werte in Graustufen eingefärbt (0 = weiß, 1 = schwarz).

Die Duschinsky-Matrix in internen Koordinaten ist hinsichtlich der Diagonalmatrix-Struktur vergleichbar. Die zuvor angesprochenen Außerdiagonalelemente verschwinden. Für die niederfrequenten Moden (1-15) hingegen treten starke Außerdiagonalelemente auf. Die Vermutung liegt nahe, dass dies Artefakte aus der Ersetzung von Diederwinkeln mit linearen Bestandteilen sind. Zur Überprüfung dieser These wurde eine kleine Anzahl von Testmolekülen ähnlicher Größe auf die Gestalt der Duschinsky-Matrix untersucht. Auch diese Matrizen zeigen ausreißende Matrixelemente. Da jedoch keines der zusätzlichen Testmoleküle lineare Bestandteile aufweist müssen die systematischen Ausreißer einen anderen Grund haben. Bis zu diesem Zeitpunkt konnte die Ursache nicht gefunden werden.

Auch wenn der Einfluss des Verschiebungs-Vektors auf die Gestalt des adiabatischen Anregungsspektrums weitaus größer ist, führt die Berechnung eines Spektrums mit dieser Duschinsky-Matrix nicht zu einem sinnvollem Ergebnis.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit enthält einen ausführlichen Leitfaden zur Koordinatentransformation von kartesischen Koordinaten in das interne Koordinatensystem. Aus den Arbeiten von Wilson, Decius und Cross [2], Reimers [1] und McIntosh [23] wurden die grundlegenden Prinzipien zusammengestellt, wie ein redundanter Satz an internen Koordinaten erzeugt und auf ein orthogonales nichtredundantes Set reduziert werden kann. Dabei liegt der Fokus darauf, die Entstehung der zur Transformation nötigen Matrizen, so anschaulich wie möglich zu gestalten. Das umfasst die Konstruktion der s -Vektoren basierend auf einer Vielzahl spezifischer Gleichungen und die daran anschließende lineare Algebra.

Ein Vergleich der beiden Koordinatensysteme zeigt die Vor- und Nachteile der jeweiligen Basis. Neben den Unterschieden sollen die Möglichkeiten und Grenzen der Koordinatensysteme aufgewiesen werden. Dabei wurde speziell auf den in der Literatur noch weit verbreiteten Z-Matrix-Formalismus und die damit einhergehenden Komplikation eingegangen.

Ein maßgebliches Begleitwerk war die Arbeit von Bairadi et al. [7], welcher dasselbe Prinzip der Koordinatentransformation zugrunde liegt. Sie stellte Ergebnisse für beispielhafte Strukturen unterschiedlicher Komplexität zur Verfügung, welche es zu reproduzieren galt. Eingangs konnte gezeigt werden, dass mit der bestehenden Methode unter Verwendung von kartesischen Koordinaten nur breite und ungenaue adiabatische Anregungsspektren berechnet werden konnten. Die groben Ergebnisse lassen es nicht zu, eine qualitative Aussage über die photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Moleküle zu treffen und zeigten die Bedeutung einer effizienten Transformation in das interne Koordinatensystem auf.

Die Prinzipien der vorgestellten Koordinatentransformation konnten in den bestehenden Quellcode des VIBES-Programmes implementiert werden. Die Umsetzung geschah mit dem Ziel, die neue Subroutine möglichst effizient einzubinden und die Benutzung des VIBES-Programmes für den Anwender weitestgehend unverändert zu lassen. Nicht zuletzt, weil die Subroutinen zur Berechnung der nötigen FC-Integrale und den Ratenkonstanten im internen Koordinatensystem unverändert bleiben, stellt diese Arbeit eine Ergänzung zu den Arbeiten von Jörg Tatchen [3, 5, 6] und Mihajlo Etinski [4–6] dar. Das VIBES-Programm ist damit ein Ergebnis jahrelanger Arbeit, an dem viele Mitglieder des Instituts für theoretische Chemie und Computerchemie in Düsseldorf beteiligt waren. Nicht zuletzt weil der Quellcode in drei verschiedenen Programmiersprachen und noch mehr unterschiedlichen Stilen geschrieben worden ist, erforderte die Einarbeitung und das Verständnis einiges an Geduld. Um die Arbeit mit diesem Programm zu vereinfachen, sollte in Zukunft Zeit und Arbeit aufgewendet werden, den bestehenden Quellcode zu vereinheitlichen und auf den aktuellsten Stand zu bringen.

Die eigens berechneten adiabatischen Anregungsspektren in internen Koordinaten zeigen für Imidazol und EPIC, den kleineren Testsystemen, deutliche Verbesserungen im Vergleich zu den Berechnungen im kartesischen Koordinatensystem. Die Spektren erfahren eine Verschiebung hinsichtlich ihres Absorptionsmaximums und die Breite der berechneten Banden nimmt deutlich ab. Insbesondere für EPIC kann gezeigt werden, dass experimentelle Daten im internen Koordinatensystem deutlich besser reproduziert werden können.

Die Berechnung eines Spektrums für das größte Molekül 4,4'-CB ist bis zu diesem Zeitpunkt aus ungeklärten Gründen nicht erfolgreich gewesen. Dass der Umgang mit den linearen Bestandteilen des Moleküls nicht die Ursache ist, konnte mit einer Reihe anderer Testmoleküle der gleichen Größenordnung gezeigt werden. Eine genauere Analyse der Duschinsky-Matrix zeigt systematisch ausreißende Matrixelemente deren Ursprung erörtert werden sollte.

In dieser Arbeit wurde nicht thematisiert, dass die Koordinatentransformation und die damit einhergehende Untersuchung der Topologie der beteiligten elektronischen Zustände, die Möglichkeit bietet, den Output um eine Reihe interessanter Angaben zu ergänzen. Unter Verwendung der neuen Subroutine sind sämtliche Angaben zu Bindungen, Winkeln und Diederwinkeln inklusive den beteiligten Atomen und den entsprechenden Kennzahlen verfügbar. Die größten geometrischen Veränderungen werden definiert und im Output anschaulich dargestellt. Zusätzlich werden eine Reihe von Dateien erzeugt, die sich dazu eignen die charakteristischen Matrizen und deren Veränderungen darzustellen. Ich verspreche mir davon, dass die Ergebnisse der Berechnungen nicht nur für Entwickler, sondern auch für Anwender des Programmes leicht zu verstehen sind.

Auch wenn die Arbeit an diesem Thema noch nicht abgeschlossen ist, will ich einen kleinen Ausblick auf ein kommendes Thema in diesem Bereich geben. Die in Abschnitt 5.1.4 entstehende Blockmatrix-Struktur der Duschinsky-Matrix unter Verwendung von internen Koordinaten stellt interessante Möglichkeiten in Aussicht. Normalmoden, deren Kopplungen zu anderen Moden klein sind, blockweise mit unterschiedlichen Modellen zu behandeln, dürfte die Qualität und Genauigkeit der berechneten adiabatischen Anregungsspektren weiter erhöhen. Im Zuge dessen müsste untersucht werden, wie es gelingen kann Moden mit kleinen Kopplungen gezielt auszuwählen und beispielsweise die Beschreibung mit anharmonischen Modellen zu integrieren.

Literatur

- [1] J. R. Reimers. A practical method for the use of curvilinear coordinates in calculations of normal-mode-projected displacements and Duschinsky rotation matrices for large molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 115(20):9103–9109, 2001.
- [2] E. B. Wilson, J. C. Decius, and Paul C. Cross. *Molecular vibrations: The theory of infrared and raman vibrational spectra*. McGraw-Hill Book Company, 1955.
- [3] J. Tatchen. *Spin-verbotenene photophysikalische Prozesse in organischen Molekülen: Entwicklung quantenchemischer Methoden und Anwendung auf Psoralene*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2005.
- [4] M. Etinski. *Comparison between time-dependent and time-independent methods for the calculation of inter-system crossing rates: Application to uracil and its derivatives*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2010.
- [5] M. Etinski, J. Tatchen, and C. M. Marian. Thermal and solvent effects on the triplet formation in cinnoline. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:4740–4751, 2014.
- [6] M. Etinski, J. Tatchen, and C. M. Marian. Time-dependent approaches for the calculation of intersystem crossing rates. *The Journal of Chemical Physics*, 134(15):154105, 2011.
- [7] A. Baiardi, J. Bloino, and V. Barone. General formulation of vibronic spectroscopy in internal coordinates. *The Journal of Chemical Physics*, 144(8):084114, 2016.
- [8] E. Riedel and C. Janiak. *Anorganische Chemie*. De Gruyter, 2011.
- [9] J. Neugebauer, E. J. Baerends, and M. Nooijen. Vibronic structure of the permanganate absorption spectrum from time-dependent density functional calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(6):1168–1179, 2005. PMID: 16833427.
- [10] V. Macaluso, L. Cupellini, G. Salvadori, F. Lipparini, and B. Mennucci. Elucidating the role of structural fluctuations, and intermolecular and vibronic interactions in the spectroscopic response of a bacteriophytochrome. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22:8585–8594, 2020.
- [11] C. N. Banwell and E. M. McCash. *Molekülspektroskopie*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 1999.
- [12] J. Franck and P. Jordan. Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. In W. Bothe, J. Franck, P. Jordan, H. Kulenkampff, R. Ladenburg, W. Noddack, W. Pauli, P. Pringsheim, and H. Geiger, editors, *Handbuch der Physik*, pages 641–775. Springer, Berlin, 1926.
- [13] E. U. Condon. Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. *Phys. Rev.*, 32:858–872, Dec 1928.
- [14] U. Fantz and D. Wunderlich. Franck–Condon factors, transition probabilities, and radiative lifetimes for hydrogen molecules and their isotopomeres. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 92(6):853–973, 2006.
- [15] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.

- [16] E. W. Schlag and G. Drechsler. Molekülphysik und quantenchemie. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 99(4):692–693, 1995.
- [17] P. M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. vibrational levels. *Phys. Rev.*, 34:57–64, Jul 1929.
- [18] R. Descartes. *Discours de la methode pour bien conduire sa raison, et chercher la verité dans les sciences. Plus la Dioptrique. Les Meteores. Et la Geometrie. – Qui sont des essais de cete Methode*. De l’Imprimerie de Ian Maire, 1637.
- [19] J. Baker and W. J. Hehre. Geometry optimization in cartesian coordinates: The end of the Z-matrix? *Journal of Computational Chemistry*, 12(5):606–610, 1991.
- [20] P. Pulay and G. Fogarasi. Geometry optimization in redundant internal coordinates. *The Journal of Chemical Physics*, 96(4):2856–2860, 1992.
- [21] F. Duschinsky. *Acta Physicochim*, 7:551, 1937.
- [22] J. Baker, A. Kessi, and B. Delley. The generation and use of delocalized internal coordinates in geometry optimization. *The Journal of Chemical Physics*, 105(1):192–212, 1996.
- [23] D. F. McIntosh, K. H. Michaelian, and M. R. Peterson. A consistent derivation of the Wilson–Decius s vectors, including new out-of-plane wag formulae. *Canadian Journal of Chemistry*, 56(9):1289–1295, 1978.
- [24] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, and R. Taylor. Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron diffraction. part 2. Organometallic compounds and coordination complexes of the d- and f-block metals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1989.
- [25] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, and R. Taylor. Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron diffraction. part 1. Bond lengths in organic compounds. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, pages S1–S19, 1987.
- [26] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *Journal of Computational Chemistry*, 17(1):49–56, 1996.
- [27] T. Miyazawa and K. Fukushima. Normal coordinate treatments of internal-rotation vibrations. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 15(3):308–318, 1965.
- [28] I. H. Williams. Torsional internal coordinates in normal coordinate calculations. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 66(2):288–301, 1977.
- [29] R. Hooke. *Lectures de potentia restitutiva, or of spring explaining the power of springing bodies*. John Martyn, Royal Society, 1678.
- [30] E. B. Wilson. A method of obtaining the expanded secular equation for the vibration frequencies of a molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 7(11):1047–1052, 1939.
- [31] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and G. R. Hutchison. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, 4(17), 2012.

- [32] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian 16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [33] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chemical Physics*, 98:5648–5652, 1993.
- [34] Double- and Triple-Zeta Basissätze der SNS Familie sind online zum Download verfügbar auf: <http://smart.sns.it/?pag=download>.
- [35] S. Grimme and M. Waletzke. A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *The Journal of Chemical Physics*, 111(13):5645–5655, 1999.
- [36] M. Kleinschmidt, C. M. Marian, M. Waletzke, and S. Grimme. Parallel multireference configuration interaction calculations on mini- β -carotenes and β -carotene. *The Journal of Chemical Physics*, 130(4):044708, 2009.
- [37] I. Lyskov, M. Kleinschmidt, and C. M. Marian. Redesign of the DFT/MRCI Hamiltonian. *The Journal of Chemical Physics*, 144(3):034104, 2016.
- [38] A. D. Becke. A new mixing of Hartree Fock and local density functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2):1372–1377, 1993.
- [39] L. Serrano-Andrés, M. P. Fülscher, B. O. Roos, and M. Merchán. Theoretical study of the electronic spectrum of imidazole. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(16):6484–6491, 1996.
- [40] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, M. Fülscher, and B. O. Roos. A theoretical study of the electronic spectrum of thiophene. *Chemical Physics Letters*, 211(1):125–134, 1993.
- [41] F. Plasser. TheoDORE: A toolbox for a detailed and automated analysis of electronic excited state computations. *The Journal of Chemical Physics*, 152(8):084108, 2020.
- [42] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>. 2021-03-12.
- [43] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14:33–38, 1996.
- [44] A. L. Devine, B. Cronin, M. G. D. Nixl, and M. N. R. Ashfold. High resolution photofragment translational spectroscopy studies of the near ultraviolet photolysis of imidazole. *The Journal of Chemical Physics*, 125(18):184302, 2006.

- [45] D. S. Caswell and T. G. Spiro. Ultraviolet resonance raman spectroscopy of imidazole, histidine, and Cu(imidazole)₂⁺: Implications for protein studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 108:6470–6477, 1986.
- [46] H. Yui, N. L. Evans, V. G. Stavros, and S. Ullrich. Investigation of multiple electronic excited state relaxation pathways following 200 nm photolysis of gas-phase imidazole. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:6266–6272, 2012.
- [47] M. Barbatti, H. Lischka, S. Salzmann, and C. M. Marian. UV excitation and radiationless deactivation of imidazole. *The Journal of Chemical Physics*, 130(3):034305, 2009.
- [48] M. N. R. Ashfold, B. Cronin, A. L. Devine, R. N. Dixon, and M. G. D. Nix. The Role of $\pi\sigma^*$ excited states in the photodissociation of heteroaromatic molecules. *Science*, 312(5780):1637–1640, 2006.
- [49] G. Longhi, E. Castiglioni, S. Abbate, F. Lebon, and D. A. Lightner. Experimental and calculated CPL spectra and related spectroscopic data of camphor and other simple chiral bicyclic ketones. *Chirality*, 25(10):589–599, 2013.
- [50] J. I. Kukielski. Molecular interactions of 4-n-alkyl-4'-cyanobiphenyl detected in vibronic and vibrational spectra. *Journal of Molecular Structure*, 478(1):1–8, 1999.

7 Anhang

7.1 SNSD-Basissatz

Im Folgenden wird der SNSD-Basissatz im Gaussian-Format gezeigt. Für die Untersuchung der in dieser Arbeit erwähnten Moleküle konnte der Umfang der Basis auf ein Minimum reduziert werden, da diese nur Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome aufwiesen. Der vollständige Basissatz enthält jedoch zusätzlich die Angaben ergänzender Funktionen für Atome bis zur Ordnungszahl 17, sowie den Halogeniden Brom und Iod und dem d-Element Zink. Die reduzierte Variante, die für diese Arbeit verwendet wurde wird im Folgenden aufgelistet:

```
-H 0
6-31++G
P 1 1.00      0.000000000000
   0.7500000000D+00  0.10000000D+01
P 1 1.00      0.000000000000
   0.1450000000D+00  0.10000000D+01
****
-C 0
6-31G
S 1 1.00      0.000000000000
   0.7500000000D+01  0.1000000000D+01
SP 1 1.00     0.000000000000
   0.5000000000D-01  0.1000000000D+01
D 1 1.00      0.000000000000
   0.8200000000D+00  0.1000000000D+01
D 1 1.00      0.000000000000
   0.3180000000D+00  0.1000000000D+01
****
-N 0
6-31G
S 1 1.00      0.000000000000
   0.1260000000D+02  0.1000000000D+01
SP 1 1.00     0.000000000000
   0.5300000000D-01  0.1000000000D+01
D 1 1.00      0.000000000000
   0.1015000000D+01  0.1000000000D+01
D 1 1.00      0.000000000000
   0.1500000000D+00  0.10000000D+01
****
-O 0
6-31G
S 1 1.00      0.000000000000
   0.1510000000D+02  0.1000000000D+01
SP 1 1.00     0.000000000000
   0.6500000000D-01  0.1000000000D+01
D 1 1.00      0.000000000000
   0.1190000000D+01  0.1000000000D+01
D 1 1.00      0.000000000000
   0.1800000000D+00  0.1000000000D+01
```

Der vollständige Basissatz ist unter der bereits eingangs angegebenen Referenz [34] zu finden.

7.2 Vollständige Liste der Eingabeparameter

Allgemeine Eingabeparameter für den Input einer VIBES-Rechnung:

- **\$method = <string>** Dieses Kennwort legt die Wahl der Methode fest. Für eine zeitunabhängige Version in der Frequenzdomäne kann als String **static** eingefügt werden. Diese Version wird als Standardversion ausgewählt, wenn der entsprechende Eingabeparameter fehlerhaft oder nicht vorhanden ist. Alternativ kann die zeitabhängige Version mit **dynamic** ausgewählt werden.
- **\$spectrum** Berechnet ein Spektrum anstelle einer Ratenkonstante. Für die dynamische Methode wird die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion in die Datei **fourier.out** geschrieben. Für die statische Methode werden die aufsummierten Kopplungsstärken gegen die Energie aufgetragen und in der Datei **coupling.plot** gespeichert.
- **\$end** Beendet die Eingabe von Parametern und signalisiert der Subroutine **READINPUT**, dass keine weiteren Parameter zu erwarten sind und mit dem Einlesen der Input-Dateien begonnen werden kann. Alle Angaben, die danach getroffen werden, werden nicht eingelesen.

Spezielle Parameter für die Verwendung der dynamischen (zeitabhängigen) Version:

- **\$damping = <real>** Gibt die Breite der Dämpfungsfunktion in Wellenzahlen (cm^{-1}) an. Je größer der angegebene Wert, desto stärker wird die Korrelationsfunktion gedämpft und desto kleiner kann das Zeitintervall der Integration gewählt werden. Berechnete Ratenkonstanten sind leicht abhängig von der Wahl des Dämpfungsparameters, daher wird empfohlen die Ratenkonstanten für verschiedene Parameter zu berechnen und zu evaluieren.
- **\$interval = <real>** Mit diesem Kennwort wird das Zeitintervall für die Integration festgelegt. Die Angabe wird in Femtosekunden (fs) gemacht. Es ist darauf zu achten, dass das Zeitintervall ausreichend groß gewählt wird, sodass die Korrelationsfunktion vollständig gedämpft ist.
- **\$npoints = <integer>** Die optimale Wahl der Anzahl der Integrationspunkte kann auf Basis der gewählten Dämpfungsfunktion und des spezifizierten Zeitintervalls getroffen werden. Für große Dämpfungsparameter von $\eta = 10,0-2,0 \text{ cm}^{-1}$ sollten 1500 Punkte pro Picosekunde verwendet werden. Für kleinere Dämpfungsparameter sollte die Anzahl entsprechend erhöht werden.
- **\$temperature = <real>** Dieses Kennwort legt die Temperatur fest, für die die Ratenkonstante oder das Spektrum basierend auf der entsprechenden Boltzmann-Verteilung berechnet werden kann. Die Temperatur wird in Kelvin (K) angegeben.

Zusätzliche Parameter für die statische (zeitunabhängige) Version:

- **\$countonly** Dieser Parameter gibt die Anzahl möglicher Schwingungszustände aus, die unter dem genannten Energieintervall im finalen Zustand erreicht werden können. Dabei werden keine FC- oder HT-Integrale berechnet.
- **\$ht** Mit **\$ht** werden ausschließlich die Herzberg-Teller Beteiligungen berechnet. In diesem Fall wird die Berechnung der FC-Integrale vernachlässigt.
- **\$fcht** Mit diesem Eingabeparameter werden sowohl FC-Integrale als auch HT-Beiträge berechnet.
- **\$maxistate** Wird benutzt um die Vektoren für FC- und HT-Integrale zu deklarieren. Damit wird auch die maximale Anzahl an speicherbaren Integralen festgelegt. Standardmäßig liegt dieser Wert bei 10^7 .

Die folgenden Eingabeparameter ermöglichen die Berechnung einer trunkierten Franck-Condon-gewichteten Zustandsdichte anstelle einer vollständigen Zustandsdichte. Das heißt, dass spezifizierte Niveaus vernachlässigt oder die Berechnung bestimmter Integrale basierend auf Schwellwerten ausgelassen wird. Aus der zugrundeliegenden Rekursionsbaumstruktur zur Berechnung dieser Integrale ergeben sich aus der Limitierung teilweise deutlich kürzere Rechenzeiten, wobei jeder Eingabeparameter mit einer hohen Sorgfalt ausgewählt und keinesfalls ohne ausreichenden Test verwendet werden sollte. Dazu wurde der Eingabeparameter **sort** aus der originalen Version, welcher die Moden nach der Größe ihrer Displacements ausgibt, in die nachfolgenden Parameter eingebettet.

- **\$restrict_fc <integer>** Selektiert die ersten **<integer>** Moden mit den größten Displacements zur Berechnung der Franck-Condon Integrale.
- **\$restrict_ht <integer>** Selektiert die ersten **<integer>** Moden mit den größten Displacements zur Berechnung der Herzberg-Teller-Kopplungen.
- **\$select = <integer>** Ergänzend zu oder statt den **\$restrict**-Parametern können mit **\$select** spezifische Moden basierend auf ihrer Nummer (**<integer1a>**) ausgewählt werden und Moden (**<integer1b>**) definiert werden, in die angeregt werden kann. Letztere Angaben finden sich in den auf den Parameter **\$select** folgenden Zeilen.
- **\$limquant = <integer>** Das Kennwort **\$limquant** stellt eine praktische Möglichkeit dar den Rechenaufwand für hohe Niveaudichten zu reduzieren, indem die Anzahl zugelassener Schwingungsquanten für den finalen Zustand auf **<integer>** begrenzt wird.
- **\$thrdoktorov = <real>** Mit diesem Parameter kann ein Schwellwert für die rekursive Doktorov-Funktion angegeben werden. Er liegt standardmäßig bei Null und sollte mit äußerster Vorsicht verwendet werden.
- **\$ommit = <real>** Mit **\$ommit** kann ein positiver Schwellwert festgelegt werden, über dem die Integrale liegen müssen, damit sie für eine weitere Berechnung verwendet werden. Dabei ist es nebensächlich, ob die Anzahl der Moden bzw. Integrale durch **\$restrict** oder **\$limquant** bereits eingeschränkt wurde.

Die folgenden Eingabeparameter dienen zur Kontrolle des eingehenden Datenflusses.

- **\$deltae = <real>** Mit diesem Parameter kann die adiabatische Energiedifferenz zwischen den beteiligten Zuständen angegeben werden. Diese Angabe wird in Wellenzahlen (cm^{-1}) gemacht.
- **\$eta = <real>** Für die Methode **static** wird durch **\$eta** das Energie-Intervall in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben, in dem nach möglichen vibronischen Anregungen in den finalen Zustand gesucht wird. Für die Methode **dynamic** ist der Parameter unerheblich, sollte jedoch im standardisierten Input enthalten sein, um die VIBES-Rechnung starten zu können.
- **\$selec = <real>** Hiermit werden die Quadrate der elektronischen SOMEs in cm^{-2} definiert.
- **\$deriv <integer>** Ableitungen von beispielsweise HT-Kopplungselementen in Bezug auf die Normalmoden können mit diesem Kennwort angegeben werden. Der **<integer>** enthält dabei die Anzahl der spezifizierten Ableitungen und die nachfolgenden Zahlen konkretisieren die Angaben mithilfe der Mode (**<integer>**) und der dazugehörigen Kennzahl (**<real>**).
- **\$alpha_x/y/z <real>** Die Komponenten (x, y und z) direkter Kopplungselemente können indes über das Kennwort **\$alpha_x/y/z** angegeben werden.
- **\$derx/y/z <integer>** Für die Methode **dynamic** können die Komponenten (x, y und z) der Ableitungen von beispielsweise HT-Kopplungselementen mit diesem Kennwort angegeben werden.
- **\$ntotalin = <integer>** Mit diesem Kennwort können die Normalmoden und dazugehörigen Schwingungsfrequenzen manuell eingegeben werden. Die Anzahl der eigens spezifizierten Moden wird über den **<integer>** definiert. Bei den Angaben ist auf die Formatierung zu achten. Details dazu finden sich in den Kopfzeilen der aktuellsten Version.
- **\$vibs <string>** Abhängig von der Wahl des Strings wird die entsprechende Input-Schnittstelle zum Einlesen der Normalmoden und den entsprechenden Frequenzen ausgewählt. Es besteht die Möglichkeit **control** für Input-Dateien im Turbomole-Format auszuwählen. Ebenfalls möglich sind **gaufreq** für Gaussian-, **mopac** für Turbomole/SNF- und **molpro** für Molpro-Dateien.
- **\$coord** Spezifiziert die verwendeten Geometrien für den initialen und finalen Zustand. Die Reihenfolge der Dateien legt fest, ob die Ratenkonstante oder das Spektrum beispielsweise für einen Absorptions- oder Emissionsprozess berechnet wird.

Spezifische Einflussnahme auf den Verlauf der Rechnung kann mit folgenden Parametern genommen werden:

- **\$zeromoment = <real>** Dieser Schwellwert dient zur Entscheidung, ob ein Trägheitsmoment so klein ist, dass es vernachlässigt werden kann. Der Standardwert ist auf 1.d-04 definiert.
- **\$modediscard = <real>** Alle Moden, deren Frequenz unter **<real>** liegt werden in der VIBES-Rechnung ignoriert. Standardmäßig werden keine Moden auf Basis ihrer Frequenz vernachlässigt.

Zuletzt folgen die Eingabeparameter, um die Ausgabe des Programms zu beeinflussen. Die Form und der Umfang des Outputs kann auf diesem Weg gestaltet werden.

- **\$transout <real>** Mit diesem Eingabeparameter werden zusätzliche Informationen zu bestimmten FC-Integralen in den Output geschrieben. Dabei werden nur jene FC-Integrale ausgegeben, deren Wert über den durch **\$transout** angegebenen Schwellwert liegt.
- **\$print <integer>** Deutlich mehr Informationen, welche standardmäßig in einer VIBES-Rechnung erzeugt, aber nicht ausgegeben werden, können durch den Parameter **\$print** dem Output hinzugefügt werden. Dabei gibt **<integer>** an, welche zusätzlichen Informationen erhalten werden. „**\$print 1**“ stellt den normalen Output zur Verfügung, während „**\$print 10**“ Details zur Duschinsky-Transformation und „**\$print 20**“ Angaben zur DELTABUILD-Routine gibt. Informationen zur ECKART-Routine können über „**\$print 30**“ erhalten werden. Der eingelesene Input lässt sich mit „**\$print 40**“ nachvollziehen.
- **\$debug <integer>** Die Eingabe dieses Kennwortes resultiert in einem weitaus umfangreicheren Output. Deutlich mehr intermediär bestimmte Ergebnisse aus Subroutinen werden zusätzlich ausgegeben. Der Quellcode enthält an vielen Stellen Routinen, mit denen zusätzliche Daten ausgegeben werden können, abhängig vom gewählten **<integer>**.

Die in dieser Arbeit thematisierte Erweiterung des VIBES-Programms lässt sich mit dem folgenden Eingabeparameter steuern.

- **\$intern** Mit diesem Kennwort kann die entsprechende Koordinatentransformation forciert werden. Auch werden mit diesem Kennwort zusätzliche Output-Dateien generiert, die eine einfache Visualisierung der Ergebnisse ermöglichen soll. Zudem finden sich unter „Subroutine Internal“ in der **vibes.out**-Datei wichtige Angaben zur Beschreibung der Transformation von kartesischen zu internen Koordinaten.

Die Reihenfolge aller Parameter ist prinzipiell nicht von Bedeutung. Aber mehrzeilige Eingabe-Konstrukte müssen zusammenhängend im standardisierten Input geschrieben werden. Außerdem ist darauf zu achten, dass keine Parameter nach **\$end** eingelesen werden.

7.3 Matricelemente der Wilson G-Matrix

Die folgende Abbildung soll veranschaulichen, dass die Matricelemente der G-Matrix systematisch hergeleitet werden können. Abhängig von der Art der zugrundeliegenden internen Koordinaten (B \equiv Bindung, W \equiv Winkel, D \equiv Diederwinkel) können die Matricelemente systematisch erschlossen werden. Für den Fall, dass das in Abschnitt 3.3.4 angesprochene Aufbauprinzip für die Wilson B-Matrix verwendet wird, entsteht eine Blockstruktur der G-Matrix, für dessen Blöcke identische Gleichungen zur Berechnung der Matricelemente verwendet werden können.

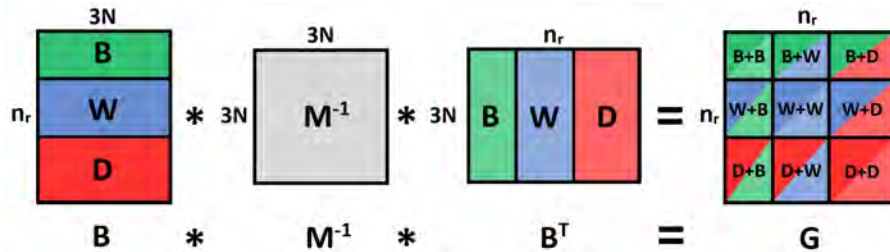


Abbildung 46: Bei der Multiplikation der geordneten Wilson B-Matrizen entsteht eine Blockmatrixstruktur der Wilson G-Matrix. B \equiv Bindung, W \equiv Winkel, D \equiv Diederwinkel. Farbliche Kennzeichnung in Anlehnung an den Aufbau der Wilson B-Matrix aus Abschnitt 3.3.4.

Zur Vereinfachung der folgenden Gleichungen sollen die Symbole μ_i für die reziproke Masse des Atoms i und ρ_{ij} für den reziproken interatomaren Abstand zwischen Atom i und j definiert werden. Winkel zwischen Atomen, aus zwei verschiedenen internen Koordinaten werden mit ψ_{ijk} bezeichnet. Zusätzlich kann die Differenz von Diederwinkeln mit δ_{ij}^k zusammengefasst werden. Dabei gehen beide Diederwinkel vom Atom k aus hin zu den Atomen i und j . Zuletzt finden sich in den Gleichungen auch Ausdrücke, die essentiell den Gleichungen zur Bestimmung der s-Vektoren für normale Diederwinkel entsprechen. Diese werden durch S_{il}^{jk} ersetzt. Außerdem sollte die Nomenklatur zur Benennung der Matricelemente erklärt werden. Die Elemente können durch die Angabe eines Indexes, eines Exponenten und einer 2×2 dimensional quadratischen Matrix eindeutig unterschieden werden. Der Exponent zeigt, wie viele Atome beider internen Koordinaten, deren Art im Index durch die Variablen r, ϕ und τ gekennzeichnet sind, übereinstimmen. Sie werden zur Visualisierung auf eine horizontale Ebene gezeichnet. Die Anzahl übrig gebliebener Atome werden gemäß der vier Quadranten, wie sie sich in Abbildung 47 ergeben in die Matrix eingetragen, wobei zur eindeutigen Differenzierung die Angabe der ersten Spalte genügt. Der Ausdruck $G_{\phi\phi}^1(1)$ bezeichnet das Matricelement zwischen zwei Winkeln, wobei eines ihrer Atome identisch ist. Die übrigen Atome liegen im zweiten (Q₂) und dritten Quadranten (Q₃) und erzeugen die Zwei bzw. Eins im angegebenen Vektor. Die Atome werden nach dieser Reihenfolge durchnummeriert: Identische Atome vrn., Q2, Q3, Q1, Q4.

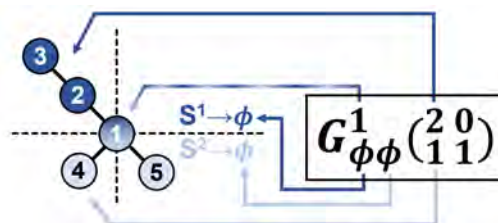


Abbildung 47: Schema zur Nomenklatur der G-Matricelemente. Für eine Erklärung siehe Text.

Interne Koordinaten, die Bindungen darstellen, können wie folgt miteinander kombiniert werden (B+B), wobei die Matrixelemente nach folgenden Gleichungen beschrieben werden.

$$G_{rr}^2(0) = \mu_1 + \mu_2 \quad (57)$$

$$G_{rr}^1(1) = \mu_1 \cos \phi \quad (58)$$

Kombinationen aus Bindungen und Winkeln werden mit den folgenden Gleichungen berechnet. Dabei muss in drei verschiedene Arten unterschieden werden.

$$G_{r\phi}^2(1) = -\rho_{23}\mu_2 \sin \phi \quad (59)$$

$$G_{r\phi}^1(1) = -(\rho_{13} \sin \phi_{213} \cos \psi_{234} + \rho_{14} \sin \phi_{214} \cos \psi_{243}) \mu_1 \quad (60)$$

$$G_{r\phi}^1(2) = \rho_{13}\mu_1 \sin \phi_{213} \cos \tau \quad (61)$$

Die Matrixelemente bestehend aus Bindungen und Diederwinkeln übersteigen den Umfang des von Wilson, Decius und Cross beschriebenen Beispiels. Die folgenden Gleichungen basieren auf der Arbeit von Decius aus dem Jahre 1948.

$$G_{r\tau}^2(1) = 0 \quad (62)$$

$$G_{r\tau}^2(2) = -\sin \phi_2 \cot \phi_3 \sin \tau \rho_{23}\mu_2 \quad (63)$$

$$G_{r\tau}^1(2) = -\sin \phi_{123} \left[\frac{\sin \delta_{52}^4}{\sin \phi_{315}} \rho_{15} + (\cot \phi_3 \sin \tau_{24} - \cot \phi_{315} \sin \delta_{52}^4) \rho_{13} \right] \mu_1 \quad (64)$$

$$G_{r\tau}^1(3) = -\frac{\sin \phi_1}{\sin \phi_3} \sin \tau_{24} \rho_{13} \mu_1 \quad (65)$$

Matrixelemente, welche aus zwei Winkeln zusammengesetzt werden, unter anderem auch die oben beschriebene Kombination $G_{\phi\phi}^1(2)$, werden durch die folgenden Gleichungen beschrieben.

$$G_{\phi\phi}^3(0) = \rho_{12}^2 \mu_1 + \rho_{23}^2 \mu_3 + (\rho_{12}^2 + \rho_{23}^2 - 2 \cos \phi \rho_{12} \rho_{23}) \mu_2 \quad (66)$$

$$G_{\phi\phi}^2(0) = -\cos \tau \rho_{12} [(\rho_{12} - \cos \phi_1 \rho_{14}) \mu_1 + (\rho_{12} - \cos \phi_2 \rho_{23}) \mu_2] \quad (67)$$

$$G_{\phi\phi}^2(1) = (\rho_{12}^2 \cos \psi_{314}) \mu_1 + [(\rho_{12} - \rho_{23} \cos \phi_{123} - \rho_{24} \cos \phi_{124}) \rho_{12} \cos \psi_{314} + (\sin \phi_{123} \sin \phi_{124} \sin^2 \psi_{314} + \cos \phi_{324} \cos \psi_{314}) \rho_{23} \rho_{24}] \quad (68)$$

$$G_{\phi\phi}^1(2) = -(\sin \tau_{25} \cos \tau_{34} + \cos \tau_{25} \cos \tau_{34} \cos \phi_1) \rho_{12} \rho_{14} \mu_1 \quad (69)$$

$$G_{\phi\phi}^1(1) = [(\sin \phi_{214} \cos \phi_{415} \cos \tau_{34} - \sin \phi_{215} \cos \tau_{35}) \rho_{14} + (\sin \phi_{215} \cos \phi_{415} \cos \tau_{35} - \sin \phi_{214} \cos \tau_{34}) \rho_{15}] \frac{\rho_{12} \mu_1}{\sin \phi_{415}} \quad (70)$$

$$G_{\phi\phi}^1(1) = [(\cos \phi_{415} - \cos \phi_{314} \cos \phi_{315} - \cos \phi_{214} \cos \phi_{215} + \cos \phi_{213} \cos \phi_{214} \cos \phi_{315}) \rho_{12} \rho_{13} + (\cos \phi_{413} - \cos \phi_{514} \cos \phi_{513} - \cos \phi_{214} \cos \phi_{213} + \cos \phi_{215} \cos \phi_{214} \cos \phi_{513}) \rho_{12} \rho_{15} + (\cos \phi_{215} - \cos \phi_{312} \cos \phi_{315} - \cos \phi_{412} \cos \phi_{415} + \cos \phi_{413} \cos \phi_{412} \cos \phi_{315}) \rho_{14} \rho_{13} + (\cos \phi_{213} - \cos \phi_{512} \cos \phi_{513} - \cos \phi_{412} \cos \phi_{413} + \cos \phi_{415} \cos \phi_{412} \cos \phi_{513}) \rho_{14} \rho_{15}] \frac{\mu_1}{\sin \phi_{214} \sin \phi_{315}} \quad (71)$$

Die folgenden Matrixelemente beschreiben die Kombinationen von Winkeln und Diederwinkeln. Ihre deutlich höhere Komplexität erschwert die Benutzung zur schnellen Überprüfung der G-Matrixelemente. Dennoch lassen sich relativ einfach Minimalbeispiele bauen, in die nur entsprechende Winkel und Längen eingesetzt werden müssen, um spezifisch häufig vorkommende Kombinationen von internen Koordinaten zu überprüfen.

$$G_{\phi\tau}^3(1) = \frac{\sin \tau}{\sin \phi_3} \rho_{23} [\cos \phi_3 (\rho_{23} - \cos \phi_2 \rho_{12}) \mu_2 - (\rho_{34} - \cos \phi_3 \rho_{23}) \mu_3] \quad (72)$$

$$G_{\phi\tau}^2(2) = \frac{\sin \phi_{324} \sin \delta_{13}^5}{\sin \phi_{123} \sin \phi_{124}} \rho_{12}^2 \mu_1 + [\sin \delta_{13}^5 (\rho_{12} - \cos \phi_{123} \rho_{23}) S_{15}^{24} + \frac{\cot \phi_4 \sin \tau_{15}}{\sin \phi_{123}} \\ [\sin \phi_{324} \cos \delta_{13}^5 (\rho_{12} - \cos \phi_{123} \rho_{23}) + \sin \phi_{124} (\rho_{23} - \cos \phi_{123} \rho_{12})] \rho_{24}] \mu_2 \quad (73)$$

$$G_{\phi\tau}^2(1) = [(\cot \phi_{124} \sin \delta_{34}^5 + \cot \phi_1 \sin \tau_{35}) \rho_{12} - \frac{\sin \tau_{35}}{\sin \phi_1} \rho_{15}] \rho_{12} \mu_1 \\ + [(\cot \phi_{124} \sin \delta_{34}^5 + \cot \phi_1 \sin \tau_{35}) \rho_{12} - \frac{\sin \delta_{34}^5}{\sin \phi_{124}} \rho_{24}] (\rho_{12} - \cos \phi_{123} \rho_{23}) \mu_2 \quad (74)$$

$$G_{\phi\tau}^2(0) = \rho_{12} [(\sin \tau_{34} S_{25}^{14} + \cos \phi_1 \cot \phi_4 \sin \tau_{25} \cos \tau_{34} \rho_{14}) \mu_1 + \frac{\sin \tau_{34}}{\sin \phi_1} (\rho_{12} - \cos \phi_2 \rho_{23}) \mu_2] \quad (75)$$

$$G_{\phi\tau}^1(3) = (\sin \tau_{25} \cos \tau_{34} \cos \phi_1 - \cos \tau_{25} \sin \tau_{34}) \frac{\rho_{12} \rho_{14}}{\sin \phi_4} \mu_1 \quad (76)$$

$$G_{\phi\tau}^1(2) = [(\sin \phi_{214} \cos \phi_{216} \sin \tau_{34} - \cos \phi_{214} \sin \phi_{216} \sin \tau_{36}) S_{65}^{14} \\ + \cot \phi_4 [(\sin \phi_{214} \cos \phi_{216} \cos \tau_{34} - \cos \phi_{214} \sin \phi_{216} \cos \tau_{36}) \cos \phi_{214} \\ - \sin^2 \phi_{214} \sin \phi_{416} \sin \tau_{34} \sin \delta_{62}^5] \sin \tau_{56} \rho_{14}] \frac{\rho_{12}}{\sin \phi_{416}} \mu_1 \quad (77)$$

$$G_{\phi\tau}^1(3) = [(\sin \phi_{316} \sin \tau_{46} - \sin \phi_{213} \sin \tau_{24} \cos \phi_{216}) \rho_{12} \\ + (\sin \phi_{213} \sin \tau_{24} - \sin \phi_{316} \sin \phi_{316} \sin \tau_{46} \cos \phi_{216}) \rho_{16}] \frac{\rho_{13}}{\sin \phi_3 \sin \phi_{216}} \mu_1 \quad (78)$$

$$G_{\phi\tau}^1(2) = [(\sin \phi_{213} \sin \delta_{62}^4 (\rho_{15} - \cos \phi_{215} \rho_{12}) + \sin \phi_{513} \sin \delta_{65}^4 (\rho_{12} - \cos \phi_{215} \rho_{15})) S_{64}^{13} \\ + \cot \phi_3 \sin \tau_{46} [\sin \phi_{213} \cos \delta_{62}^4 (\rho_{15} - \cos \phi_{215} \rho_{12}) \\ + \sin \phi_{513} \cos \delta_{65}^4 (\rho_{12} - \cos \phi_{215} \rho_{15})] \rho_{13}] \frac{\mu_1}{\sin \phi_{215}} \quad (79)$$

Die letzte Kombination von internen Koordinaten wird durch zwei Diederwinkel dargestellt. Insgesamt gibt es zehn verschiedene Möglichkeiten diese zu kombinieren.

$$G_{\tau\tau}^4(0) = \left(\frac{\rho_{12}}{\sin\phi_2}\right)^2 \mu_1 + \left(\frac{\rho_{34}}{\sin\phi_3}\right)^2 \mu_4 + [(S_{14}^{23})^2 + \cot^2\phi_3 \sin^2\tau\rho_{23}^2]\mu_2 + [(S_{41}^{32})^2 + \cot^2\phi_2 \sin^2\tau\rho_{23}^2]\mu_3 \quad (80)$$

$$G_{\tau\tau}^3(1) = \left(\frac{\rho_{12}}{\sin\phi_2}\right)^2 \mu_1 + (S_{14}^{23}S_{15}^{23} + \cot\phi_{234} \cot\phi_{235} \sin\tau_{14} \sin\tau_{15}\rho_{23}^2) \mu_2 + [\cos\delta_{54}^1 (S_{41}^{32}S_{51}^{32} + \cot^2\phi_2 \sin\tau_{14} \sin\tau_{15}\rho_{23}^2) + \cos\phi_2 \sin\delta_{54}^1 (\sin\tau_{14}S_{51}^{32} - \sin\tau_{15}S_{41}^{32}) \rho_{23}]\mu_3 \quad (81)$$

$$G_{\tau\tau}^3(0) = \left[(\cot\phi_2 \cot\phi_1 \cos\tau_{35}) \rho_{12} - \frac{\cos\tau_{35}}{\sin\phi_1} \rho_{15} \right] \frac{\rho_{12}}{\sin\phi_2} \mu_1 + \left[(\cot\phi_2 \cot\phi_3 \cos\tau_{14}) \rho_{32} - \frac{\cos\tau_{14}}{\sin\phi_3} \rho_{34} \right] \frac{\rho_{32}}{\sin\phi_2} \mu_3 - [S_{14}^{23}S_{35}^{21} + \cot\phi_1 \cot\phi_3 \cos\phi_2 \sin\tau_{14} \sin\tau_{35}\rho_{12}\rho_{32}] \mu_2 \quad (82)$$

$$G_{\tau\tau}^2(2) = \frac{\psi_{315}^2}{\sin\phi_{123} \sin\phi_{125}} \left\{ \frac{\rho_{12}^2}{\sin\phi_{123} \sin\phi_{125}} \mu_1 + \left[S_{14}^{23}S_{16}^{25} + \sin\phi_{325} [\cot\phi_{123} \cot\phi_3 \sin\tau_{14} \sin\delta_{13}^6 S_{16}^{25} \rho_{23} + \cot\phi_{125} \cot\phi_5 \sin\tau_{16} \sin\delta_{15}^4 S_{14}^{23} \rho_{25}] + \cot\phi_3 \cot\phi_5 \sin\tau_{14} \sin\tau_{16} \right. \right. \\ \left. \left. \times \frac{1 - \cos^2\phi_{123} - \cos^2\phi_{125} + \cos\phi_{325} + \cos\phi_{123} \cos\phi_{125}}{\psi_{315}^2} \rho_{23}\rho_{25} \right] \mu_2 \right\} \quad (83)$$

$$G_{\tau\tau}^2(1) = \left[(\cot\phi_1 \cos\tau_{36} + \cot\phi_{125} \cos\delta_{53}^6) \rho_{12} - \frac{\cos\tau_{36}}{\sin\phi_1} \rho_{16} \right] \frac{\rho_{12}}{\sin\phi_{123}} \mu_1 - (\cos\delta_{53}^6 S_{14}^{23} S_{56}^{21} + \cot\phi_3 \cos\phi_{123} \sin\tau_{14} \sin\delta_{53}^6 S_{56}^{21} \rho_{23} - \cot\phi_1 \sin\tau_{56} \sin\delta_{53}^6 S_{14}^{23} \rho_{12} + \cot\phi_1 \cot\phi_3 \cos\phi_{123} \sin\tau_{14} \sin\tau_{56} \cos\delta_{53}^6 \rho_{12}\rho_{23}) \mu_2 \quad (84)$$

$$G_{\tau\tau}^2(0) = \rho_{12} \left[(\cos\tau_{35} S_{26}^{15} - \cot\phi_5 \cos\phi_1 \sin\tau_{35} \sin\tau_{26}\rho_{15}) \frac{\mu_1}{\sin\phi_2} + (\cos\tau_{35} S_{14}^{23} - \cot\phi_3 \cos\phi_2 \sin\tau_{35} \sin\tau_{14}\rho_{23}) \frac{\mu_2}{\sin\phi_1} \right] \quad (85)$$

$$G_{\tau\tau}^2(1) = [\cos\delta_{65}^3 (S_{53}^{12} S_{64}^{12} + \cot\phi_{123} \cot\phi_{124} \sin\tau_{35} \sin\tau_{46}\rho_{12}^2) + \sin\delta_{65}^3 (\cot\phi_{123} \sin\tau_{35} S_{64}^{12} - \cot\phi_{124} \sin\tau_{46} S_{53}^{12}) \rho_{12}] \mu_1 + [\cos\delta_{43}^5 (S_{35}^{21} S_{46}^{21} + \cot\phi_{215} \cot\phi_{216} \sin\tau_{35} \sin\tau_{46}\rho_{12}^2) + \sin\delta_{43}^5 (\cot\phi_{215} \sin\tau_{35} S_{46}^{21} - \cot\phi_{216} \sin\tau_{46} S_{35}^{21}) \rho_{12}] \mu_2 \quad (86)$$

$$G_{\tau\tau}^1(3) = (\sin\tau_{35} \sin\tau_{26} \cos\phi_1 - \cos\tau_{35} \cos\tau_{26}) \frac{\rho_{12}}{\sin\phi_2} \frac{\rho_{15}}{\sin\phi_5} \mu_1 \quad (87)$$

$$G_{\tau\tau}^1(2) = \left[(\cos\tau_{35} \cos\delta_{72}^6 - \sin\tau_{35} \sin\delta_{72}^6 \cos\phi_{215}) \frac{\rho_{17}}{\sin\phi_{517}} - [\cot\phi_{517} (\cos\tau_{35} \cos\delta_{72}^6 - \sin\tau_{35} \sin\delta_{72}^6 \cos\phi_{215}) + \cot\phi_5 (\cos\tau_{35} \cos\tau_{26} + \sin\tau_{35} \sin\tau_{26} \cos\phi_{215})] \rho_{15} \right] \frac{\rho_{12}}{\sin\phi_2} \mu_1 \quad (88)$$

$$G_{\tau\tau}^1(2) = \left\{ \frac{\cos\phi_{214} \cos\phi_{617} - \cos\phi_{217} \cos\phi_{416}}{\sin\phi_{216} \sin\phi_{417}} S_{63}^{12} S_{75}^{14} - \frac{\cot\phi_2 \sin\tau_{36}}{\sin\phi_{216}} (\sin\phi_{416} \sin\delta_{67}^5 - \cos\phi_{216} \sin\phi_{214} \sin\delta_{27}^5) S_{75}^{14} \rho_{12} - \frac{\cot\phi_4 \sin\tau_{57}}{\sin\phi_{417}} (\sin\phi_{217} \sin\delta_{76}^3 - \cos\phi_{417} \sin\phi_{214} \sin\delta_{46}^3) S_{63}^{12} \rho_{14} + \cot\phi_2 \cot\phi_4 \sin\tau_{36} \sin\tau_{57} \left[\frac{\cos\phi_{214} (\cos\phi_{214} \cos\phi_{617} - \cos\phi_{416} \cos\phi_{217})}{\sin\phi_{216} \sin\phi_{417}} - \sin^2\phi_{214} \sin\delta_{27}^5 \sin\delta_{46}^3 \right] \rho_{12}\rho_{14} \right\} \mu_1 \quad (89)$$

7.4 Geometrien der untersuchten Moleküle

7.4.1 Geometrien von Imidazol

Optimierte Geometrie von Imidazol im elektronischen Grundzustand S_0 im xyz-Format. Die Geometrieoptimierung erfolgte unter Verwendung des SNSD-Basissatzes, dem B3-LYP-Funktional und mit der Simulation der Lösemittleffekte von Wasser durch das PCM-Modell.

9			
C	-3.112881	1.089379	0.000000
C	-3.624045	-0.186121	0.000000
N	-2.524522	-1.016298	-0.000000
N	-1.731064	1.054319	-0.000000
C	-1.413505	-0.229408	0.000000
H	-3.656918	2.023980	0.000000
H	-4.632973	-0.569622	0.000000
H	-0.412854	-0.639850	0.000000
H	-2.537908	-2.027549	-0.000000

Optimierte Geometrie von Imidazol im zweiten angeregten Singulett-Zustand mit starker Auslenkung (SD) im xyz-Format. Die Geometrieoptimierung erfolgte unter Verwendung des SNSD-Basissatzes, dem B3-LYP-Funktional und mit der Simulation der Lösemittleffekte von Wasser durch das PCM-Modell.

9			
C	-3.040334	1.130587	0.116396
C	-3.519831	-0.111838	-0.370944
N	-2.508767	-1.054210	-0.094921
N	-1.752016	1.033053	0.497430
C	-1.364788	-0.189471	-0.032701
H	-3.628932	2.032852	0.243931
H	-4.473227	-0.387837	-0.803246
H	-0.606236	-0.244308	-0.828616
H	-2.449418	-1.887079	-0.673766

Optimierte Geometrie von Imidazol im zweiten angeregten Singulett-Zustand mit schwacher Auslenkung (WD) im xyz-Format. Die Geometrieoptimierung erfolgte unter Verwendung des SNSD-Basissatzes, dem B3-LYP-Funktional und mit der Simulation der Lösemittleffekte von Wasser durch das PCM-Modell.

9			
C	-3.066524	1.098853	-0.026210
C	-3.587329	-0.241352	0.160301
N	-2.530834	-1.127571	0.005730
N	-1.742323	1.084491	-0.152205
C	-1.416830	-0.247536	0.083773
H	-3.664220	1.999913	-0.112394
H	-4.618001	-0.569968	0.214989
H	-0.414528	-0.605340	0.285786
H	-2.606089	-1.892675	-0.708028

7.4.2 Geometrien von EPIC

Geometrie von EPIC im elektronischen Grundzustand S_0 im xyz-Format optimiert im Vakuum unter Verwendung des SNSD-Basissatzes und dem B3-LYP-Funktional.

25			
C	-4.928778	-1.907383	-0.663580
C	-4.165167	-1.083693	-1.716229
C	-3.275885	-0.160649	-0.823860
H	-4.881505	-0.532634	-2.335122
H	-3.583115	-1.727797	-2.381159
C	-2.316833	-1.144436	-0.147691
C	-3.006724	-1.867884	0.742565
C	-4.451092	-1.381933	0.707854
C	-3.630145	0.944549	1.528093
C	-4.263709	0.139002	0.383732
H	-5.099076	-1.663893	1.539112
C	-2.641759	1.021596	-1.539821
H	-4.307989	0.973664	2.389114
H	-3.460830	1.981670	1.215618
H	-2.676342	0.531398	1.861606
C	-5.576151	0.840882	-0.006398
H	-6.164659	0.305441	-0.755769
H	-5.378336	1.848368	-0.390539
H	-6.212343	0.951455	0.879318
O	-5.737406	-2.782482	-0.868754
H	-1.276912	-1.273575	-0.432283
H	-2.659699	-2.714157	1.324490
H	-1.992740	0.680586	-2.355227
H	-2.028101	1.621247	-0.858310
H	-3.401224	1.678559	-1.978823

Geometrie von EPIC im elektronisch angeregten Zustand S_1 im xyz-Format optimiert im Vakuum unter Verwendung des SNSD-Basissatzes und dem B3-LYP-Funktional.

25

C	-5.056933	-1.843118	-0.695853
C	-4.201734	-1.069170	-1.724070
C	-3.291663	-0.153164	-0.799539
H	-4.813973	-0.469416	-2.407380
H	-3.607775	-1.773190	-2.321801
C	-2.351878	-1.141997	-0.154085
C	-3.063816	-1.868888	0.740144
C	-4.464515	-1.355236	0.731441
C	-3.619870	0.943569	1.544469
C	-4.275938	0.160736	0.390198
H	-5.127686	-1.638728	1.549754
C	-2.663459	1.014600	-1.550471
H	-4.282035	0.957281	2.417815
H	-3.458250	1.986153	1.246224
H	-2.661967	0.519566	1.851426
C	-5.566602	0.897411	0.006502
H	-6.147849	0.377751	-0.756975
H	-5.337943	1.908440	-0.351318
H	-6.208692	1.004612	0.888908
O	-5.361021	-3.062137	-0.855570
H	-1.326141	-1.308590	-0.466948
H	-2.731012	-2.752030	1.274380
H	-1.999038	0.656014	-2.345043
H	-2.069150	1.642078	-0.877037
H	-3.427581	1.645353	-2.017235

7.4.3 Geometrien von 4,4'-CB

Geometrie von 4,4'-CB im elektronischen Grundzustand S_0 im xyz-Format optimiert im Vakuum unter Verwendung des SNSD-Basissatzes und dem B3-LYP-Funktional.

38			
C	-6.945097	-3.048971	-0.580530
C	-5.554259	-2.435545	-0.771488
H	-6.942562	-4.119661	-0.818676
H	-7.687745	-2.566968	-1.225978
H	-7.286691	-2.942549	0.456334
C	-4.482582	-3.081878	0.114531
H	-5.596594	-1.357952	-0.559754
H	-5.255055	-2.526211	-1.825088
C	-3.088550	-2.473198	-0.071557
H	-4.440237	-4.160718	-0.096829
H	-4.781799	-2.991429	1.169358
C	-2.017668	-3.128966	0.823249
H	-3.123887	-1.396035	0.142432
H	-2.782475	-2.564802	-1.122859
C	-0.643080	-2.529507	0.640316
H	-1.979672	-4.204357	0.605998
H	-2.321622	-3.032613	1.873711
C	-0.223624	-1.430982	1.400950
C	1.028363	-0.852499	1.208653
C	1.917789	-1.355884	0.246489
C	1.500598	-2.460385	-0.512477
C	0.245653	-3.031831	-0.318265
C	3.252493	-0.745772	0.043147
C	3.434313	0.645330	0.130952
C	4.682933	1.224270	-0.058225
C	5.795198	0.418202	-0.345455
C	5.630514	-0.972405	-0.437458
C	4.376834	-1.538955	-0.244194
C	7.085006	1.008605	-0.542533
N	8.131545	1.487606	-0.702470
H	-0.882587	-1.028039	2.166990
H	1.330268	-0.018748	1.836444
H	2.155175	-2.864460	-1.279724
H	-0.049604	-3.883908	-0.926732
H	2.579795	1.285697	0.326860
H	4.802924	2.301169	0.005141
H	6.489164	-1.601331	-0.650289
H	4.272317	-2.618437	-0.293351

Geometrie von 4,4'-CB im elektronisch angeregten Zustand S_1 im xyz-Format optimiert im Vakuum unter Verwendung des SNSD-Basissatzes und dem B3-LYP-Funktional.

38

C	-6.900930	-3.166595	-0.700199
C	-5.498947	-2.588948	-0.921307
H	-6.890239	-4.262377	-0.744206
H	-7.603541	-2.810172	-1.461475
H	-7.298672	-2.878849	0.280511
C	-4.482584	-3.063736	0.124912
H	-5.547726	-1.491316	-0.906520
H	-5.142354	-2.864434	-1.923475
C	-3.079081	-2.487733	-0.093337
H	-4.432192	-4.162301	0.110511
H	-4.837973	-2.787801	1.128482
C	-2.060435	-2.976870	0.973373
H	-3.117402	-1.390661	-0.071908
H	-2.711435	-2.765462	-1.089931
C	-0.687746	-2.419113	0.768129
H	-2.025627	-4.074055	0.941374
H	-2.434388	-2.691044	1.965646
C	-0.297823	-1.187434	1.350564
C	0.948959	-0.644471	1.137764
C	1.928190	-1.300874	0.302522
C	1.516517	-2.560098	-0.273999
C	0.263621	-3.082538	-0.046063
C	3.222586	-0.740748	0.063190
C	3.627540	0.517091	0.645074
C	4.871422	1.053865	0.419208
C	5.815966	0.376728	-0.409360
C	5.441302	-0.868111	-0.998535
C	4.196914	-1.403224	-0.771478
C	7.095414	0.927910	-0.642296
N	8.155390	1.384821	-0.835523
H	-1.003975	-0.660891	1.988702
H	1.193633	0.296540	1.614992
H	2.204538	-3.115572	-0.899414
H	-0.004364	-4.034967	-0.497926
H	2.943362	1.066960	1.280474
H	5.147877	2.001430	0.870232
H	6.153161	-1.389001	-1.630723
H	3.956535	-2.350067	-1.240361

7.5 Orbitale und Differenzdichten der untersuchten Moleküle

Auf den nachfolgenden Seiten werden alle Molekülorbitale, sowie die erzeugten Differenzdichten daraus zusammengefasst. Die Orbitale sind entsprechend ihrer Energie aufsteigend sortiert und gekennzeichnet. Die Differenzdichten gelten immer nur an den ausgewiesenen Zuständen für die davor gezeigten Orbitale.

7.5.1 Orbitale und Differenzdichten von Imidazol im S_0

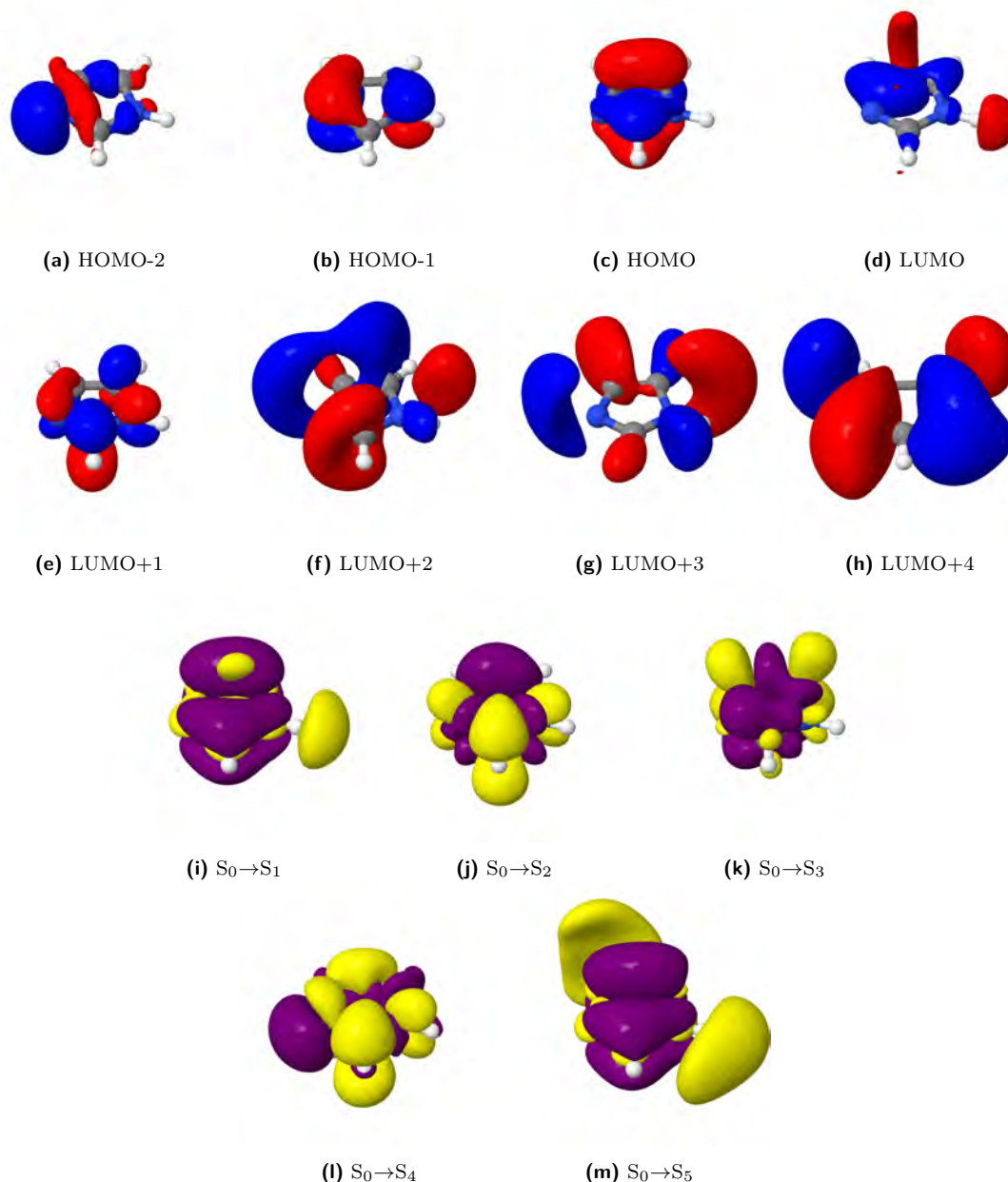


Abbildung 48: Orbitale und Differenzdichten von Imidazol an der Grundzustandsgeometrie für die fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände und die beteiligten Orbitale.

7.5.2 Orbitale und Differenzdichten von Imidazol im S_2 SD

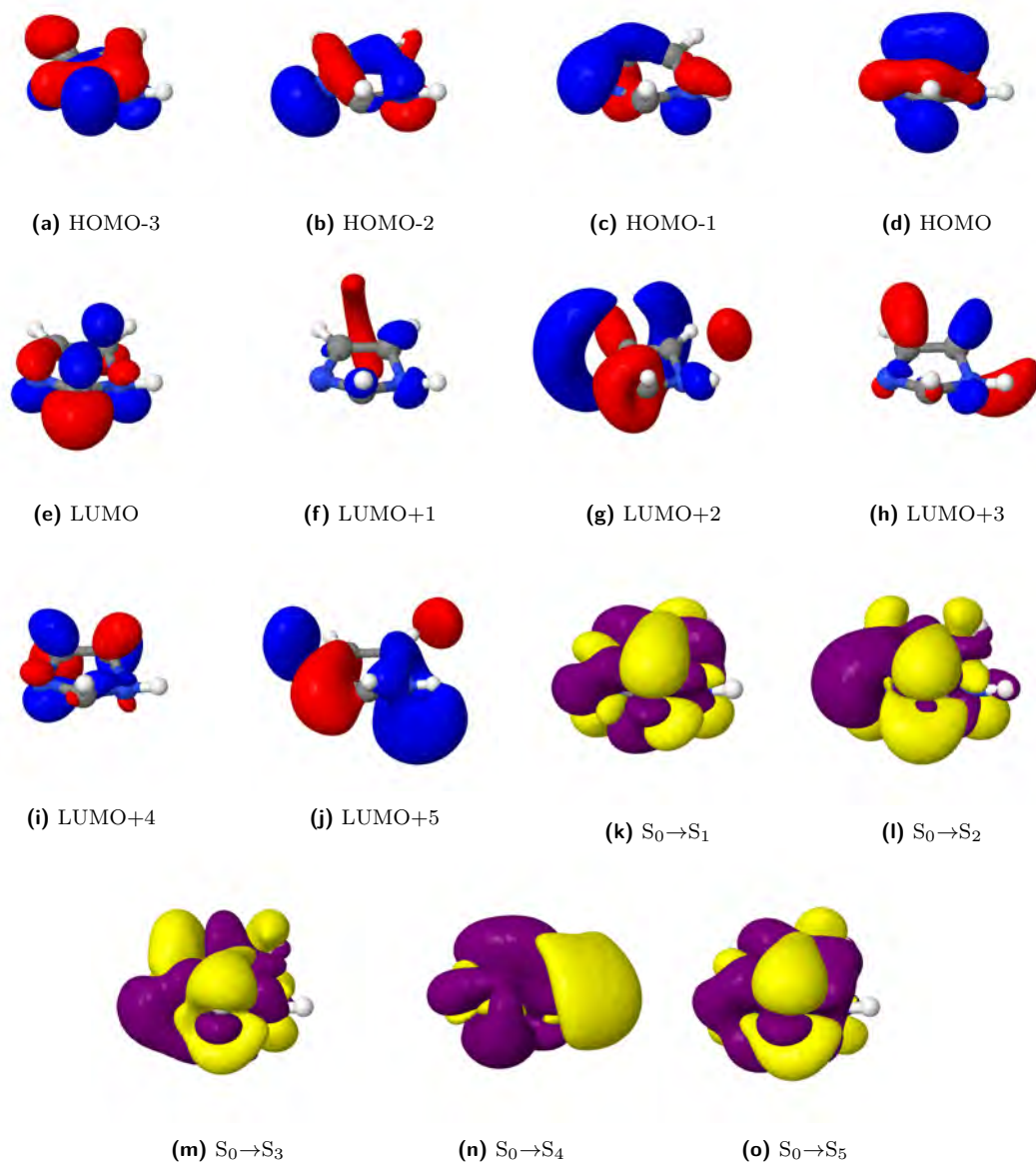


Abbildung 49: Orbitale und Differenzdichten von Imidazol an der S_2 -Geometrie mit einer starken Auslenkung für die fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände und die beteiligten Orbitale.

7.5.3 Orbitale und Differenzdichten von Imidazol im S_2 WD

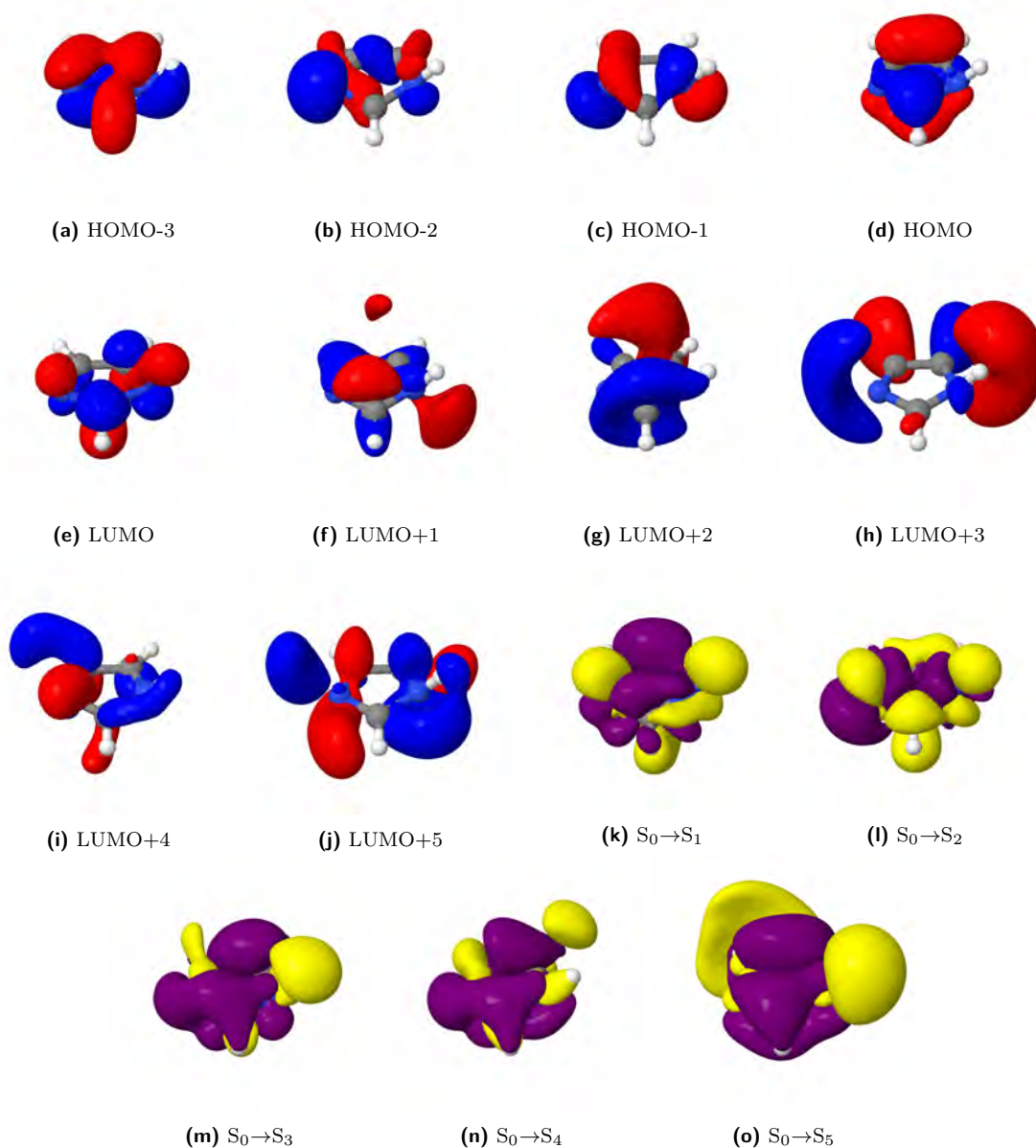


Abbildung 50: Orbitale und Differenzdichten von Imidazol an der S_2 -Geometrie mit einer schwachen Auslenkung für die fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände und die beteiligten Orbitale.

7.5.4 Orbitale und Differenzdichten von EPIC im S_0

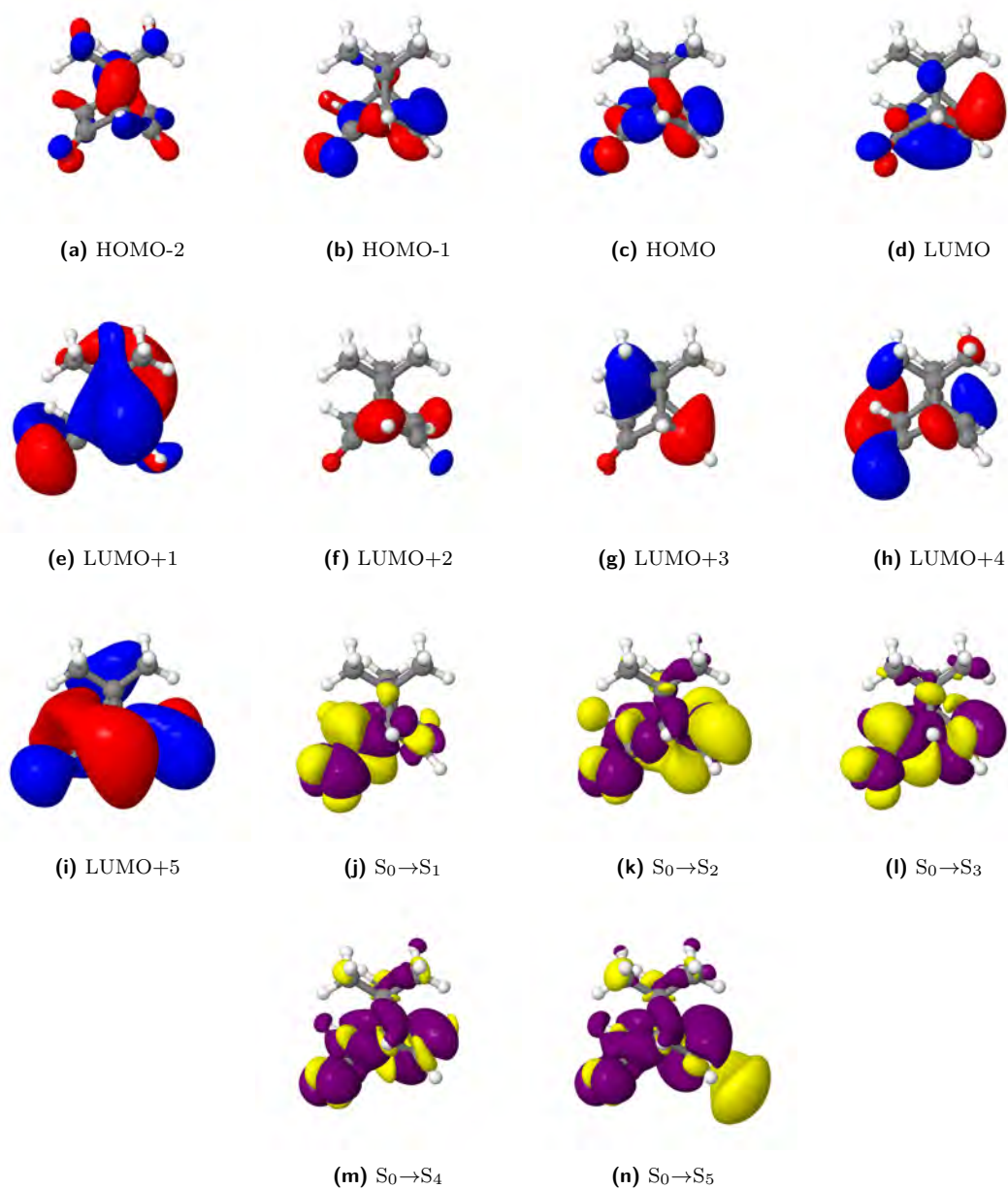


Abbildung 51: Orbitale und Differenzdichten von EPIC an der S_0 -Geometrie für die fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände und die beteiligten Orbitale.

7.5.5 Orbitale und Differenzdichten von EPIC im S_1

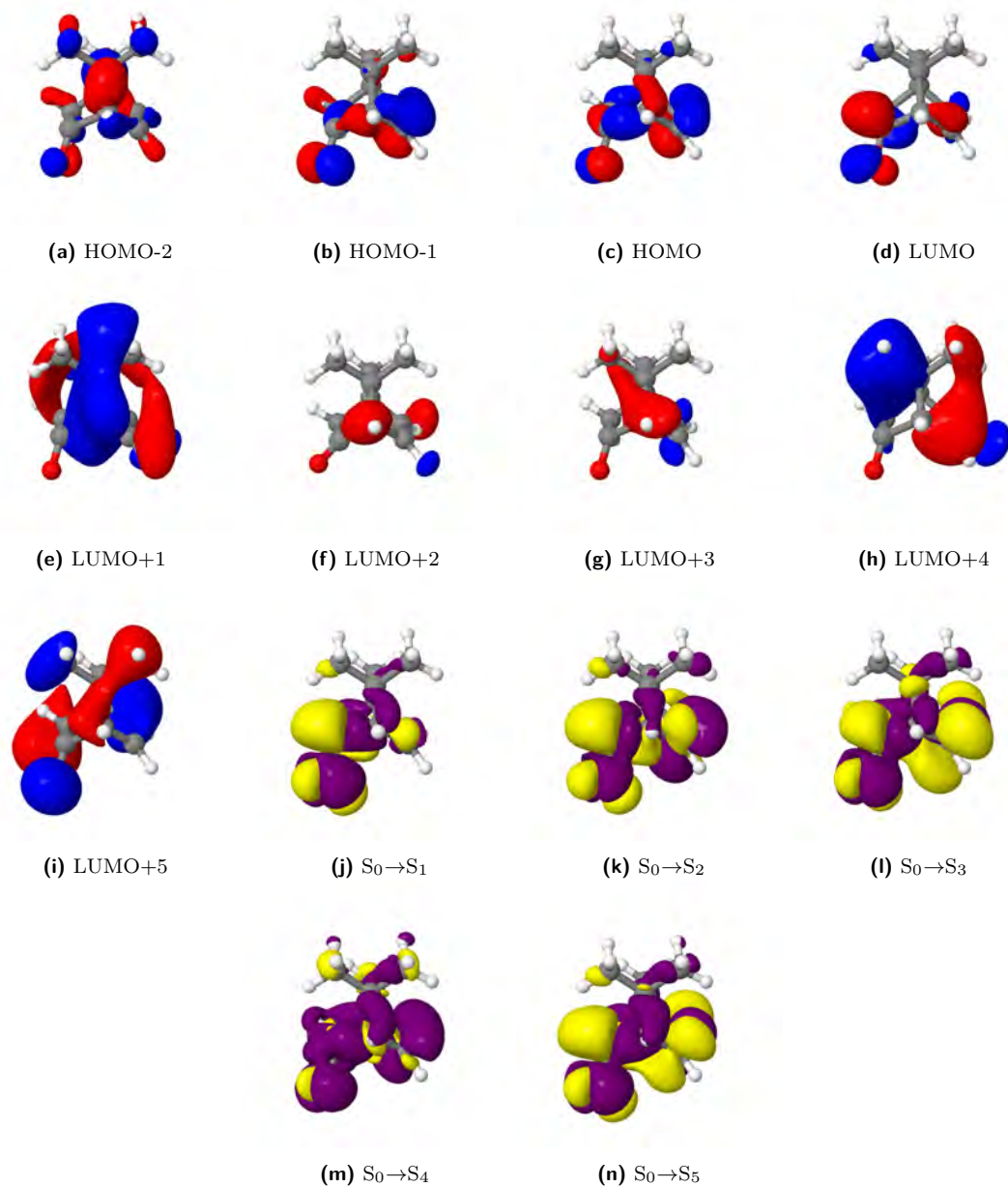


Abbildung 52: Orbitale und Differenzdichten von EPIC an der S_1 -Geometrie für die fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände und die beteiligten Orbitale.

7.5.6 Orbitale und Differenzdichten von 4,4'-CB im S_0

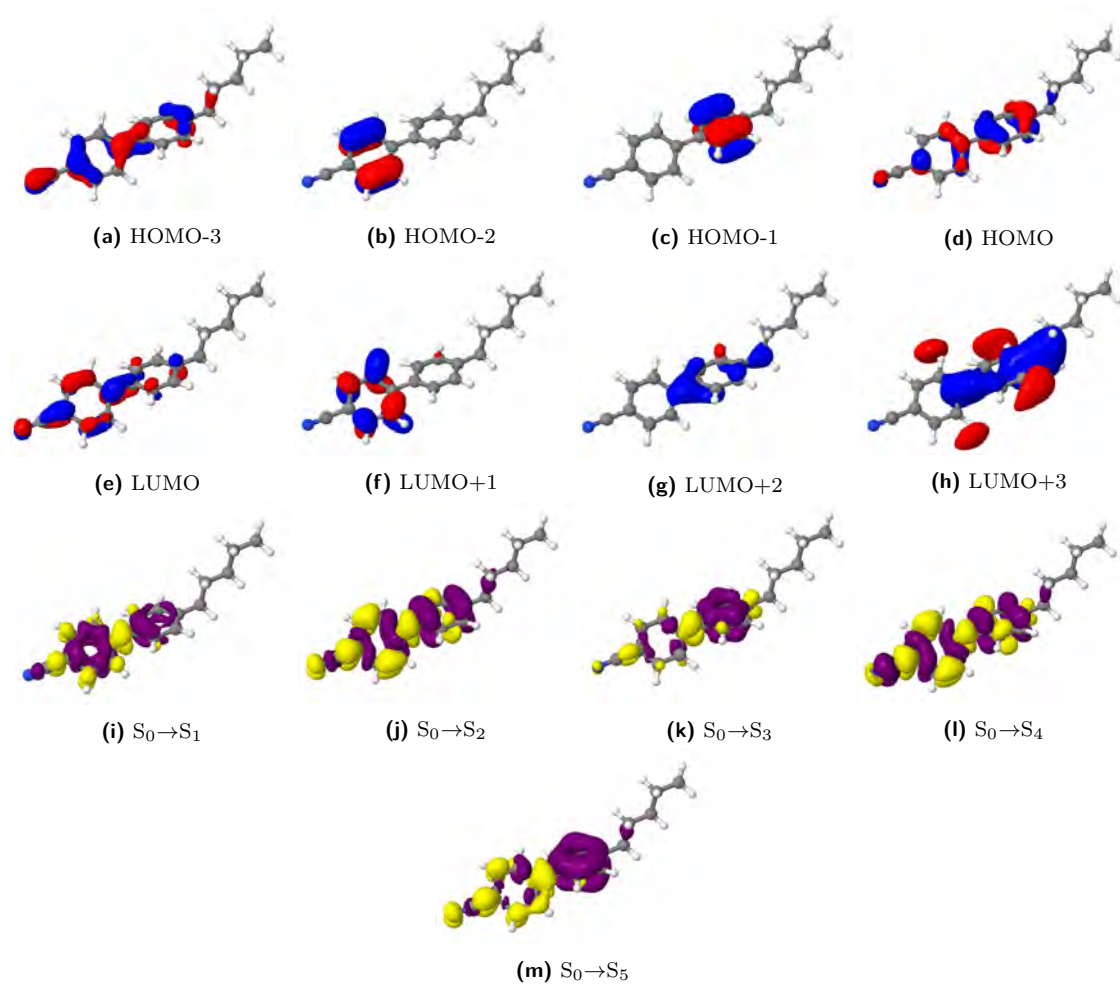


Abbildung 53: Orbitale und Differenzdichten von 4,4'-CB an der S_0 -Geometrie für die fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände und die beteiligten Orbitale.

7.5.7 Orbitale und Differenzdichten von 4,4'-CB im S_1

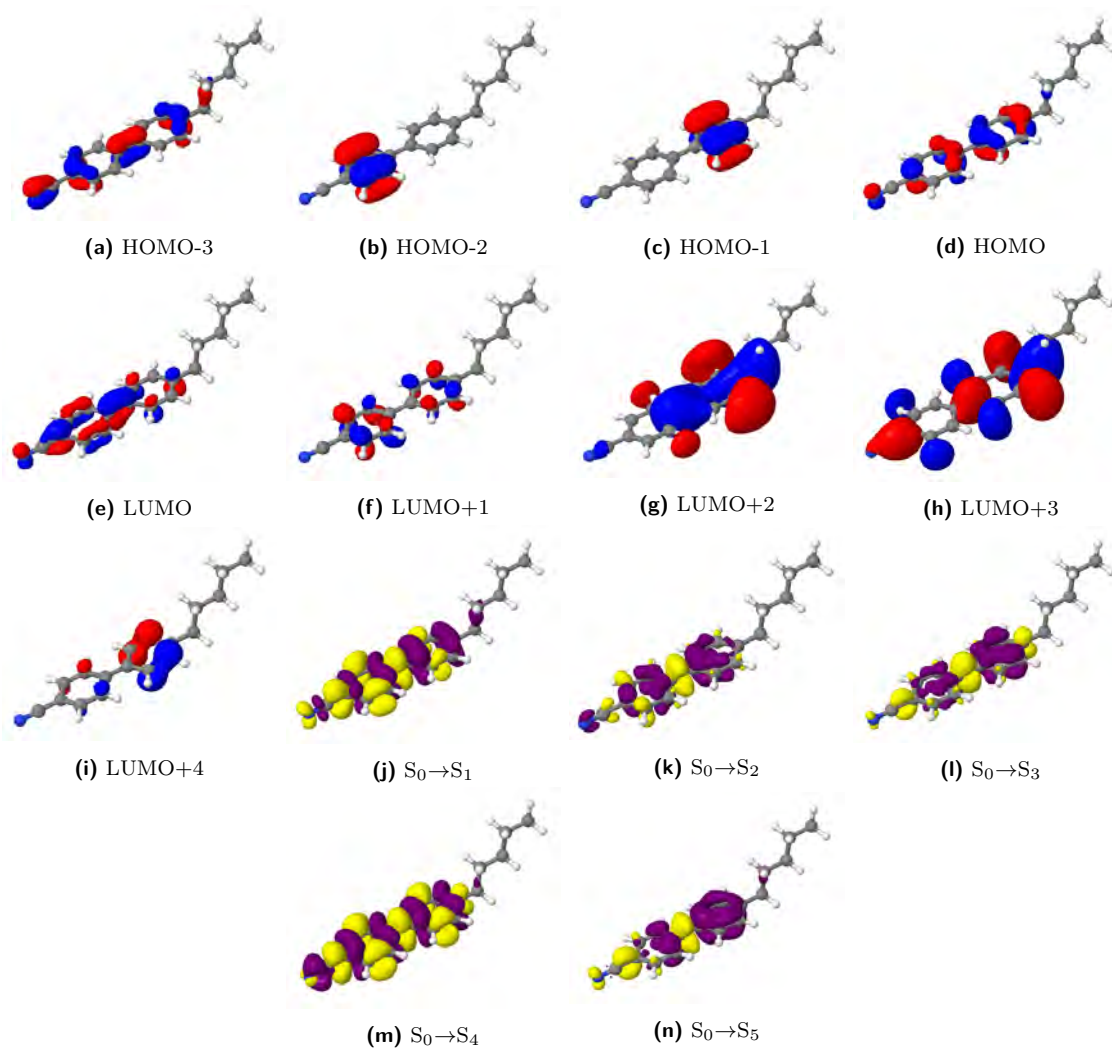


Abbildung 54: Orbitale und Differenzdichten von 4,4'-CB an der S_1 -Geometrie für die fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände und die beteiligten Orbitale.